

# Influence de l'ensoleillement sur la composante aromatique des baies de raisin

S. BUREAU<sup>1</sup>, A. RAZUNGLES<sup>1</sup>, R. BAUMES<sup>2</sup>, C. BAYONOVE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut Supérieur de la Vigne et du Vin, ENSAM-UFR de Technologie Oenologie

<sup>2</sup>Institut Supérieur de la Vigne et du Vin, INRA-Unité de Recherches sur les Arômes et Substances Naturelles

2, Place Viala 34060 Montpellier cedex 1 France

## INTRODUCTION

La Syrah est un raisin à expression aromatique faible. Ce cépage atypique en tant que fruit permet l'élaboration de vins de grande réputation pour lesquels la particularité aromatique joue un rôle important. L'arôme variétal est constitué de substances volatiles directement perceptibles par la muqueuse olfactive et de précurseurs d'arôme, dont les glycosides constituent une classe importante. Ces derniers, des molécules inodores, sont en effet susceptibles, lors de la vinification, de donner naissance à des composés volatils et odorants participant à l'arôme du vin. Dans les baies de raisin de nombreux cépages et en l'occurrence dans la Syrah, les teneurs en glycosides sont nettement supérieures à celles des constituants volatils libres (Gunata *et al.*, 1985 et Park *et al.*, 1991), ce qui montre l'importance des glycosides en terme de potentiel aromatique. Les glycosides peuvent être classés, en fonction de leur aglycone, par familles distinguant ainsi les composés en C<sub>6</sub>, les alcools, les phénols, les terpénols, les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes... Ces derniers, d'un grand intérêt olfactif, ont été identifiés dans le raisin et le vin (Strauss *et al.*, 1987 ; Abbott, 1989). Dans les vins de Syrah, souvent caractérisés par une note de violette, les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes doivent contribuer fortement à l'arôme. En effet, parmi les composés les plus connus de la famille des C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes, la  $\beta$ -ionone présente cette odeur de violette. L'importance des C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes du point de vue de leur diversité olfactive et de leur teneur dans la fraction glycosylée de Syrah, nous a conduit à nous intéresser à leurs précurseurs, les caroténoïdes (Enzell, 1985 ; Williams *et al.*, 1992 ; Winterhalter, 1993). La teneur en caroténoïdes, relativement importante dans les baies vertes, diminue au cours de la maturation des baies (Razungles *et al.*, 1988), ce qui laisse supposer que les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes trouvés dans les vins sont issus de ce catabolisme (Marais *et al.*, 1991 ; Razungles *et al.*, 1993). Les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes ont en effet le comportement inverse puisqu'ils augmentent avec la maturation des baies.

L'importance du climat et du millésime sur la teneur en caroténoïdes et en arômes dans les baies a été montrée (Razungles *et al.*, 1987 ; Marais *et al.*, 1991 ; 1992). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce travail à l'influence de l'éclairement des baies.

## MATERIEL ET METHODES

Pour étudier l'incidence de l'éclairement sur les métabolismes des caroténoïdes et des arômes, sous forme glycosylée, nous avons fait varier ce paramètre durant les phases de croissance et de maturation des baies de raisin. Les caroténoïdes sont synthétisés durant la phase de croissance, tandis que la phase de maturation correspond à la dégradation de ces caroténoïdes et à la synthèse des arômes glycosylés, et notamment les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes. Sur les mêmes échantillons ayant subi des éclaircissements variables, sont mis en corrélation les teneurs en caroténoïdes et les teneurs en glycosides de C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes afin de compléter les précédents

travaux. De même, ont été dosés les glycosides d'alcools, de composés en C6, de terpénols et de phénols, composés contribuant aussi à l'arôme de Syrah.

L'expérimentation menée en 1995 a porté sur deux parcelles de Syrah, situées sur deux domaines expérimentaux de l'INRA : le Domaine du Chapitre à Villeneuve les Maguelone (Hérault) et le Domaine de Pech-Rouge à Gruissan (Aude).

#### **Essai 1 :**

Les baies sont sélectionnées en fonction de leur position sur les ceps de vigne et donc en fonction de l'éclairement qu'elles ont reçu lors de leur croissance et de leur maturation. Les baies ensoleillées reçoivent entre 60 et 100 % du rayonnement maximal tandis que des baies situées au coeur du feuillage n'en reçoivent qu'entre 7 et 13 %.

A : baies de grappes recevant le rayonnement direct du soleil.

B : baies provenant de grappes situées dans le coeur du feuillage.

#### **Essai 2 :**

Trois modalités d'éclairement sont mises en oeuvre, entre la nouaison et la maturité :

EE : Les grappes sont dans les conditions d'éclairement naturel durant la durée de l'essai

OO : Les grappes sont mises sous caches durant la durée de l'essai

EO : Les grappes en conditions d'éclairement naturel pendant leur phase de croissance, sont mises sous caches à véraison commençante et pendant toute leur phase de maturation.

Les caches fabriqués en toile ajourée et utilisés pour ensacher les grappes interceptent 90 % environ de l'éclairement.

Pour les deux essais, des prélèvements ont été effectués juste avant véraison et à maturité.

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### **I. Les caroténoïdes dans les baies de Syrah**

Dans les baies à maturité, les caroténoïdes sont caractérisés par deux pigments majeurs, la lutéine et le  $\beta$ -carotène. D'autres xanthophylles mono ou diépoxydées, en quantités nettement plus faibles, sont représentées par le mélange de néochromes et de néoxanthine, la violaxanthine, la lutéoxanthine, la lutéine-5,6-époxyde et la flavoxanthine. Les caroténoïdes sont principalement localisés dans les parties solides de la baie, la pellicule et la pulpe (Razungles *et al.*, 1988).

Les baies vertes sont riches en caroténoïdes, puis à partir de la véraison, la teneur en caroténoïdes décroît fortement (Tabl. 1). Les causes de la diminution des caroténoïdes au cours de la maturation ne sont pas clairement établies. Les caroténoïdes se trouvent dans les chloroplastes (Goodwin, 1976) et la disparition des chloroplastes dans la baie au moment de la véraison (Branas, 1974) expliquerait cette forte chute des caroténoïdes. Suite à la destruction des chloroplastes, les caroténoïdes sont libérés dans la cellule et sont alors exposés aux dégradations chimiques et biochimiques.

Au cours de la maturation des baies, les caroténoïdes n'évoluent pas tous de la même façon. Ainsi, le  $\beta$ -carotène, la lutéine, le mélange néochromes et néoxanthine et la flavoxanthine diminuent au cours de la maturation. Cette diminution est très prononcée en fin de véraison puis s'atténue au cours de la maturation. En revanche, la violaxanthine, la lutéoxanthine et la lutéine-5,6-époxyde absentes ou présentes à l'état de trace juste avant véraison, apparaissent en fin de véraison. Ces trois xanthophylles vont augmenter lors de la maturation des baies pour atteindre une valeur maximum, puis vont rechuter à l'approche de la surmaturité. Ces évolutions opposées et simultanées laissent supposer des phénomènes de bioconversions ou de remaniements entre les pigments majeurs et les trois xanthophylles : la violaxanthine, la lutéoxanthine et la lutéine-5,6-époxyde. La véraison apparaît comme la période clé dans l'évolution de ces différents composés.

### **II. INFLUENCE DE L'ENSOLEILLEMENT DES BAIES DE SYRAH PENDANT LEUR PHASE DE CROISSANCE AVANT VERAISON**

#### **Essai 1 :**

Les baies exposées au rayonnement direct du soleil (A) ou protégées par le feuillage (B) ont subi pendant leur phase de croissance, des conditions d'éclairement et de température différentes. Sur les baies vertes, seuls les caroténoïdes ont été dosés.

A ce stade, sont présents le  $\beta$ -carotène, la lutéine, le mélange néochromes et néoxanthine et la flavoxanthine. Le tableau 2 montre une corrélation entre la teneur en caroténoïdes des baies et l'éclairement de ces baies. En effet, les teneurs en  $\beta$ -carotène et en xanthophylles sont nettement plus importantes dans les baies ensoleillées (A) que dans les baies ombragées (B). L'ensoleillement des baies améliore la formation des caroténoïdes, d'environ 20 % pour le  $\beta$ -carotène et de 30 % pour les xanthophylles. Ces observations sont en

accord avec les travaux montrant la stimulation de la caroténogénèse par la lumière et la température (Harding et Shropshire, 1980 ; Humbeck et Krupinska, 1993). De plus, Demmig-Adams *et al.* (1992) ont mis en évidence l'acclimatation des feuilles, les feuilles au soleil possédant une teneur en caroténoïdes plus importante que les feuilles à l'ombre.

#### Essai 2 :

Afin de fixer l'effet d'ombrage des grappes, nous avons procédé à la mise en place, juste après nouaison, de caches interceptant environ 90 % de l'éclairement naturel. Nous avons analysé les caroténoïdes sur les baies prélevées avant véraison (tabl. 3). Les grappes situées sous caches (OO) ont des teneurs en caroténoïdes plus faibles que les grappes ayant reçu l'éclairement naturel (EE), et ces différences de teneurs en  $\beta$ -carotène et en xanthophylles représentent respectivement 15 et 20 %. Les variations des teneurs en caroténoïdes sont probablement moins marquées que dans l'essai 1, car les grappes mises sous caches et les grappes laissées en éclairement naturel ont été choisies de façon aléatoire et non en fonction de leur position sur la grappe et le cep, ce qui atténue les effets.

### III. INFLUENCE DE L'ENSOLEILLEMENT DES BAIES DE SYRAH PENDANT LEUR PHASE DE CROISSANCE ET DE MATURATION

#### Essai 1 :

Les baies des grappes recevant le rayonnement solaire direct (A) et des grappes ombragées par le feuillage (B) ont subi des conditions d'éclairement et de température différentes durant leur phase de croissance et de maturité. Sur ces baies, prélevées à maturité, les caroténoïdes et les glycosides, sont dosés (tabl. 2).

D'une part, les baies ensoleillées (A) ont des teneurs plus faibles en caroténoïdes que les baies situées dans le feuillage (B). Les différences de teneurs en  $\beta$ -carotène et en xanthophylles sont respectivement de 15 et 20 % environ. L'ensoleillement des grappes est un facteur favorisant la diminution des teneurs en caroténoïdes dans les baies. L'effet de la lumière sur la dégradation des caroténoïdes a par ailleurs été montré et notamment par Minguez-Mosquera (1994).

D'autre part, la teneur en glycosides des baies ensoleillées (A) est légèrement plus élevée que celle des baies ombragées (B) (Tabl. 2). Parmi les familles de glycosides représentées, les composés en C6, les phénols et les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes ont des teneurs supérieures dans les baies ensoleillées, les alcools semblent indifférents aux conditions d'éclairement, et les terpénols ont une teneur supérieure dans les baies ombragées.

Les glycosides de C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes sont plus importants dans les baies ensoleillées ce qui montre le rôle important de la lumière et de la température dans leur biosynthèse (Marais *et al.*, 1991 ; 1992).

#### Essai 2 :

Les caroténoïdes et les précurseurs d'arôme glycosylés sont dosés dans les baies prélevées à maturité, ayant reçu des conditions d'éclairement différentes. Durant les phases de croissance et de maturité, les baies EE ont reçu l'éclairement naturel et les baies OO sont restées sous caches. Les baies EO ont été mises sous caches de la véraison commençante à la maturité.

En ce qui concerne les caroténoïdes, les résultats du tableau 3 viennent confirmer ceux de l'essai 1. La teneur en caroténoïdes est plus faible dans les baies ayant reçu l'éclairement naturel (EE), comparées aux baies ombragées (OO). Le fait d'avoir mis les grappes sous caches au moment de la véraison (EO) met en évidence l'importance de l'éclairement pendant la maturation des baies sur la dégradation des caroténoïdes. En effet, dans les baies (EO), la formation des caroténoïdes n'a pas été perturbée, en revanche leur dégradation a été diminuée par l'ombrage des caches.

Les teneurs en glycosides sont supérieures dans les baies (EE) recevant l'éclairement naturel, comparées aux baies ombragées (OO) (Tabl. 3). Les baies (EO) mises sous caches, de la véraison jusqu'à maturité, ont des teneurs plus faibles en glycosides que les baies (EE). Ceci montre l'importance des conditions d'éclairement sur la teneur en glycosides pendant la phase de maturation des baies. En revanche, les conditions d'éclairement pendant la phase de croissance, avant véraison, ne semblent pas avoir d'influence sur les teneurs en glycosides puisque les baies (EO) et (OO) ont des teneurs similaires. L'ensoleillement pendant la maturation des grappes favorise la formation des glycosides. Toutefois, l'influence des conditions d'éclairement peut varier suivant les classes de glycosides considérées.

Plus précisément, nous pouvons mettre en relation les effets d'éclairement sur les teneurs en caroténoïdes et en C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes. En fait, les baies (EE) ont des teneurs en caroténoïdes plus faibles et des teneurs en C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes plus élevées que les baies ombragées (OO). Autrement dit, l'éclairement des

baies favorisant la dégradation des caroténoïdes durant la phase de maturation, favorise la formation des C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes. Ceci vient conforter l'idée de la probable filiation entre les caroténoïdes et les C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes (Razungles *et al.*, 1993).

En remarque générale, il est intéressant de signaler les différences de teneurs en caroténoïdes et en précurseurs d'arôme glycosylés entre les baies de Syrah de l'essai 1 et celles de l'essai 2, provenant de deux régions différentes. Ceci est en accord avec de précédents travaux montrant l'influence du terroir sur la teneur en caroténoïdes et en arômes des baies de raisin. Ainsi, d'après les tableaux 1 et 2, les conditions permettant une meilleure dégradation des caroténoïdes, permettent aussi une meilleure formation des C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes glycosylés dans les baies de Syrah.

## CONCLUSION

Cette étude met en évidence l'importance des conditions de l'environnement des grappes, l'ensoleillement et la température, sur la richesse des baies de raisin en précurseurs d'arôme du type caroténoïdes et glycosides de C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes. L'ensoleillement des baies durant leur phase de croissance, favorise la formation des caroténoïdes tandis qu'il favorise leur dégradation durant leur phase de maturation. La véraison apparaît alors comme une période clé dans le comportement des différents caroténoïdes. De même, l'ensoleillement des baies durant leur phase de maturation accroît la formation des glycosides de C<sub>13</sub>-norisoprénoïdes.

Dans les situations précédemment décrites, l'ensoleillement des grappes apparaît donc évident en terme de potentiel aromatique. Cependant, il reste à déterminer si l'enrichissement aromatique des baies va dans le sens d'une amélioration recherchée de la qualité et de la typicité du vin. Si cela s'avère convaincant les modes de conduite des vignes optimisant l'ensoleillement des grappes seront conseillés et privilégiés.

## REFERENCES

- ABBOTT N.A., COOMBE B.G., SEFTON M.A. & WILLIAMS P.J., 1989. -Composition of Shiraz grapes in relation to the quality of table wine. *In Actualités Oenologiques 89*, Dunod Ed., Paris, 567, 94-99.
- BRANAS J., 1974. -Viticulture. Ed. Dehan Montpellier. 990pp.
- DEMMIG-ADAMS B. & ADAMS III W.W., 1992. -Photoprotection and other responses of plants to light stress. *Annu. Rev. Plant Mol. Biol.*, 43, 599-626.
- ENZELL C.R., 1985. -Biodegradation of carotenoids. An important route to aroma compounds. *Pure Appl. Chem.*, 57, 693-700.
- GOODWIN T.W., 1976. -*Chemistry and biochemistry of plant pigments*. Vol 1, 2ème Ed., Academic Press, Londres, 870pp.
- GUNATA Z., BAYONOVE C., BAUMES R. & CORDONNIER R., 1985. -The aroma of grapes. Localisation and evolution of free and bound fractions of some grape aroma components c.v. Muscat during first development and maturation. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 857-862.
- HARDING R.W. & SHROPSHIRE W., 1980. Photocontrol of carotenoid biosynthesis. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 31, 217-238.
- HUMBECK K., 1993. -Control of carotenoid synthesis by light. *Methods in Enzymology*, 214, 175-184.
- MARAIS J., VAN WYK C.J. & RAPP A., 1991. Carotenoid levels in maturing grapes as affected by climatic regions, sunlight and shade. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 12, 64-69.
- MARAIS J., VAN WYK C.J. & RAPP A., 1992. -Effect of sunlight and shade on Norisoprenoid level in maturing Weissert Riesling and Chenin Blanc grapes and Weisser Riesling wines. *S. Afr. Enol. Vitic.*, 13, 23-32.
- MINGUEZ-MOSQUERA M.I., JAREN-GALAN M. & GARRIDO-FERNANDEZ J., 1994. -Competition between the processes of biosynthesis and degradation of carotenoids during the drying of peppers. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 645-648.
- PARK S.K., MORRISON J.C., ADAMS D.O. & NOBLE A.C., 1991. -Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of Muscat of Alexandria grapes during development. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 514-518.

- RAZUNGLES A., BAYONOVE C., CORDONNIER R. & BAUMES R., 1987. - Etude des caroténoïdes du raisin à maturité. *Vitis*, 26, 183-191.
- RAZUNGLES A., BAYONOVE C., CORDONNIER R. & SAPIS J.C., 1988. - Grape carotenoids : changes during the maturation period and localization in mature berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39, 44-48.
- RAZUNGLES A., GUNATA Z., PINATEL S., BAUMES R. & BAYONOVE C., 1993. Etude quantitative de composés terpéniques, norisoprénoïques et de leurs précurseurs dans diverses variétés de raisin. *Sci. Aliments*, 13, 59-72.
- STRAUSS C.R., WILSON B., ANDERSON R. & WILLIAMS P.J., 1987. Development of precursors of C<sub>13</sub> Norisoprenoid flavorants in Riesling grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 23-27.
- WILLIAMS P.J., SEFTON M.A. & FRANCIS I.L., 1992. -Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor. In *Thermal and Enzymatic Conversions of Precursors to Flavor Compounds. ACS Symposium series n°490. Teranishi R., Takeoka M ; Güntert M. ; Eds., Am. Chem. Soc., Washington DC, Chapter 7, 74-86.*
- WINTERHALTER P., 1993. -The generation of C<sub>13</sub> Norisoprenoid volatiles in Riesling wine. Dans *Connaissances aromatiques des cépages et qualité des vins ACS Symposium International*, Montpellier, France, Ed. Revue Française d'Oenologie, 460 p, 65-73.

**Tableau 1.** Teneurs en caroténoïdes des baies de Syrah prélevées à trois stades : avant véraison, à maturité et à surmaturité.

teneurs en µg/kg de baies	juste avant véraison	à maturité	à surmaturité
Néochromes et néoxanthine	642	129	120
Violaxanthine	trace	37	30
Lutéoxanthine	trace	29	9
Lutéine-5,6-époxyde	absente	34	13
Flavoxanthine	172	34	8
Lutéine et isomères	2644	858	800
β-carotène	2314	547	530
<b>Total</b>	<b>5772</b>	<b>1668</b>	<b>1510</b>

**Tableau 2.** Teneurs en caroténoïdes et en composés glycosylés des baies de Syrah ayant subi des éclaircissements différents et prélevées juste avant véraison et à maturité.

Stades des baies	baies vertes		baies mûres	
	A	B	A	B
<b>Teneurs en caroténoïdes en mg/kg de baies</b>				
β-carotène	1746	1378	665	795
Xanthophylles	2595	1787	1232	1590
<b>Total</b>	<b>4341</b>	<b>3165</b>	<b>1897</b>	<b>2385</b>
<b>Teneurs en glycosides en µg/kg de baies</b>			<b>A</b>	<b>B</b>
alcools			1828	1820
composés en C6			409	339
terpénols			576	608
phénols			612	551
C <sub>13</sub> norisoprénoïdes			760	686
<b>Total</b>			<b>4185</b>	<b>4004</b>

A : baies de grappes recevant le rayonnement direct du soleil

B : baies de grappes situées au coeur du feuillage

**Tableau 3.** Teneurs en caroténoïdes et en composés glycosylés des baies de Syrah prélevées avant véraison et à maturité et ayant subi des éclaircissements différents durant leur phase de croissance et/ou de maturation.

Stades des baies Teneurs en caroténoïdes en mg/kg de baies	baies vertes		baies mûres		
	EE	OO	EE	EO	OO
$\beta$ -carotène	2314	1933	547	931	960
Xanthophylles	3458	2726	1121	1282	1321
<b>Total</b>	<b>5772</b>	<b>4659</b>	<b>1668</b>	<b>2213</b>	<b>2281</b>
Teneurs en glycosides en $\mu$ g/kg de baies			EE	EO	OO
alcools			2141	1883	1904
composés en C6			380	328	267
terpénols			469	472	421
phénols			805	652	694
C13 norisoprénoïdes			1028	863	888
<b>Total</b>			<b>4823</b>	<b>4198</b>	<b>4174</b>

Durant la durée de l'essai, les grappes (EE) sont dans les conditions d'éclaircissement naturel et les grappes (OO) sont mises sous caches. Les grappes (EO) avec la phase de croissance en conditions naturelles d'éclaircissement, sont mises sous caches de la véraison commençante à la maturité.