

# Influence du terroir sur la composition en flavonoïdes de la baie de raisin de Cabernet franc en Moyenne Vallée de la Loire

F. BROSSAUD<sup>1</sup>, J. RIGAUD.<sup>2</sup>, VERONIQUE CHEYNIER<sup>2</sup>, C. ASSELIN<sup>1</sup>, M. MOUTOUNET<sup>2</sup>

<sup>1</sup> I.N.R.A. Unité de Recherches sur la Vigne et le Vin  
42, Rue Georges Morel - BP 57 - 49071 Beaucozéd Cedex

<sup>2</sup> I.N.R.A. - I.P.V. Unité de Recherches des Polymères et des Techniques Physico-Chimiques  
2, Place Viala - 34060 Montpellier Cedex 1

## INTRODUCTION

Le terroir offre une grande variabilité de la typicité des vins produits. A la suite de dégustations intégrant plusieurs millésimes, l'analyse factorielle multiple des données sensorielles a fait ressortir un groupe de critères gustatifs contribuant à la notion de "Puissance", référencé "Puissance et Harmonie", qui permet de différencier les vins issus de divers terroirs de la Moyenne Vallée de la Loire (Pages *et al*, 1987). Cette notion fait référence à des données sensorielles regroupant le velouté, l'intensité d'attaque et l'intensité de fin de bouche. Ces critères gustatifs présentent des similitudes importantes avec ceux que l'on accorde aux polyphénols (Asselin *et al*, 1992). Afin de mieux comprendre l'effet terroir ainsi défini, une analyse détaillée des constituants phénoliques dans les pépins et les pellicules de raisins de Cabernet franc issus de différents terroirs a été réalisée.

## MATERIELS ET METHODES

L'essai a été conduit lors du millésime 1993. Il regroupe quatre parcelles de 100 souches issues de terroirs peu sensibles au millésime et représentatifs des potentiels viticoles extrêmes rencontrés en Moyenne Vallée de la Loire. Deux d'entre-elles (1DAM et IPOY), situées sur craie sablo-glaucieuse du turonien moyen, sont représentatives de terroirs fréquemment rencontrés et possédant une haute potentialité viticole. Une parcelle (3EL) également à fort potentiel viticole, mais sur sables argileux du sénonien, et une autre (2ING) produisant des vins de faible expression, implantée sur des colluvions sableuses sénoniennes, complètent le dispositif expérimental sélectionné.

Des prélèvements de 400 baies ont été réalisés de la véraison à la récolte avec une périodicité de 7 jours. Nous avons effectué deux échantillonnages fortuits de 100 baies pour chacun des prélèvements. Après avoir séparé et broyé sous azote liquide (Danguomeau) les pellicules et les pépins, nous avons extrait par le méthanol et analysé par CLHP les anthocyanes, les flavonols et les flavanols. Les flavanols polymères ont été isolés par chromatographie liquide basse pression sur TSKgel Toyopearl HW-40 (F). La caractérisation de ces derniers a été réalisée par thioacidolyse en présence de toluène- $\alpha$ -thiol (Prieur *et al*, 1994). Les produits de thioolyse, après réduction avec l'hydrogène en présence d'un catalyseur (NiRa), ont été analysés par CLHP.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1 - L'analyse de la pellicule

#### a - Les anthocyanes

L'analyse des teneurs anthocyaniques de la pellicule dans les baies issues de divers terroirs fait ressortir des différences quantitatives. Ainsi, au cours de la maturité, nous observons une accumulation des anthocyanes dans la pellicule. Cette phase d'accumulation se termine par un plateau, qui se stabilise aux environs de 200 mg

/100 baies dans les terroirs à fort potentiel viticole, mais seulement vers 100 mg /100 baies dans le terroir à faible potentiel viticole (2ING) (fig.1). Nous constatons donc un effet significatif du terroir sur la quantité globale d'anthocyanes biosynthétisés.

Toutefois, l'accumulation des anthocyanes dans les terroirs à fort potentiel viticole semble plus rapide que dans le terroir à faible potentiel, puisque dans ces terroirs la phase en plateau est atteinte dès le 20 septembre, soit quinze jours avant que celle-ci soit observée pour le terroir à faible potentiel viticole. Cette observation met en évidence des différences de précocité entre les terroirs. Enfin, nous constatons une légère chute des teneurs en anthocyanes dans les huit derniers jours qui précèdent les vendanges, ceci a souvent été relaté par la littérature et correspondrait à une dégradation enzymatique de ces pigments (Archier *et al*, 1992).

Pour compléter l'étude des anthocyanes, une prospection qualitative a été réalisée (fig. 2). Il apparaît que les 3-glucosides de malvidol et de delphinidol sont les anthocyanes majoritaires du Cabernet franc. Bien que la proportion de 3-glucoside de delphinidol soit plus faible et celle des dérivés du malvidol soit plus élevée dans les raisins du terroir 2ING, les compositions anthocyaniques des raisins issus des différents terroirs sont peu différentes sur

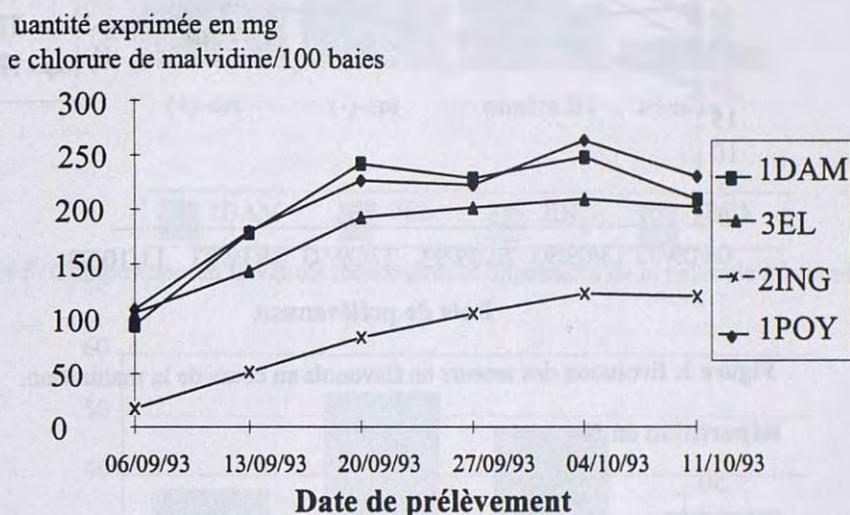


Figure 1. Evolution des teneurs en anthocyanes au cours de la maturation.

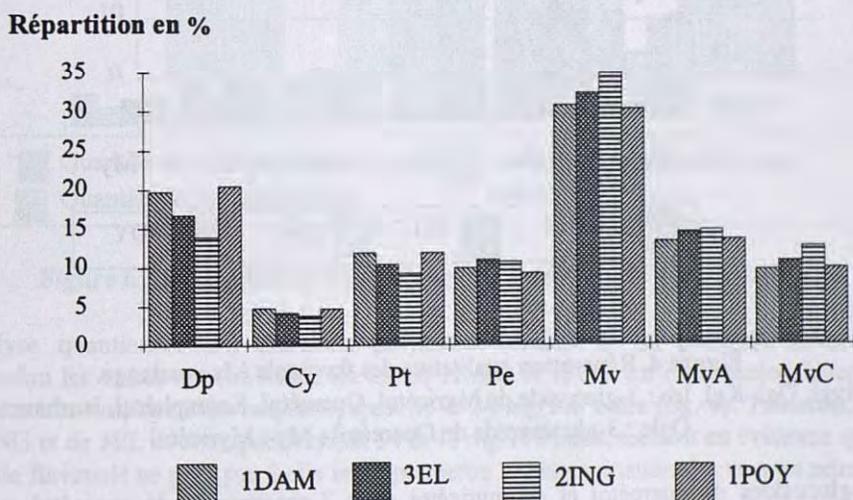


Figure 2. Répartition qualitative des anthocyanes à la vendange

(Dp, Cy, Pt, Pe, Mv : 3-glucoside de Delphinidol, Cyanidol, Pétunidol, Péonidol, Malvidol ; MvA : 3-Glucoside de Malvidol acétylé ; MvC : 3-glucoside de Malvidol -p-coumaroylé)

le plan qualitatif. Nous n'avons pas observé de modification des proportions anthocyaniques au cours de la maturation, contrairement à ce qu'avait observé Archier (1992) sur des cépages cultivés dans le sud de la France.

Notons cependant que certains travaux mettent en évidence l'influence du climat sur la biosynthèse qualitative des anthocyanes (Rogerro *et al*, 1986) et le faible nombre de parcelles étudiées doit nous inciter à la prudence face à ces premiers résultats.

### b - Les flavonols

A l'image de la composition anthocyanique, les unités terroir de forte potentialité viticole possèdent des concentrations en flavonols supérieures de 31,5 % à celles rencontrées dans l'unité terroir donnant des vins jugés de moindre qualité (fig. 3).

#### Quantité exprimée en mg de 3-glucoside de quercétol / 100 baies

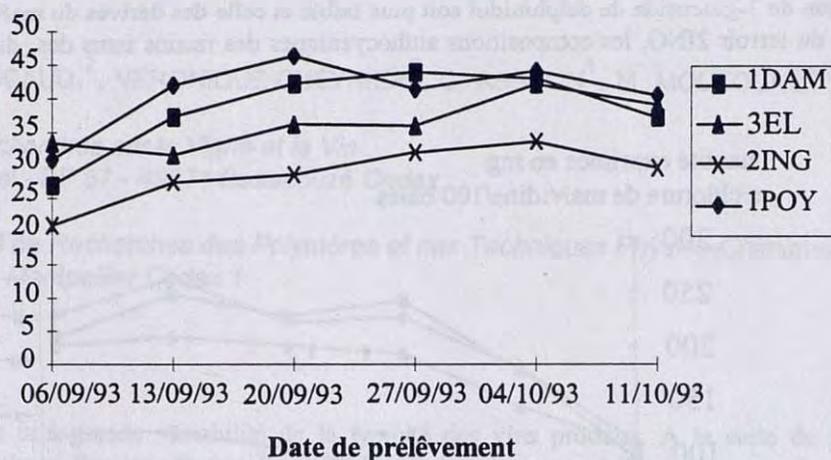


Figure 3. Evolution des teneurs en flavonols au cours de la maturation.

#### Répartition en %

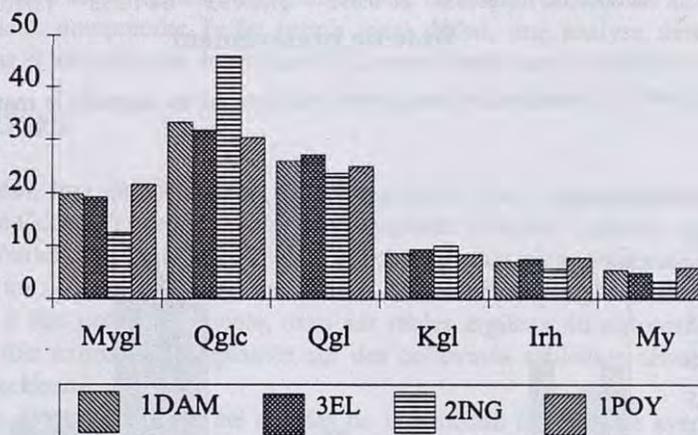


Figure 4. Répartition qualitative des flavonols à la vendange.

(Mygl, Qgl, Kgl, Irh : 3-glucoside de Myricétol, Quercétol, Kaempférol, Isorhamnétol  
Qglc : 3-glucuronide de Quercétol ; My : Myricétol)

Les 3-glucosides de quercétol et de myricétol et le 3-glucuronide de quercétol sont les flavonols majeurs du cépage Cabernet franc. L'analyse qualitative met en évidence une proportion plus importante de 3-glucuronide de quercétol dans le terroir de faible potentialité viticole, où il représente 46 % des flavonols contre 31 % en moyenne dans les autres terroirs. La teneur en 3-glucuronide de quercétol varie peu d'un terroir à l'autre, la forte proportion de cette molécule dans le terroir de faible potentiel viticole est induite par la déficience des autres flavonols (fig. 4).

### c - Les flavanols

L'analyse des flavanols monomères ou peu polymérisés de la pellicule ne permet pas de discriminer les terroirs entre eux (fig. 5). Toutefois, nous remarquons que dans l'unité terroir 2ING de faible potentiel viticole, la (+)-catéchine et le dimère B1 ((-)-épicatéchine (4 $\beta$ - $\rightarrow$ 8) (+)-catéchine) sont plus représentés, les teneurs y sont supérieures de 45 à 50 % par rapport à celles des autres unités terroir.

Quantité exprimée en mg  
de (+)-catéchine / 100 baies

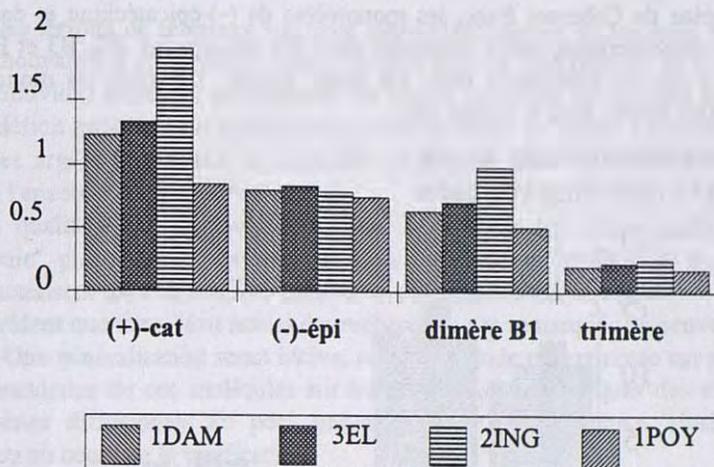


Figure 5. Composition en flavanols monomères et oligomères de la pellicule à la vendange.

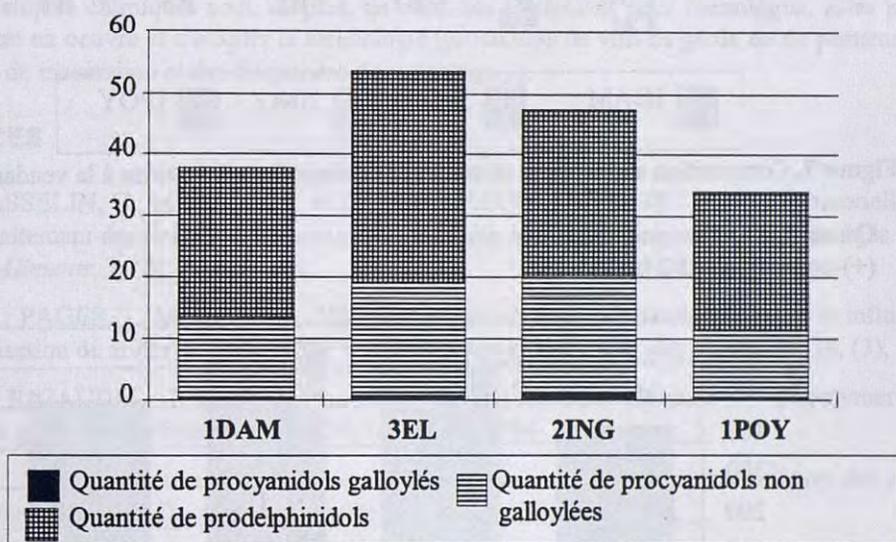


Figure 6. Composition en flavanols polymères de la pellicule à la vendange.

L'analyse quantitative des flavanols polymères (tanins) de la pellicule révèle des différences significatives selon les unités terroir. Ainsi, les unités 1DAM et 1POY sur craie sablo-glaucconieuse possèdent des compositions très voisines avec respectivement 38 et 34 mg/100 baies (fig. 6). Toutefois, les compositions voisines de 2ING et de 3EL avec respectivement 54 et 48 mg/100 baies, mettent en évidence que la composition en polymères de flavanols ne peut pas à elle seule permettre la discrimination des terroirs selon leur potentialité viticole.

Les flavanols polymères sont constitués de (-)-épicatéchine, de (+)-catéchine, d'épigallocatechine et de gallate de (-)-épicatéchine. Les tanins d'origine pelliculaire se distinguent de ceux des pépins par la présence spécifique d'épigallocatechine appelée aussi prodelphinidols qui représente jusqu'à 65% des unités monomères constitutives des tanins. Les chiffres de ces premiers dosages sont à relativiser, lors de cette première analyse, nous avons estimé le coefficient de réponse du thioether de benzyl et d'épigallocatechine, n'ayant pas la molécule à disposition.

Le degré moyen de polymérisation s'avère très élevé pour les tanins de la pellicule aux alentours de 30, sans comparaison avec celui des pépins qui avoisine 10, toutefois celui-ci ne permet pas de différencier les terroirs. En revanche, pour le millésime 1993, il apparaît que le terroir 2ING présente une moindre proportion de prodelphinidols et une richesse relative en flavanols galloylés comparativement aux autres terroirs.

## 2 - L'analyse des pépins

### a - Les flavanols monomères et oligomères

Dans les pépins de Cabernet franc, les monomères de (-)-épicatéchine et de (+)-catéchine dominent largement les formes oligomériques parmi lesquelles seuls les dimères B1, B2, B3 et B4 ont été dosés (fig. 7). Ces analyses révèlent peu de différences entre les unités terroir. Toutefois les monomères se retrouvent en quantité légèrement plus élevée dans le terroir 3EL.

Quantité exprimée en mg de (+)-catéchine/100 baies

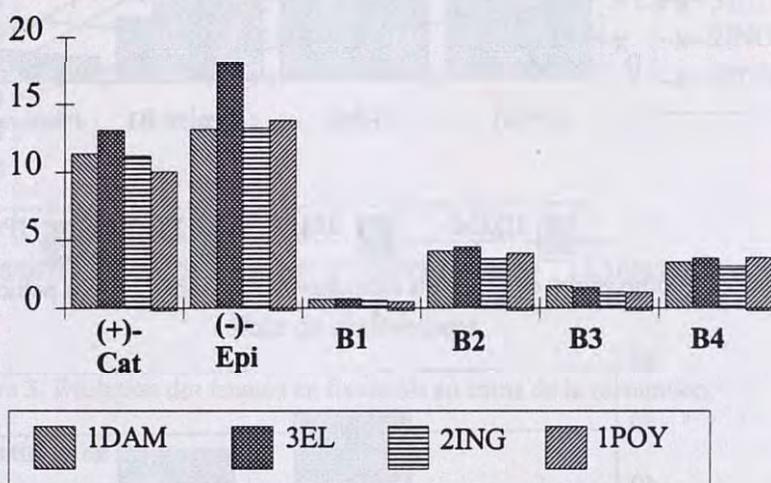


Figure 7. Composition en flavanols monomères et oligomères des pépins à la vendange.

Quantité exprimée en mg de (+)-catéchine / 100 baies

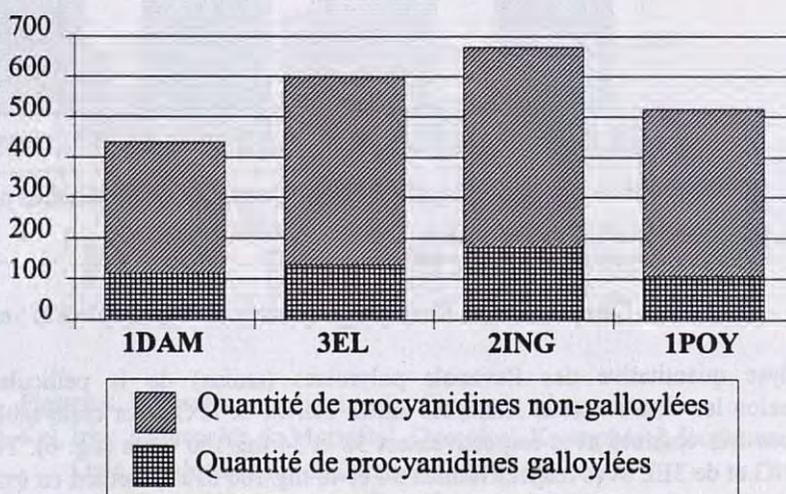


Figure 8. Composition en flavanols polymères des pépins à la vendange.

### b - Les flavanols polymères

Les quantités de tanins polymères dans les pépins sont dix fois plus importantes que celles rencontrées dans la pellicule (fig. 8). Les pépins provenant de terroirs de fort potentiel viticole présentent les teneurs en flavanols polymères les plus faibles, excepté dans le cas du terroir 3EL.

Au plan qualitatif, le degré moyen de polymérisation des tanins a une valeur proche de 10 quels que soient les terroirs rencontrés. Cependant, le terroir de faible potentiel viticole 2ING se caractérise par des tanins dont le degré de galloylation est plus élevé.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus, à partir de réseaux multiclonaux expérimentaux développés sur Cabernet franc en Moyenne Vallée de la Loire, ont mis en avant l'importance de quelques données chimiques de la composition des vendanges.

En résumé, les terroirs de référence sur craie sablo-glaucieuse du turonien moyen donnent les baies les plus riches en anthocyanes et en flavonols tandis qu'elles sont les plus pauvres en flavanols. Les baies issues des plantations sur colluvions sableuses sénoniennes sur argiles sableuses du turonien supérieur, sont par contre caractérisées par un déficit important en anthocyanes et leur richesse en tanins. La composition des baies issues d'un terroir sur sables argileux en place du sénonien est classée dans les niveaux les plus élevés pour les constituants dosés de l'ensemble des terroirs examinés.

Sur le plan qualitatif, les vendanges à l'origine des vins les mieux jugés par rapport au critère "Puissance et Harmonie", présentent des proportions de procyanidols galloylés et de 3-glucuronide de quercétol plus faibles et se caractérisent par leur relative richesse en flavonoïdes trihydroxylés.

Il est bien évident que dans l'état actuel des recherches, ces remarques ne peuvent être attribuées qu'aux cas précis examinés. Une généralisation serait hâtive, seule une étude programmée sur plusieurs millésimes sera à même d'évaluer l'incidence de ces molécules sur les critères organoleptiques des vins produits, prenant en compte les phénomènes diffusionnels du pool polyphénolique mis en cause, ainsi que les processus de stabilisation mis en jeu au cours de la vinification.

Pourtant, le parallèle établi avec les critères organoleptiques des produits finaux a permis une hiérarchisation des vendanges suivant leur capacité à produire des vins de qualité reflétant la typicité régionale. Ces caractéristiques chimiques sont, de plus, un outil très intéressant pour l'oenologue. Elles permettent entre autre de mettre en oeuvre et d'adapter la technologie (production de vins de garde ou de primeurs, variation des températures de macération et des fréquences de remontage...).

## REFERENCES

- PAGES J., ASSELIN, C., MORLAT R., ROBICHET JACQUELINE, 1987. L'analyse factorielle multiple dans le traitement des données sensorielles. Application à des vins rouges de la Vallée de la Loire. *Sciences des Aliments*, 7, (4), pp. 549-571
- ASSELIN C., PAGES, J., MORLAT R., 1992. Typologie sensorielle du cabernet franc et influence du terroir. Utilisation de méthodes statistiques multidimensionnelles. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 29, (3), pp. 129-154
- PRIEUR C., RIGAUD J., CHEYNIER V., MOUTOUNET M. 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds *Phytochemistry*, 36, (3), pp. 781-784
- ARCHIER P., 1992, *Etude analytique et interprétation de la composition polyphénoliques des produits de Vitis vinifera*. Thèse de Doctorat. Université de Aix-Marseille III, 167 p.
- ROGERRO J.P., COEN S., LARICE J.L., 1986, Etude comparative de la composition anthocyanique des cépages. Essais de classification. *Bull. Liaison Groupe Polyphénols*, 13, pp. 380