ÉVOLUTION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES AU COURS DE LA MATURATION DU RAISIN

I - EXPÉRIMENTATION 1969

P. RIBÉREAU-GAYON *
Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux.

L'évolution du taux des composés phénoliques des pellicules et des pépins a été suivie, de la véraison à la maturité, pour les cépages Merlot et Cabernet-Sauvignon, dans deux vignobles de caractéristiques différentes.

Sur chaque prélèvement on a étudié les conditions de l'extraction des composés phénoliques par un solvant hydroalcoolique, à froid et à chaud ; également on a déterminé un indice de phénols totaux, dosé les anthocyanes et les tanins, enfin donné une estimation du degré de polymérisation des tanins condensés.

Les résultats de ce travail montrent qu'il n'y a pas de parallélisme entre l'évolution des anthocyanes et celle des tanins ; à la véraison le taux de ces derniers est déjà appréciable. A la maturité, les pellicules de 200 baies contiennent 0,3 g d'anthocyanes et 0,8 à 1 g de tanin ; dans les pépins, le taux de tanin est de l'ordre de 0,75 g pour 200 baies. Enfin les pellicules et les pépins renferment des tanins dont la structure chimique est différente.

INTRODUCTION

D'importantes recherches sur la maturation du raisin ont été conduites à Bordeaux depuis une trentaine d'années (PEYNAUD 1946, RIBÉREAU-GAYON et PEYNAUD 1960) ; elles se sont développées dans toutes les régions viticoles car, en plus de leur intérêt théorique pour la compréhension des phénomènes dont le raisin est le siège, elles présentent un intérêt pratique évident, en particulier pour fixer la date des vendanges et prévoir la conduite de la vinification.

Ces recherches ont porté sur l'évolution des taux des principaux constituants du jus (acides organiques, sucres, substances azotées). Mais il est rapidement apparu la nécessité de les développer dans deux voies nouvelles :

* Travail réalisé avec la collaboration technique de Mlle F. SARTORE.

a — Etude biochimique des mécanismes de formation et de dégradation des constituants chimiques dans les différents organes de la plante et du transfert de ces constituants d'un organe à l'autre. Un travail important a été effectué dans ce sens à Bordeaux par G. RIBÉREAU-GAYON (1966), en mettant en œuvre les techniques les plus modernes, comportant l'emploi des précurseurs marqués par le carbone radioactif.

b — Etude des constituants des parties solides des pellicules et des pépins, éventuellement des rafles, dont il est inutile d'insister sur l'importance au cours de la vinification en rouge. Très peu de travaux ont été effectués dans cette deuxième direction, en dehors d'une première étude, portant exclusivement sur les anthocyanes, faite il y a dix ans par nous-mêmes (P. RIBÉREAU-GAYON, 1959) et reprise par PUISSANT et LÉON (1967) pour les cépages des vignobles de la Loire.

Une telle étude des constituants des parties solides, se heurte à plusieurs difficultés, responsables du retard dans ce domaine. D'abord, la connaissance des constituants des parties solides, intervenant au cours de la vinification parce qu'elles diffusent dans le jus, a été longue à acquérir ; il s'agit essentiellement des composés phénoliques, constituant les matières colorantes et les tanins, également des substances odorantes. Une autre difficulté résulte de la nécessité d'effectuer une extraction, difficilement totale.

Des progrès considérables ont été obtenus au cours des dix dernières années, aussi bien dans le domaine des composés phénoliques des végétaux en général (P. RIBÉREAU-GAYON, 1968) que dans le cas particulier du raisin et du vin (P. RIBÉREAU-GAYON, 1959 et 1964). Il était donc possible d'aborder l'étude de leur évolution au cours de la maturation du raisin, tout au moins en se limitant aux principales substances (anthocyanes et tanins).

En ce qui concerne les possibilités d'extraction, des essais préliminaires nous ont montré la possibilité, avec difficultés sans doute, d'extraire en totalité les anthocyanes des pellicules ; on arrive à décolorer intégralement des pellicules de raisins noirs, en les reprenant à deux reprises pendant 10 heures avec un mélange eau - éthanol - acide acétique (70, 30, 1 ; v/v). Par contre il apparait très difficile, pour ne pas dire impossible, d'extraire en totalité les tanins. Aussi nous avons utilisé un procédé d'extraction rigoureusement défini, qui ne cherche pas une extraction quantitative, mais se rapproche des conditions de la vinification. D'autre part, en utilisant un solvant d'extraction dont la composition physico-chimique est voisine de celle du vin, nous avons pu mettre en œuvre les

méthodes analytiques mises au point pour le vin. Il n'est pas impossible que nous soyons conduits dans l'avenir, à modifier le procédé d'extraction mis en œuvre dans cette première étude ; mais, avant de pouvoir effectuer cette mise au point, il était cependant nécessaire de commencer par rassembler les premières observations sur ce sujet tout à fait nouveau.

L'expérimentation effectuée en 1969 a porté sur les deux principaux cépages rouges du Bordelais, le Merlot et le Cabernet-Sauvignon. Les prélèvements ont été effectués, à partir de la véraison et jusqu'à la maturité, à sept jours d'intervalle environ, dans deux vignobles ; l'un deux, désigné par le symbole P, est un grand cru du Médoc, son sol de graves perméable permet une bonne maturation ; l'autre, désigné par le symbole S C, est situé dans les Premières-Côtes-de-Bordeaux, sur la rive droite de la Garonne, son sol plus argileux, froid et humide, entraine une maturation toujours plus tardive.

Après extraction séparée des composés phénoliques des pellicules et des pépins provenant de chaque prélèvement, nous avons déterminé la couleur par une mesure physique, dosé l'ensemble des composés phénoliques à l'aide d'un indice global, dosé les anthocyanes et les tanins, enfin cherché à préciser la structure des tanins par la détermination d'un indice de condensation ; l'état de maturité est apprécié à l'aide des déterminations classiques (poids de 200 baies, taux de sucre, acidité).

METHODES EXPERIMENTALES

EXTRACTION DES COMPOSES PHENOLIQUES.

Chaque prélèvement comprend 200 baies prises au hasard sur une dizaine de ceps, toujours les mêmes. Les baies sont pesées et écrasées à la main une à une, de façon à récupérer aussi proprement que possible, d'une part les pellicules, d'autre part les pépins. On détermine le taux de sucre et l'acidité du jus.

L'extraction des composés phénoliques des pépins et des pellicules est conduite à l'aide d'une solution de composition suivante :

alcool à 95°	3 litres
solution d'acide tartrique à 100 g par litre	1 litre
NaOH 10 N	20 cm^3
eau distillée	16 litres

Dans l'impossibilité d'effectuer une extraction totale, nous avons choisi cette liqueur d'extraction, dont la composition rappelle celle du vin, pour nous rapprocher autant que possible des conditions de la pratique de la vinification. Cependant, pour avoir une meilleure stabilité des anthocyanes nous avons choisi, par rapport au vin, un degré alcoolique plus élevé (15°) et un pH plus bas (2,45).

Pour chaque échantillon, l'extraction est conduite de façon rigoureusement identique. Les pellicules et les pépins non broyés sont extraits à trois reprises, et à température ordinaire, avec respectivement 450 cm^3 et 150 cm^3 de la solution ; la première extraction dure 5 heures avec agitation, la seconde 15 heures sans agitation, enfin la troisième 24 heures sans agitation également. Après filtration, chacun de ces extraits est complété, soit à 500 cm^3 dans le cas des pellicules, soit à 200 cm^3 dans le cas des pépins. Différents essais ont montré que l'on n'améliore pas sensiblement les conditions d'extraction en augmentant le temps de macération, tout au moins dans le cas des pellicules ; le volume de solvant mis en œuvre a une influence plus grande.

Les résidus (pellicules et pépins) sont ensuite repris deux fois à chaud, et avec les mêmes volumes de solvant ; pour cela on porte au bain-marie à 100° C et laisse refroidir l'ensemble spontanément. Après filtration, on complète à 500 cm^3 et à 200 cm^3 respectivement.

On obtient donc, pour chaque échantillon, 5 solutions d'extraction, d'un volume de 500 cm^3 dans le cas des pellicules et de 200 cm^3 dans le cas des pépins ; elles sont analysées séparément. Les résultats permettent d'étudier la plus ou moins grande facilité d'extraction des différents composés phénoliques ; en additionnant les teneurs de chaque substance dosée dans les différents extraits, on peut également avoir les concentrations totales des corps extraits à froid d'une part, à chaud d'autre part.

DETERMINATION D'UN INDICE DE PHENOLS TOTAUX.

Le plus généralement, cette détermination est effectuée en œnologie à l'aide de l'indice de permanganate. Nous avons discuté récemment les inconvénients de cette détermination et proposé de la remplacer par l'utilisation de la réaction de Folin-Ciocalteu (P. RIBÉREAU-GAYON, 1970).

Dans le cas des extraits de raisin, nous l'avons mise en œuvre avec le mode opératoire suivant : dans une fiole jaugée de 100 cm^3, on mélange 1 cm^3 de la liqueur d'extraction, éventuellement après dilution avec le même solvant, 5 cm^3 de réactif de Folin-Ciocalteu (Merck) et 10 cm^3 d'une solution

de carbonate de sodium à 20 p. 100. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on attend 30 minutes pour avoir une stabilité de la réaction et on effectue une mesure colorimétrique à 700 nm sous 1 cm d'épaisseur.

Le résultat est exprimé par un indice obtenu, dans le cas des extraits de pellicules en multipliant par 10 la valeur de la densité optique, après intervention éventuelle du coefficient de dilution ; pour les extraits de pépins on multiplie par 4 afin de tenir compte du volume de solvant d'extraction différent (200 cm^3 au lieu de 500 cm^3).

DOSAGE DES ANTHOCYANES.

Nous avons utilisé la méthode de RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET (1965) utilisant la décoloration des anthocyanes par l'anhydride sulfureux ; étant donné la similitude des compositions physico-chimiques du vin et des solutions d'extraction des pellicules, on peut utiliser la courbe étalon établie pour l'application de ce dosage au vin. On obtient des résultats exprimés en milligrammes par litre ; en divisant par deux on a la quantité totale d'anthocyanes dans une solution d'extraction (500 cm^3) et en additionnant les résultats pour les trois solutions d'extraction à froid d'une part, pour les deux solutions d'extraction à chaud d'autre part, on obtient séparément, exprimées en milligrammes, les anthocyanes de 200 baies extraites à froid et à chaud.

DOSAGE DES TANINS.

Les tanins du raisin sont des tanins condensés formés à partir de leucoanthocyanes ; leur dosage repose sur la réaction de transformation des leucoanthocyanes en anthocyanes, elles-mêmes dosées par colorimétrie.

Cas des extraits de pellicules : On utilise le mode opératoire décrit pour l'application au vin (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966), cependant les solutions d'extraction doivent être diluées cinq fois au lieu de 50. Comme dans le cas du dosage des anthocyanes, on utilise la courbe étalon établie pour le dosage dans le vin, en tenant compte des différences de dilution ; on obtient les résultats exprimés en milligrammes de tanin dans les pellicules de 200 baies, extrait à froid d'une part, à chaud d'autre part.

Cas des extraits de pépins : Probablement en raison d'une structure différente des tanins des pépins, le milieu dans lequel s'effectue la réaction ne doit pas être trop acide pour avoir un développement d'une coloration

rouge franche. Aussi on opère de la façon suivante : 8 cm^3 de la solution d'extraction, éventuellement diluée de 5 à 10 fois, sont mélangés avec 2 cm^3 d'eau et 2 cm^3 d'HCl concentré, on porte au bain-marie bouillant pendant 30 minutes, on refroidit dans un courant d'eau froide à l'obscurité ; on ajoute 1 cm^3 d'alcool absolu ; on mesure la densité optique sous 1 cm d'épaisseur, à 550 nm, par rapport à un milieu préparé exactement dans les mêmes conditions mais non chauffé.

Une courbe étalon est préparée dans les mêmes conditions, à partir d'un produit extrait de l'écorce de pin maritime au laboratoire du Prof. J. MASQUELIER (Faculté de Pharmacie, Bordeaux) ; c'est une droite entre 0 et 400 mg par litre. Cette courbe donne une densité optique de 0,115 pour une concentration de 50 mg par litre ; elle est donc très voisine de celle utilisée pour le dosage dans les extraits de pellicules, pour laquelle une densité optique de 0,127 correspond à 50 mg par litre de tanin (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966). Dans l'expression des résultats on tiendra compte de la dilution éventuelle.

Comme précédemment, les résultats sont exprimés en milligrammes de tanin, extrait à froid d'une part, à chaud d'autre part, à partir des pépins de 200 baies.

Détermination d'un indice de condensation des tanins (V/LA).

La méthode décrite par SWAIN et HILLIS (1959), appliquée au vin (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966), permet d'obtenir un indice dont la valeur est liée à l'état de polymérisation des tanins condensés. Elle consiste à appliquer à l'échantillon de tanin deux réactions qui sont affectées de façon différente par la condensation. Ces deux réactions sont, d'une part la transformation des leucoanthocyanes en anthocyanes (LA), d'autre part la réaction avec la vanilline (V) ; en première approximation ce rapport diminue quand la condensation augmente. LA correspond à la densité optique obtenue dans la réaction utilisée pour le dosage des tanins; V est la densité optique de la réaction de la vanilline, avec le mode opératoire décrit pour le vin (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1966), en diluant les solutions 5 fois dans le cas des pellicules, 5 à 20 fois dans le cas des pépins. Le rapport des densités optiques (V/LA) doit tenir compte des dilutions éventuellement différentes.

On peut comparer les résultats de V/LA, obtenus avec les pellicules et avec les pépins, bien que les modes opératoires, pour la détermination de LA soient différents ; en effet, les courbes étalon sont pratiquement identiques.

DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats de cette expérimentation sont rassemblés dans quatre tableaux qui donnent les valeurs globales des corps extraits à froid d'une part, à chaud d'autre part. Par raison de simplification, nous n'avons pas jugé nécessaire de donner les valeurs pour chaque extraction.

REMARQUES GENERALES SUR LES CONDITIONS DE L'EXTRACTION DES COMPOSES PHENOLIQUES.

La différence de comportement des anthocyanes et des tanins au cours de l'extraction à partir des pellicules est très significative et mérite d'être mentionnée. Dans le cas des anthocyanes, 75 p. 100 et même plus des pigments sont extraits à froid ; on peut considérer qu'ils le sont en totalité à l'issue de la double extraction. Pour les tanins par contre le taux d'extraction à froid est de l'ordre de 30 p. 100 et n'atteint qu'exceptionnellement 50 p. 100 ; dans ce cas il y a tout lieu de penser que l'extraction n'est pas totale, même après les deux traitements à chaud. D'autre part, la considération du rapport V/LA indique une nature différente de la structure des tanins extraits à froid et à chaud.

La proportion des tanins totaux extraits à froid est encore plus faible à partir des pépins (5 à 10 p. 100) ; ce résultat est en accord avec les observations de SINGLETON et DRAPER (1964).

D'autres conclusions découlent de la considération des différentes extractions à froid d'une part, à chaud d'autre part, dont les résultats analytiques ne figurent pas dans les tableaux. Au cours du traitement des pellicules à froid, le premier extrait (6 heures avec agitation) contient entre 1,2 et 2,3 fois plus de tanins que les deux suivants réunis (12 heures et 24 heures sans agitation), soit 55 à 70 p. 100 ; le temps de macération a donc une influence assez faible. Enfin il n'y a pas de différence significative entre les cépages et les vignobles.

Dans le cas des pépins par contre, la durée de macération a une influence plus sensible sur la distribution des tanins ; le premier extrait représente une faible proportion (entre 10 et 20 p. 100) de la totalité. des tanins à froid. Dans ce cas également, il n'y a pas de différence significative entre les cépages et les vignobles.

Ces faits présentent une importance certaine du point de vue de la technologie du vin ; les conditions de la macération (durée et température)

TABLEAU I

Evolution des composés phénoliques des pellicules au cours de la maturation des raisins en 1969 (vignoble P)

Dates des prélèvements	Poids de 200 baies (g)	Sucre (g par l)	Acidité (méq par l)	Indices de phénols totaux — Extraction			Antocyanes (g dans 200 baies) — Extraction			Tanins (g dans 200 baies) — Extraction			V/LA (moyenne) — Extraction	
				à froid	à chaud	total	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud
CEPAGE CABERNET														
25. VIII	102	104	320	1,5	3,9	5,4	0,02	0,00	0,02	0,19	0,23	0,42	0,8	1,2
1. IX	138	152	220	3,0	3,6	6,6	0,10	0,01	0,11	0,23	0,47	0,70	0,8	1,5
8. IX	176	162	172	4,2	5,8	10,0	0,22	0,05	0,27	0,40	0,49	0,89	0,1	1,4
15. IX	174	166	130	4,4	6,5	10,9	0,27	0,08	0,35	0,42	0,51	0,93	0,1	1,5
22. IX	178	186	110	4,9	5,7	10,6	0,28	0,09	0,37	0,46	0,49	0,95	0,1	1,5
26. IX	170	176	126	4,6	4,3	8,9	0,25	0,06	0,31	0,36	0,39	0,75	0,2	1,5
CEPAGE MERLOT														
25. VIII	164	108	280	2,1	3,2	5,3	0,05	0,00	0,05	0,22	0,19	0,41	0,9	1,5
1. IX	166	172	210	3,2	3,8	7,0	0,14	0,01	0,15	0,29	0,37	0,66	0,6	1,7
8. IX	242	180	164	5,1	5,3	10,4	0,28	0,06	0,34	0,57	0,55	1,12	0,3	1,3
15. IX	248	180	126	5,0	6,3	11,3	0,30	0,09	0,39	0,58	0,53	1,11	0,2	1,5
22. IX	246	186	120	4,6	5,0	9,6	0,23	0,07	0,30	0,50	0,46	0,96	0,2	1,5

Ces corps sont déjà présents, à une concentration appréciable, dans le raisin au moment de la véraison ; leur teneur augmente ensuite jusqu'aux environs de 1 g dans 200 baies, pour redescendre généralement au moment de la maturité.

Il n'y a pas la même relation avec l'évolution des anthocyanes, dans les deux vignobles considérés ; dans l'un d'eux (SC), au moment de la véraison, la teneur en tanin est deux fois plus grande que dans l'autre (P), bien que ces teneurs soient du même ordre à la maturité.

Le rapport V/LA présente des variations significatives, dont on souhaiterait pouvoir donner une interprétation chimique qui reste impossible, par suite de l'absence de connaissances théoriques suffisantes sur la structure des tanins condensés. Cet indice de polymérisation est supérieur à 1 pour les tanins extraits à chaud et inférieur à 1 pour ceux extraits à froid ; d'autre part, dans le deuxième cas, la valeur baisse considérablement (de 1 à 0,3) au cours de la maturation, traduisant une augmentation de la polymérisation. (Tabl. I et II).

A la maturité, les pellicules de 200 baies, provenant d'environ 250 g de raisin, cèdent, avec le procédé d'extraction utilisé dans ce travail, 1 g de tanin ; nous verrons que la quantité provenant des pépins est légèrement inférieure (0,75 g). Ceci représente environ 9 g de tanin pour 1,3 kg de raisin nécessaire pour préparer 1 litre de vin ; le vin rouge contient environ 2 g par litre de tanin, soit au maximum 25 p. 100 de la teneur totale du raisin (pellicules et pépins). Au cours de la vinification, l'extraction des tanins est très partielle ; on conçoit l'influence prépondérante des conditions de la macération sur la teneur en tanin du vin.

Les proportions d'anthocyanes et de tanins intervenant dans la vinification sont donc du même ordre et correspondent aux valeurs signalées par AUBERT et POUX (1969) à partir de méthodes expérimentales différentes.

EVOLUTION DES TANINS DANS LES PEPINS. (Tabl. III et IV).

Les pépins cèdent difficilement leur tanin. La fraction extraite à froid est très faible ; en outre elle diminue au cours de la maturation ; par contre la fraction extraite à chaud a tendance à augmenter. Finalement les tanins totaux extraits restent assez constants de la véraison à la maturité (0,6 à 0,8 g pour 200 baies).

Par cette difficulté d'extraction, on explique la plus faible participation des pépins, par rapport aux pellicules, dans les tanins du vin (RIBÉREAU-GAYON et MILHÉ, 1970), bien que la richesse de ces organes soit du même ordre.

TABLEAU III

Evolution des composés phénoliques des pépins au cours de la maturation des raisins en 1969 (vignoble P).

Dates des prélèvements	Indices de phénols totaux — Extraction			Tanins (g dans 200 baies) — Extraction			V/LA (moyenne) — Extraction	
	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud
CEPAGE CABERNET								
25. VIII	2,4	9,6	12,0	0,13	0,52	0,65	4,8	4,4
1. IX	1,1	11,0	12,1	0,06	0,65	0,71	5,3	4,9
8. IX	0,8	12,2	13,0	0,05	0,51	0,56	4,2	2,5
15. IX	0,6	12,1	12,7	0,03	0,62	0,65	4,3	5,2
22. IX	1,4	6,0	7,4	0,06	0,59	0,65	4,0	3,5
29. IX	0,6	6,3	6,9	0,03	0,64	0,67	4,3	3,4
CEPAGE MERLOT								
25. VIII	2,7	10,1	12,8	0,10	0,55	0,65	7,2	5,1
1. IX	1,2	11,1	12,3	0,06	0,52	0,58	4,8	6,4
8. IX	0,6	15,0	15,6	0,03	0,56	0,59	4,0	8,1
15. IX	0,6	12,7	13,3	0,02	0,70	0,72	4,7	5,4
22. IX	0,6	8,1	8,7	0,03	0,75	0,78	5,6	4,3

Le rapport V/LA, compris entre 3 et 7, est très supérieur à celui des pellicules, traduisant une structure différente des tanins condensés ; ce rapport diminue au cours de la maturation. La différence dans la nature chimique des tanins des pellicules et des pépins résulte également des conditions de la réaction utilisée pour le dosage ; comme nous l'avons signalé, il a été nécessaire d'adopter, dans le cas des extraits de pépins, un mode opératoire différent pour provoquer la transformation en anthocyanes des leucoanthocyanes, éléments constitutifs essentiels des tanins.

TABLEAU II

Evolution des composés phénoliques des pellicules au cours de la maturation des raisins en 1969 (vignoble SC)

Dates des prélèvements	Poids de 200 baies (g)	Sucre (g par l)	Acidité (méq par l)	Indices de phénols totaux — Extraction			Anthocyanes (g dans 200 baies) — Extraction			Tanins (g dans 200 baies) — Extraction			V/LA (moyenne) — Extraction	
				à froid	à chaud	total	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud
CEPAGE CABERNET														
1. IX	132	89	412	1,7	5,2	6,9	0,02	0,01	0,03	0,20	0,65	0,85	0,9	1,3
8. IX	170	120	288	2,3	6.3	8,6	0,09	0,04	0,13	0,27	0,62	0,89	0,4	1,2
15. IX	202	146	196	3,5	7,3	10,8	0,17	0,07	0,24	0,37	0,67	1,04	0,4	1,3
22. IX	212	156	170	3,9	6,9	10,8	0,21	0,10	0,31	0,37	0,66	1,03	0,2	1,3
26. IX	214	172	153	4,2	5,0	9,2	0,22	0,09	0,31	0,36	0,50	0,86	0,3	1,3
CEPAGE MERLOT														
1. IX	178	89	352	2,5	4,6	7,1	0,01	0,00	0,01	0,29	0,50	0,79	1,2	1,5
8. IX	234	132	250	2,9	5,6	8,5	0,08	0,01	0,09	0,31	0,54	0,85	0,7	1,4
15. IX	250	156	164	3,7	5,5	9,2	0,15	0,03	0,18	0,46	0,49	0,95	0,5	1,3
22. IX	254	186	152	4,7	5,7	10,4	0,20	0,07	0,27	0,55	0,54	1,09	0,5	1,4

vont influer différemment sur la dissolution des tanins des pépins et des pellicules dont la structure, et par conséquent les propriétés, sont différentes (considération du rapport V/LA).

EVOLUTION DES ANTHOCYANES DANS LES PELLICULES. (Tabl. I et II).

Dans les premiers prélèvements, effectués au début de la véraison, les teneurs en anthocyanes sont pratiquement nulles ; elles s'accroissent progressivement et, dans le vignoble P à maturation rapide, elles passent par un maximum, correspondant à un peu moins de 0,4 g d'anthocyanes dans 200 baies, pour diminuer ensuite jusqu'à 0,3 g, au moment de la maturité. Dans le vignoble SC, à maturation lente, la progression est également continue, jusqu'aux environs de 0,3 g dans 200 baies ; dans le cépage Cabernet-Sauvignon, la teneur n'évolue plus entre les deux derniers prélèvements, période au cours de laquelle le cépage Merlot, atteint de pourriture, a du être vendangé.

Finalement, dans les quatre exemples considérés, les teneurs en anthocyanes à la maturité sont très voisines de 0,3 g dans 200 baies, quel que soit leur poids (compris entre 170 et 250 g). Dans une étude précédente (P. RIBÉREAU-GAYON, 1964) et toujours pour le cépage Merlot, nous trouvions 0,15 g dans 200 baies le 23 septembre 1958, année de mauvaise maturation, et 0,44 le 22 septembre 1959, année de bonne maturation. Au point de vue des conditions météorologiques, 1969 se situe entre ces deux années.

La diminution de la teneur en anthocyanes en fin de maturation peut s'expliquer par une combustion respiratoire, pressentie dans nos travaux antérieurs (P. RIBÉREAU-GAYON, 1964).

Les résultats de ces expériences donnent donc 0,3 g d'anthocyanes dans 200 baies, dont le poids est au maximum 250 g ; ceci correspond à 1,5 g dans 1,3 kg de raisin, nécessaire pour produire 1 litre de vin. Or la teneur en anthocyanes des vins jeunes est comprise entre 0,2 et 0,5 g par litre, soit 12 à 35 p. 100 des anthocyanes du raisin. Le rendement est donc particulièrement faible, d'une part parce que l'extraction n'est pas totale au cours de la vinification, d'autre part à cause de l'instabilité de ces pigments qui sont partiellement détruits à pH 3.

EVOLUTION DES TANINS DANS LES PELLICULES. (Tabl. I et II).

Le mode opératoire utilisé dans ce travail ne permet pas d'affirmer que les tanins sont extraits de façon complète, comme le sont les anthocyanes ; la deuxième solution d'extraction à chaud est encore riche en tanins.

Cette différence de structure explique aussi les valeurs d'indice de phénols totaux des pépins plus élevées, par rapport à celles des pellicules, malgré des teneurs en tanin plus faibles et l'absence d'anthocyanes.

TABLEAU IV

Evolution des composés phénoliques des pépins au cours de la maturation du raisin en 1969 (vignoble SC).

Dates des prélèvements	Indices de phénols totaux — Extraction			Tanins (g dans 200 baies) — Extraction			V/LA (moyenne) — Extraction	
	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud	total	à froid	à chaud
CEPAGE CABERNET								
1. IX	1,8	12,6	14,4	0,10	0,67	0,77	5,5	5,0
8. IX	2,1	13,2	15,3	0,13	0,58	0,71	3,8	9,0
15. IX	0,9	11,3	12,2	0,05	0,68	0,73	4,3	4,7
22. IX	0,9	7,9	8,8	0,06	0,74	0,80	4,0	3,9
29. IX	1,1	6,8	7,9	0,07	0,67	0,74	3,1	3,4
CEPAGE MERLOT								
1. IX	1,6	13,6	15,2	0,08	0,61	0,69	6,5	6,2
8. IX	1,6	14,6	16,2	0,08	0,58	0,64	4,3	7,1
15. IX	0,9	12,5	13,4	0,05	0,65	0,70	4,3	5,3
22. IX	0,4	7,7	8,3	0,04	0,77	0,81	4,9	4,0

CONCLUSIONS

Cette première étude de l'évolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin a permis de faire les observations suivantes en 1969 :

a) La dissolution des anthocyanes est à peu près totale à l'issue de trois extractions à froid, suivies de deux autres à 100° C, en utilisant comme solvant une solution à 15° d'alcool de pH 2,45 ; 75 p. 100 des pigments sont extraits à froid.

b) Les pellicules de 200 baies (170 à 250 g de raisin) contiennent, à la maturité, environ 0,3 g d'anthocyanes. Cette teneur augmente à partir de la véraison, puis passe par un maximum et diminue ensuite.

c) Les tanins des pellicules, et surtout ceux des pépins, sont difficiles à extraire avec le même mode opératoire. Les tanins extraits à froid représentent 30 à 50 p. 100 des tanins totaux extraits des pellicules, 10 p. 100 seulement dans le cas des pépins.

d) A la véraison, les pellicules des raisins sont déjà riches en tanin (0,4 à 0,8 g dans 200 baies) ; cette teneur augmente pendant la maturation et diminue légèrement vers la fin, pour se situer entre 0,8 et 1 g pour 200 baies, à la maturité. Dans les pépins, le taux de tanin est assez constant (0,6 à 0,8 g pour 200 baies) durant toute la période de maturation.

e) Les tanins extraits à froid et à chaud à partir des pellicules d'une part, ceux extraits des pépins d'autre part, ont des structures différentes.

f) 20 p. 100 environ des composés phénoliques du raisin interviennent dans la vinification. Cette proportion dépend des conditions de la macération (durée et température) qui permet la dissolution de substances ayant des propriétés différentes. On voit donc les incidences technologiques possibles de ces études dans le domaine de la vinification.

g) La comparaison de deux vignobles, l'un caractérisé par une maturation rapide, l'autre par une maturation lente, n'apporte pas de différence significative, si ce n'est dans la teneur en tanin des pellicules à la véraison, nettement plus faible dans le premier cas, bien qu'elle soit du même ordre à la maturité. De même il n'y a pas de différence appréciable dans le comportement du Merlot et du Cabernet-Sauvignon, les deux principaux cépages rouges du bordelais.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AUBERT S. et POUX C., 1969, **Ann. Techn. agric., 18,** 93 et 111.

PEYNAUD E., 1946, **Contribution à l'étude biochimique de la maturation du raisin et de la compostion du vin.** Thèse, Bordeaux.

PUSSANT A. et LÉON H., 1967, **Ann. Techn. Agr., 18,** 217.

RIBÉREAU-GAYON G., 1966, **Etude du métabolisme des glucides, des acides organiques et des acides aminés chez** V. vinifera. Institut National de la Recherche agronomique, Paris.

RIBÉREAU-GAYON J. et PEYNAUD E., 1960. **Traité d'Œnologie,** Tome I, Béranger éditeur, Paris.

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 éditeur, Paris.

RIBÉREAU-GAYON P., 1970. **Chim. Anal. 52**, 627.

RIBÉREAU-GAYON P. et MILHÉ J.C., 1970. **Conn. Vigne Vin, 4,** 63.

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965, **Bull. Soc. Chim.,** 2649.

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

SINGLETON V.L. et DRAPER D.E., 1964, **Am. J. Enol. Vit., 14,** 34.

SWAIN T. et HILLIS W.E., 1959, **J. Sci. Food. Agric., 7,** 669.