

# Nouvelle méthode d'appréciation de l'extractibilité des polyphénols de la baie de raisin

32

**RÉSUMÉ** Inter Rhône a développé une méthode d'estimation de l'extractibilité des anthocyanes et des composés phénoliques totaux (CPT) sur grenache, syrah et carignan à partir d'un réseau de 14 parcelles. Cette méthode complémentaire à la mesure du potentiel total de ces composés, doit permettre d'apporter au vigneron une aide pour le choix de la date de récolte et des techniques de vinification. L'extractibilité des anthocyanes et des CPT varie d'un cépage à l'autre. Le carignan est plus extractible que la syrah, elle même plus extractible que le grenache. Néanmoins, la cinétique est différente puisque l'extractibilité décroît en fin de maturation pour le grenache et le carignan, tandis qu'elle reste stable pour la syrah. Pour le grenache, cépage souvent déficitaire en couleur, une récolte très tardive ne permet pas d'augmenter significativement l'extractibilité. La poursuite de ce travail doit permettre de prédire la couleur des vins, à partir de la mesure des paramètres classiques de la maturité et de la mesure de l'extractibilité.

## MOTS CLÉS

RAISINS, EXTRACTABILITÉ, COMPOSÉS PHÉNOLIQUES, VIN, COULEUR, MÉTHODE D'ANALYSE

**ABSTRACT** Inter Rhône developed a method to assess the extractability of anthocyanins and total phenolic compounds (TPC) of renache, syrah and carignan grape varieties, based on a network of 14 plots. This method complementing the measurement of total potential aims at providing the winegrower with a tool helping him to choose the harvest date and the winemaking processes. The extractability of anthocyanins and TPC depends on the variety. carignan is more extractible than syrah and the latter more than grenache. Besides, kinetics differs: the extractability decreases at the end of ripening for grenache and carignan varieties while it remains stable for syrah. grenache often lacks of color and a late harvest does not lead to greater extractability. Moving forward, this project will allow the prediction of wine color based on the measurement of classical maturity parameters and on the extractability measurements.

## KEYWORDS

GRAPE, EXTRACTABILITY, PHENOLIC COMPOUNDS, WINE, COLOR, METHOD OF ANALYSIS

Laurent BARNAVON  
Carole PUECH  
Olivier ROUSTANG  
Sophie VIALIS  
Stéphane VIDAL  
Patrick VUCHOT  
[oroustang@inter-rhone.com](mailto:oroustang@inter-rhone.com)  
[cpuech@inter-rhone.com](mailto:cpuech@inter-rhone.com)

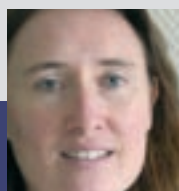
Inter Rhône  
2260, route du grès  
84100 Orange  
04 90 11 46 08



Sophie VIALIS



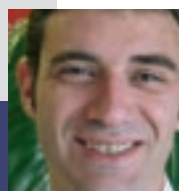
Olivier ROUSTANG



Carole PUECH



Stéphane VIDAL



Laurent BARNAVON



Patrick VUCHOT

## New method to measure grape's polyphenolic extractability



Le contexte actuel impose aux professionnels de la filière viticole de conformer la qualité de leurs vins aux attentes du marché. Il implique, pour les viticulteurs, une meilleure connaissance de la matière première et la maîtrise des procédés de vinification mis en place. Inter Rhône, l'interprofession des vins de la vallée du Rhône, souhaite, de ce fait, fournir aux professionnels des connaissances supplémentaires sur l'évolution de la qualité des raisins au cours de la maturation. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées pour estimer le potentiel polyphénolique de la baie de raisin, la méthode de Glories est basée sur la mesure de l'extraction des composés phénoliques à pH 1 et 3,2. Comme la méthode ITV, elle passe par une étape de broyage et surestime le potentiel polyphénolique extractible. Ces méthodes sont éloignées des conditions normales de vinification. Elles ne permettent pas d'apprécier au mieux l'état de maturité phénolique du raisin ni sa facilité d'extraction. Pour cela, Inter Rhône a développé, en 2004, une méthode d'estimation du potentiel polyphénolique des raisins, réellement extractible au cours de la vinification. L'objectif est d'intégrer ce paramètre dans le choix de la date de récolte, pour choisir le schéma de vinification le plus adapté.

Liste des parcelles

tableau 1

N° De Parcelle	Commune	Cepage	Localisation	Precocité	2004	2005	2006
1E	Lirac	Grenache Noir	Sud CdR Méridionales, Rive Droite	Précoce	Sm	D1	D1
2E	Lirac	Syrah	Sud CdR Méridionales, Rive Droite	Précoce	Sm	Sm	D
3E	Lirac	Carignan Noir	Sud CdR Méridionales, Rive Droite	Précoce	Sm	Sm	Sm
4E	Violès	Grenache Noir	Sud CdR Méridionales, Rive Gauche	Précoce	SM	D1 et D2	D1 et D2
5E	Violès	Syrah	Sud CdR Méridionales, Rive Gauche	Précoce	SM	D	D
6E	Uchaux	Grenache Noir	Nord CdR Méridionales, Rive Gauche	Tardif	SM	D1 et D2	D1 et D2
7E	Uchaux	Syrah	Nord CdR Méridionales, Rive Gauche	Tardif	SM	SM	D
8E	Uchaux	Carignan Noir	Nord CdR Méridionales, Rive Gauche	Tardif	SM	SM	D1
9E	Pont Saint Esprit	Grenache Noir	Nord CdR Méridionales, Rive Droite	Tardif	SM	D1	D1 et D2
10E	Pont Saint Esprit	Syrah	Nord CdR Méridionales, Rive Droite	Tardif	SM	D	D
11F	Sérignan	Grenache Noir	Sud CdR Méridionales, Rive Gauche	Précoce	SM	D1	D1
12F	Sérignan	Syrah	Sud CdR Méridionales, Rive Gauche	Précoce	SM	D	D
13F	Violès	Grenache Noir	Sud CdR Méridionales, Rive Gauche	Précoce	SM	D1	D1
14F	Violès	Syrah	Sud CdR Méridionales, Rive Gauche	Précoce	SM	D	D

SM = suivi de maturité uniquement  
D1 = récolte des grenaches à TAP de 13° vol. (date 1)

D2 = récolte des grenaches à TAP de 15° vol. (date 2)

D = récolte des syrahs et carignans à maturité optimale (une seule date de récolte)

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

### • Parcelles

Quatorze parcelles ont été sélectionnées au vu de leurs données pédoclimatiques. (tableau 1). Ces parcelles sont réparties dans les Côtes du Rhône méridionales, sur les rives gauche et droite du Rhône. Le grenache noir, la syrah et le carignan noir ont été retenus pour cette expérimentation.

### • Protocole de prélèvement et d'analyse

#### → Prélèvements

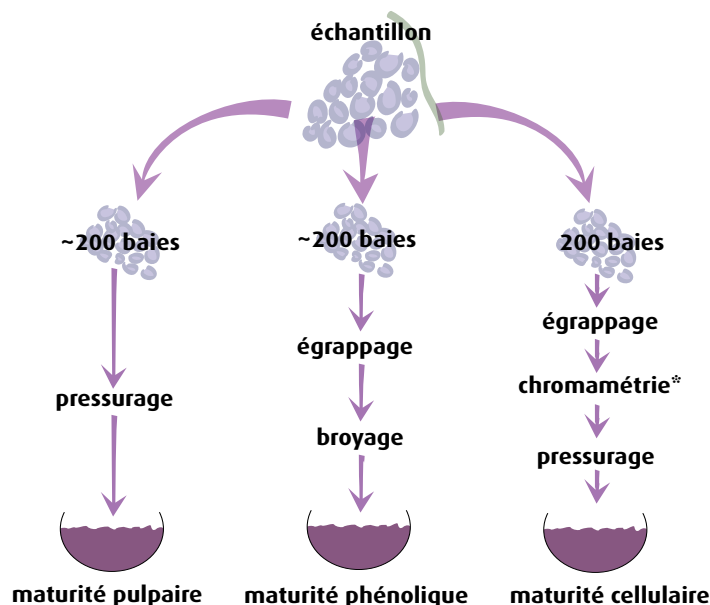
Ces parcelles ont été suivies du 15 août jusqu'à la récolte en 2004, 2005 et 2006. Chaque année, les prélèvements ont été réalisés une fois par semaine, par un seul préleveur. Une rangée située au milieu de la parcelle a été sélectionnée. Les cinq premières souches n'ont pas été prises en compte dans le suivi de maturité. Les raisins récoltés à partir des pieds sélectionnés ont été vinifiés afin d'établir des corrélations entre le raisin et le vin. Le prélèvement a été réalisé de chaque coté du rang, en faisant varier la prise d'échantillon au sein d'une même souche (intérieur, extérieur) et des grappes (haut, bas, etc.). A chaque stade, 180 fractions de 3 ou 4 baies par grappe ont ainsi été récoltées de manière aléatoire.

#### → Préparation des échantillons

Les baies ont été séparées de leur pédicelle. L'échantillon a été divisé en trois lots de 200 baies

# Nouvelle méthode d'appréciation de l'extractibilité des polyphénols de la baie de raisin

34



\* Méthode de mesure des coordonnées tristimulaires par réflectance des raisins. Dix mesures sont réalisées par échantillon et moyennées pour estimer les teintes 1 et 2, l'angle de teinte, la saturation de la couleur des pellicules ainsi que leur longueur d'onde dominante.

figure 1

Préparation des échantillons de raisins

(figure 1). Chaque lot est traité rapidement pour analyser les paramètres de maturités pulpaire, phénolique ou cellulaire (=extractibilité).

## → Analyses quantitatives des anthocyanes et des composés polyphénoliques totaux

Les concentrations en Anthocyanes totales et Composés Phénoliques Totaux (CPT) sont dosées par la méthode de référence ITV (Lamandon, 1995). Celle-ci est basée sur une micro-extraction des composés phénoliques, en milieu hydro-alcoolique acide, à température ambiante. Les CPT sont estimés par la mesure de l'absorbance à 280 nm de la solution d'extraction, après dilution au 1/100ème avec de l'eau. De plus, la concentration en anthocyanes est estimée par la mesure de l'absorbance à 520 nm de la solution d'extraction, après dilution au 1/20ème avec la solution d'HCl à 1%. Les résultats sont exprimés en g/kg de baies.

## → Analyses qualitatives : mesures de l'extractibilité des anthocyanes et composés polyphénoliques totaux

La méthode d'analyse développée par Inter Rhône est basée sur le principe suivant.

L'extraction des composés phénoliques et des anthocyanes varie notamment en fonction de l'état de désorganisation des parois des cellules

de la baie. Elle est d'autant plus favorisée que le milieu est alcoolisé et chaud. Les anthocyanes diffusent rapidement dans ce milieu. Les facteurs « alcool et température » sont aussi indispensables pour extraire les tanins qui rentrent pour une part importante dans la teneur en composés phénoliques totaux.

Les 200 baies réservées pour la maturité pelliculaire ont été pesées, puis pressées à l'aide d'un mini presseur à piston. Les pellicules et les pépins ont ensuite été réincorporés au jus fraîchement pressé. Le volume de jus ainsi que son poids ont été relevés. Un volume d'alcool à 96 % a ensuite été rajouté au jus pour obtenir un titre alcoométrique à 12 % volume. Après inertage à l'azote, le flacon contenant ce mélange a été placé à l'obscurité et à température ambiante.

Au bout d'un jour (J1), le macérat a été filtré sur coton de verre. Les concentrations en composés phénoliques totaux et anthocyanes ont été estimées comme décrit pour la méthode de référence. Cette procédure a été renouvelée, après trois jours de macération (J3).

Les résultats sont exprimés de la manière suivante :

- Anthocyanes extractibles (g/kg baies) =  $(DO520 * 20 * 25,8) / 1000$

- Anthocyanes extractibles (g/kg matières solides ou MS) = anthocyanes extractibles en g/kg baies \* (poids de 200 baies / poids des matières solides)

- Composés phénoliques totaux extractibles (g/kg baies) =  $DO280 * 100 * 0,08$

- Composés phénoliques totaux extractibles (g/kg matières solides) = CPT extractibles en g/kg baies \* (poids 200 baies / poids matières solides)

L'extractibilité des anthocyanes est égale à Anthocyanes extraits / Anthocyanes totales.

De même, extractibilité des composés phénoliques totaux = CPT extraits / CPT totaux.

## • Récolte et Vinification

Le millésime 2004 a permis de tester cette méthode d'appréciation de l'extractibilité des polyphénols sur raisins. En 2005 et 2006, elle a été complétée par une vinification des raisins.

Le déclenchement de la récolte a été initié en garantissant :

- une maturité optimale pour les syrahs et les carignans,

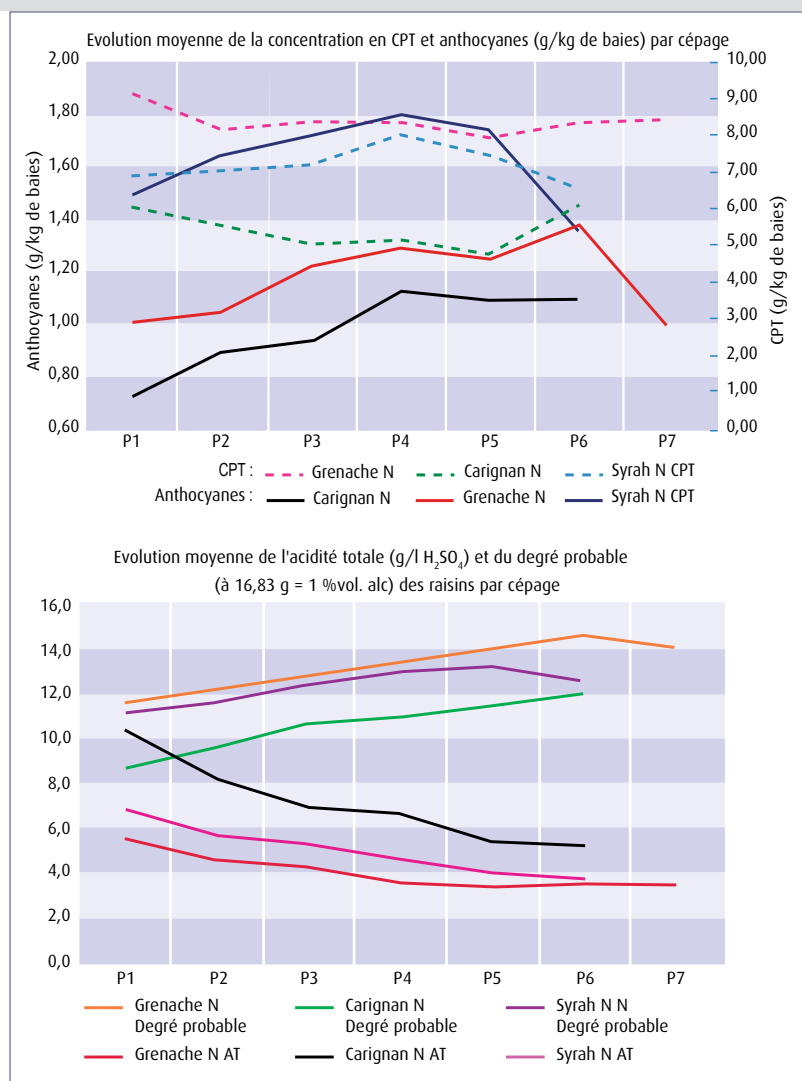


figure 2

Evolution de différents paramètres de mesure de la maturité phénolique et de la maturité pulpaire des raisins en 2004, 2005 et 2006

- deux dates de récolte pour les grenaches (D1~13°alc. probable et D2 ~15°alc. probable),  
- et une récolte sans dégradation phytosanitaire des raisins.

La liste des parcelles est présentée dans le tableau 1.

Dès réception, un échantillon représentatif de la vendange a été prélevé et analysé. Chaque lot de vendange a été vinifié en vinification traditionnelle des Côtes du Rhône pour les cépages rouges. Un protocole normalisé de vinification a été suivi pour chacune des cuves.

#### • Traitement statistique et analyse des résultats

Tous les résultats d'analyse ont été traités statistiquement par une analyse de la variance (au seuil de 10 %) et un test de comparaison des moyennes (Duncan), afin de valider ou réfuter

les différences entre les cépages, les parcelles et les millésimes pour chacun des paramètres œnologiques analysés.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### • Evolution des maturités phénolique et cellulaire

Au fur et à mesure de l'avancée de la maturité pulpaire, la concentration moyenne en anthocyanes (en g/kg de baie) évolue selon le même profil, quel que soit le cépage (figure 2). Trois phases semblent se distinguer dans la cinétique d'accumulation des anthocyanes. Une première phase, de concentration croissante, est suivie d'une autre de stabilité puis d'une étape de diminution de la concentration en anthocyanes, plus précoce pour la syrah que pour le grenache. Cette troisième phase n'a pas été observée sur les parcelles de carignan. Dans le cadre des essais menés par Inter Rhône, il semblerait que la phase croissante de la concentration en anthocyanes, observée pour la syrah et le carignan, soit tout d'abord due à une accumulation de ces composés dans les pellicules plus importante que l'augmentation du poids des baies. Ensuite, l'augmentation de la concentration serait principalement due à une diminution du poids des baies (à partir du prélèvement 3 : ~28 août). Pour le grenache, le point d'inflexion de la cinétique du poids de 200 baies est plus tardif que pour la syrah et le carignan. Parallèlement, la concentration en anthocyanes augmente progressivement. L'accumulation des anthocyanes par le grenache semble être plus régulière dans le temps, quoique plus étalée.

Finalement, les résultats des derniers prélèvements mettent en évidence qu'au delà de la phase de stabilité, la concentration moyenne en anthocyanes de la syrah est équivalente à celle du grenache. Cependant, son potentiel anthocyanique initial (et à tous les stades de prélèvement) est supérieur à celui du grenache et du carignan.

Etant donné l'incertitude de mesure des composés phénoliques totaux (~10%), la concentration en CPT paraît constante au cours de la maturité. Toutefois, il semble que la concentration en CPT du grenache soit supérieure à celle de la syrah, alors que c'est l'inverse pour les anthocyanes. Le rapport anthocyanes/CPT de la syrah est de ce fait plus élevé que celui du grenache.

# Nouvelle méthode d'appréciation de l'extractibilité des polyphénols de la baie de raisin

L'extractibilité des anthocyanes et des CPT présentent des profils proches (figure 3). Ces molécules sont d'autant plus extractibles que la maturité pulpaire progresse. Toutefois, quel que soit le cépage, la courbe moyenne d'extractibilité des CPT présente un point d'inflexion aux alentours du prélèvement 5 (~11 septembre). Il en va de même pour l'extractibilité des anthocyanes du grenache et du carignan. Par contre, la syrah dispose d'un potentiel anthocyanique supérieur. Son extractibilité augmente au cours de la maturation, sans diminuer lors des prélèvements tardifs. Les polyphénols du carignan paraissent, quant à eux, plus facilement extractibles que ceux de la syrah ou du grenache.

### • Analyse de la qualité des raisins récoltés

Deux lectures au spectrophotomètre, à J1 et à J3 ont permis d'estimer les quantités d'anthocyanes et de CPT extraites dans le macérat. La mesure à J1 met en évidence une différence significative entre l'extractibilité en anthocyanes de la syrah (60 %) et du grenache en date 1 (33 %). En moyenne, l'extractibilité en anthocyanes du grenache en date 2 est intermédiaire (48 %), mais elle ne peut pas être différenciée statistiquement des deux autres. Les mêmes tendances sont observées sur l'extractibilité des CPT. Celle de la syrah (53 %) est significativement plus importante

que les grenaches récoltés en date 2 (30 %) et date 1 (29 %). L'effet cépage, souligné par l'analyse statistique de la mesure de l'extractibilité des anthocyanes et CPT à J1, n'est pas statistiquement vérifié par les mesures à J3.

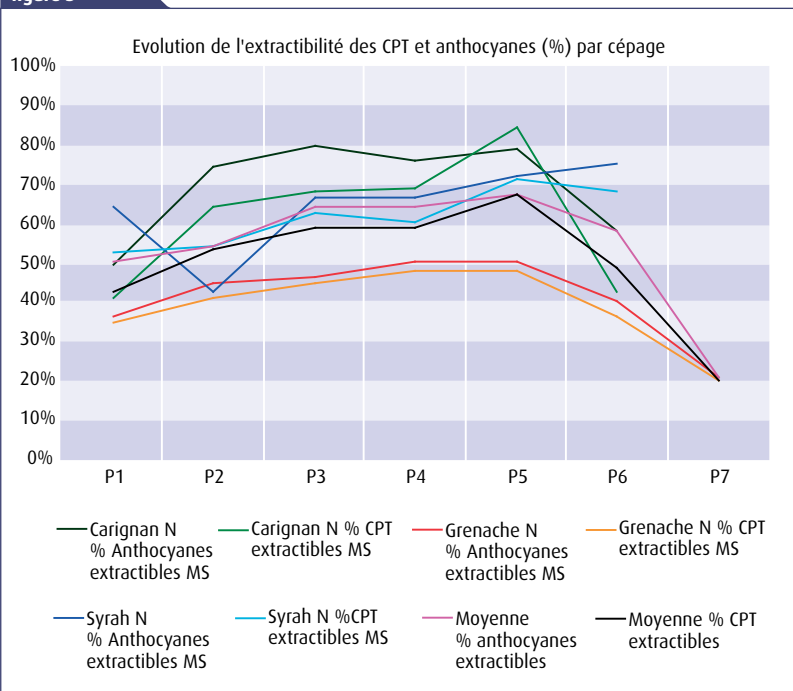
La mesure à J1 semble bien traduire la facilité d'extraction de ces composés, puisqu'elle exprime 75 % de l'extractibilité des anthocyanes et CPT obtenue à trois jours. D'un point de vue pratique, estimer la facilité d'extraction à un jour permettrait une prise de décision plus rapide de la date de récolte. Une analyse de corrélation, sur les raisins des trois millésimes, souligne aussi que le pourcentage d'extractibilité des CPT est corrélié à 86 % à celui des anthocyanes. De ce fait, seule l'extractibilité des anthocyanes à J1 sera présentée.

Des analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées sur les raisins en 2004, 2005 et 2006 (Figure 4). L'axe 3 est expliqué par l'extractibilité des anthocyanes à J1 et la teinte 1 en réflectance. Il permet de différencier le millésime 2004 de 2005 et 2006. Les raisins de 2004 sont significativement plus riches en anthocyanes extractibles que 2005 et 2006. Ces ACP soulignent aussi l'hétérogénéité du millésime 2005 vis-à-vis de l'extractibilité des anthocyanes. A l'inverse, 2006 est plus homogène. Toutefois, aucune différence significative entre les millésimes ne peut être soulignée concernant la quantité en CPT. L'extractibilité des CPT est corrélée à celle des anthocyanes à J1. Elle discrimine les trois millésimes, avec les plus fortes valeurs pour 2004. Par ailleurs, l'analyse chromatométrique des baies a révélé que la teinte 1 est un paramètre discriminant les millésimes. Il en va de même pour la saturation, bien corrélée à la teinte 1. En effet, l'analyse de variance des mesures de teinte 1 souligne que les pellicules des baies de 2005 étaient plus rouges et plus saturées en couleur que 2004, qui, lui, était plus bleu et moins saturé. Le millésime 2006 est intermédiaire. La longueur d'onde dominante, anti-corrélée à l'angle de teinte, contribue à la création de l'axe 1 mais il ne permet pas de différencier les millésimes avec ces deux paramètres.

Outre cet effet « millésime », la nature des cépages influence aussi certains paramètres œnologiques. Déjà mis en évidence lors des prélèvements de maturité, la vendange de syrah contient

Evolution moyenne de l'extractibilité des anthocyanes et composés phénoliques totaux des raisins en 2004, 2005 et 2006

figure 3



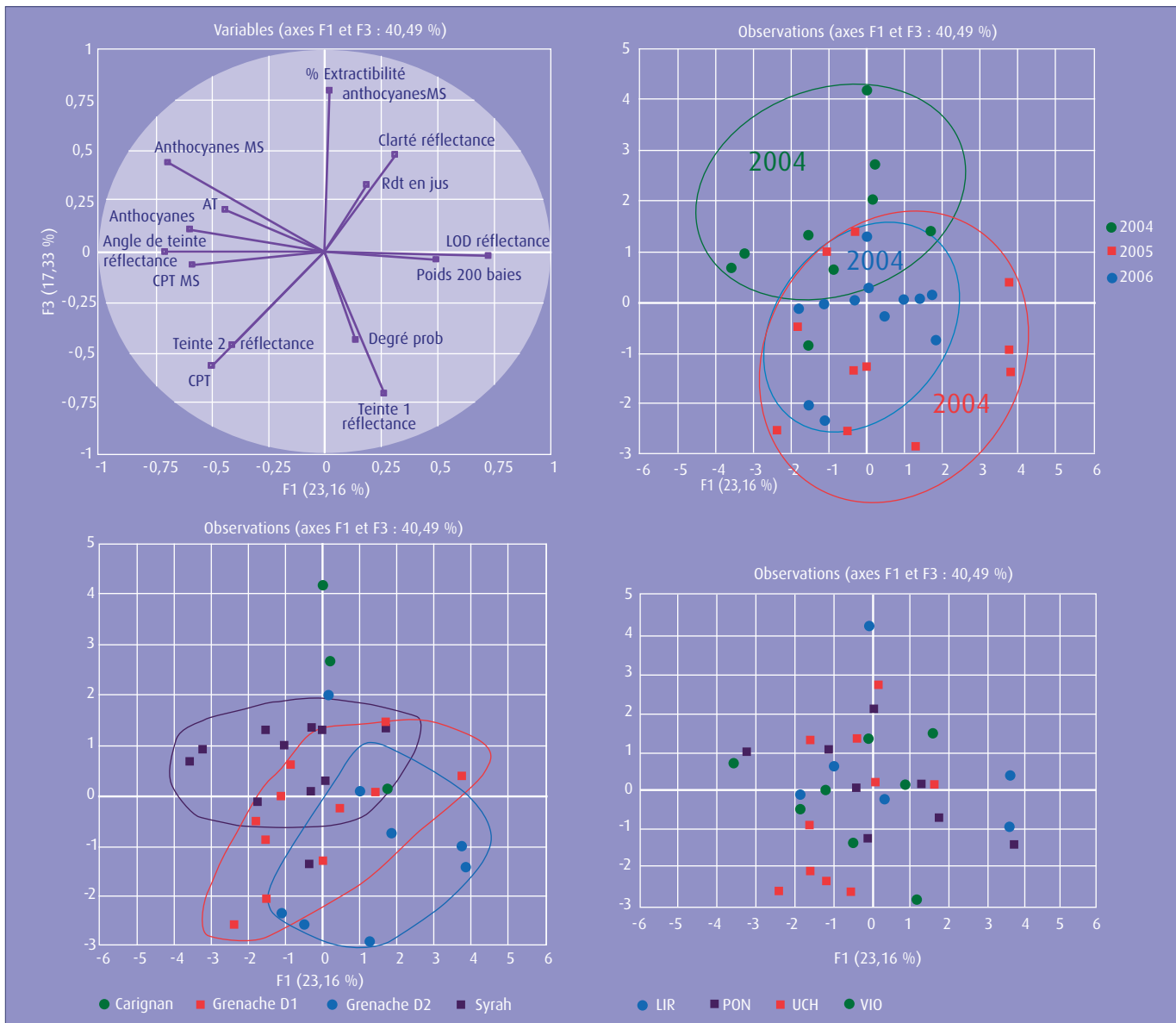


figure 4

significativement plus d'anthocyanes que le carignan et le grenache en date 2. Une vendange tardive de grenache, au delà de la phase de stabilité de la concentration en anthocyanes ne permet pas d'obtenir une vendange significativement plus concentrée qu'un carignan. Par contre, l'extractibilité des anthocyanes du carignan est supérieure à celle du grenache ; la syrah se positionnant entre les deux. Toutefois, il est nécessaire de rester prudent sur les conclusions relatives au carignan, car ces observations sont basées sur un faible nombre de parcelles. Bien que la moyenne de l'extractibilité des anthocyanes à J1, des grena-

#### Analyse en composantes principales des récoltes pour les millésimes 2004, 2005 et 2006

ches vendangés en date 2, soit supérieure à celle obtenue en date 1, il apparaît que les anthocyanes ne sont pas significativement plus extractibles en date 2 qu'en date 1. De même, les concentrations en anthocyanes obtenues lors des deux dates de récolte du grenache ne sont pas significativement différentes. Ceci remet en question la nécessité d'attendre pour obtenir des vins de grenache plus colorés. L'analyse de la variance réalisée sur les concentrations en composés phénoliques (en g/kg de MS) met aussi en évidence que le carignan est significativement moins riche que le grenache. Inversement, ils seraient plus extractibles à



J1 que ceux du grenache. Ceci est en accord avec les observations du suivi de maturité (figure 3). De plus, les raisins de grenache en date 1 sont très hétérogènes, en terme de concentration en CPT. Etant donné l'hétérogénéité des résultats de chromamétrie, l'analyse de variance ne révèle pas d'« effet cépage » sur ces mesures.

L'« effet parcelle » est peu visible sur les ACP, bien que l'analyse de variance le révèle pour certains paramètres œnologiques. D'une manière générale, les effets « cépage » et « millésime » semblent les plus dominants.

### • Analyse des vins en fin de fermentation alcoolique

La matrice de corrélation, entre les paramètres œnologiques analysés sur les raisins récoltés et les vins obtenus en 2005 et 2006, met en évidence que seules les concentrations d'anthocyanes en g/kg de baie sont bien corrélées (0,88) à l'intensité colorante corrigée du SO<sub>2</sub>, au stade fin de fermentation alcoolique. Elle est plus faible (0,71) lorsque la concentration en anthocyanes est exprimée en g par kg de matières solides. Cette expression ferait abstraction du phénomène de dilution des anthocyanes par la pulpe, après pressurage, et surestimerait l'intensité colorante des vins. Les conclusions sont les mêmes en ce qui concerne la corrélation des composés phénoliques totaux avec les tanins. Les CPT exprimés en g par kg de baie sont mieux corrélés avec les tanins (0,70) que lorsqu'ils sont exprimés en g par kg de matières solides (0,56). Par contre, il s'avère qu'il n'y a pas de corrélation nette entre les concentrations en CPT du raisin et du vin.

L'expression de l'extractibilité en anthocyanes et en CPT à J1 présente des corrélations avec l'intensité colorante (0,32 et 0,34 respectivement), sensiblement supérieures à celles obtenues à J3. Elles sont inférieures à celles obtenues par la méthode de référence. Toutefois, ces mesures d'extractibilité pourraient être complémentaires. En effet, elles apportent une information supplémentaire pour mieux adapter les pratiques œnologiques aux caractéristiques de la matière première.

L'importance du millésime, abordée précédemment sur les raisins, n'est pas statistiquement démontrée sur ces paramètres du vin. Les concentrations en anthocyanes et leur extractibilité sur raisins ne sont pas significativement différentes

entre 2005 et 2006. Dans le cadre de ces essais, ces millésimes ne sont pas statistiquement différenciés sur le paramètre de la concentration en composés phénoliques.

La variable « cépage » a un poids important sur l'intensité colorante des vins, ainsi que sur les tanins et les composés phénoliques. Les vins de syrah sont significativement plus colorés que ceux obtenus par vinification des grenaches. Ces conclusions peuvent s'expliquer par une concentration en anthocyanes extractibles de la syrah supérieure à celle du grenache, aux dates de récolte des syrahs choisies pour ces essais. De plus, comme le laissait présager les analyses réalisées sur raisins, les deux dates de récolte du grenache ne se distinguent pas significativement, sur ce paramètre. Etant donné que la corrélation de ces composés du vin avec les CPT du raisin est faible, il paraît difficile de conclure uniquement de leur impact sur le vin sans tenir compte de leur extractibilité. Si le grenache est plus riche en CPT, ces composés sont en revanche moins extractibles que ceux de la syrah. Ceci pourrait expliquer les teneurs en composés phénoliques et tanins des vins issus de grenache en date 2, significativement plus faibles que celles obtenues avec la syrah.





## CONCLUSION

Les trois années d'expérimentation ont permis de souligner que la concentration moyenne en anthocyanes évolue selon le même profil, quel que soit le cépage. Dans le cadre des essais menés par Inter Rhône, les concentrations en anthocyanes et en composés phénoliques totaux, ainsi que leur extractibilité en milieu alcoolique, dépendent principalement du cépage et du millésime.

Une récolte de grenache tardive ne permet pas toujours une concentration en anthocyanes supérieure, ni une meilleure extractibilité. Les vins obtenus à partir des grenaches récoltés à deux dates distinctes n'ont pas une intensité colorante significativement différente. De même, les teneurs en composés phénoliques et tanins des vins de grenache ne sont pas significativement différentes pour les deux dates de récolte choisies. Dans le contexte actuel où les viticulteurs cherchent à obtenir plus de couleur sur le grenache, sans récolter à des degrés trop élevés, la méthode de mesure de l'extractibilité pourrait compléter les informations apportées par les techniques quantitatives. Sur raisin, un suivi hebdomadaire pourrait être un outil d'aide à la décision de récolte et pour mieux adapter les pratiques œnologiques à la matière première. Cette expérimentation sera renouvelée lors du millésime 2007, afin de conforter ces premières conclusions et tenter de modéliser l'intensité colorante des vins, à partir de différents paramètres de maturité.

## BIBLIOGRAPHIE

- Lamandon F., 1995. Protocole pour l'évaluation de la richesse polyphénolique des raisins. *Revue des œnologues*, **76**. 37-39.