

de la vigne aux vins

Les (poly)phénols : de la vigne au vin

Résumé Cet article est un voyage au cœur de l'univers très coloré des (poly)phénols, les molécules les plus intéressantes du vin, avec comme guide les voies métaboliques sophistiquées empruntées par la vigne pour les créer (biogénèse) dans les conditions « normales » (saines) ou « dégradées » (moisissures...). Le voyage se poursuit par l'analyse et quelques interprétations de leur impact sur la qualité des vendanges (du raisin aux moûts) et s'achève avec celui sur le contenu des vins.

Mots-clés Aromagenèse, (poly)phénols, flavonoïdes, stilbénoides, tanins, vigne, raisin, cep, vin rouge, vin blanc.

Abstract Polyphenols: from vine to wine

This article is a journey to the heart of this very colorful universe of (poly)phenols, with as a guide the sophisticated metabolic pathways taken by the vine to create them (biogenesis), under "normal" (healthy) or "degraded" (mold, etc.) conditions. The journey continues with the analysis and some interpretations of their impact on the quality of the harvest (from grapes to must) and finally on the content of wines in (poly)phenols.

Keywords Aromagenesis, (poly)phenols, flavonoids, stilbenoids, tannins, vine, grape, stock, red wine, white wine.

Spécifiques du monde végétal, les (poly)phénols occupent une place importante dans la « chimie du vin », et bien que présents en quantité limitée (3 à 4,7 g/L dans les vins rouges, ~ dix fois moins dans les blancs), ces molécules complexes assurent la plupart des propriétés majeures, physico-chimiques (couleur, astringence...) et nutritionnelles (propriétés « santé ») du vin. Elles découlent de leurs structures phénoliques, c'est-à-dire aromatiques. La biogénèse sera utile pour une approche des structures des trois familles de (poly)phénols présents dans la vigne (bois et raisin), et donc dans le vin.

Les (poly)phénols : origine biogénétique, familles et structures

Le terme (poly)phénols désigne les « polyphénols vrais », qui doivent renfermer « plusieurs » (poly) noyaux aromatiques hydroxylés (« phénols ») [1], majoritaires dans le vin, aussi bien que les « phénols » (acides hydroxy-benzoïques ou -cinnamiques...) qui ne méritent pas ce titre puisqu'ils ne possèdent qu'un seul noyau phénolique et sont donc des phénols (figure 1).

Biogénèse des (poly)phénols végétaux

Les (poly)phénols sont ubiquitaires dans le monde végétal et les milliers de structures possibles, complexes, peuvent être regroupées en « familles » sur la base d'analogies structurales imposées par leur biogénèse, ce qui facilite grandement leur reconnaissance. On distingue en effet les polyacétates

des shikimates, et les flavonoïdes des stilbénoides (pour des métabolites ayant une origine mixte « polyacétates-shikimates »), en fonction du ou des précurseur(s) biogénétique(s) utilisé(s) par les plantes pour la biosynthèse *de novo* de leur noyau aromatique (aromagenèse). Les caractéristiques structurales de chacune sont des critères fiables pour leur classement.

Aromagenèse par la voie de l'acétate

Les six carbones du noyau phénolique de cette voie proviennent de trois molécules d'acide acétique. Le triacétyle **1** est cyclisé en une tricétone **2**, qui s'énolise spontanément en 1,3,5-tri-OH-benzène (AROM₁) ou phloroglucinol **3** (figure 2). Les métabolites issus de cette voie sont des polyacétates.

Très fréquents chez les plantes, les noyaux aromatiques portent tous la signature caractéristique de leur précurseur biogénétique, le tri-acétyle (3 x 2C) : leurs hydroxyles sont en position *méta*. Le phloroglucinol se retrouve tel quel, par exemple dans le cycle A de la plupart des flavonoïdes de la vigne.

Aromagenèse par la voie du shikimate

C'est la voie de biosynthèse de nombreux métabolites aromatiques primaires majeurs (aminoacides...), mais aussi de métabolites spécifiques comme les (poly)phénols. L'érythro-sephosphate **4** et le phosphoénolpyruvate **5** (PEP) sont les précurseurs de l'acide shikimique (shikimates) **6** (noyau à 6C, futur noyau aromatique), qui peut s'aromatiser directement (AROM₂₋₁) en acides hydroxybenzoïques **7** (C6 + C1), ou en

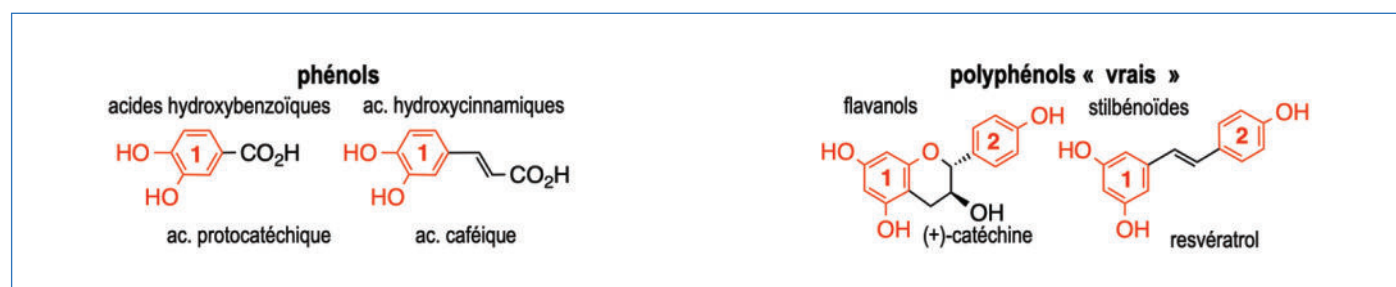


Figure 1 - Phénols à un seul noyau phénolique **1** (à 1, 2 ou plus OH), et « vrais » polyphénols, à deux noyaux **1** et **2**, au moins.

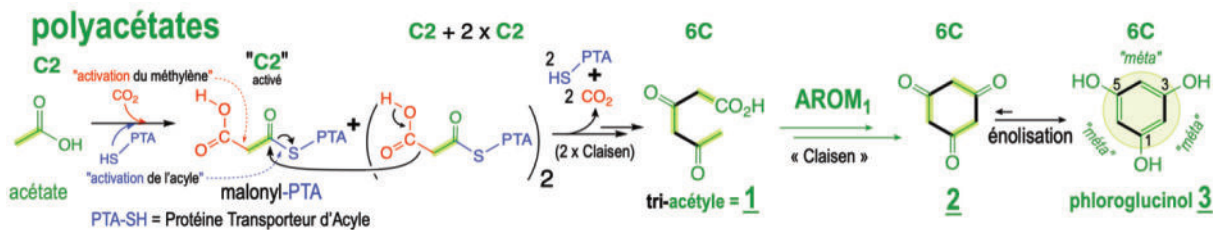


Figure 2 - Voie des acétates : les six carbones du noyau aromatique de cette voie proviennent de trois acides acétiques.

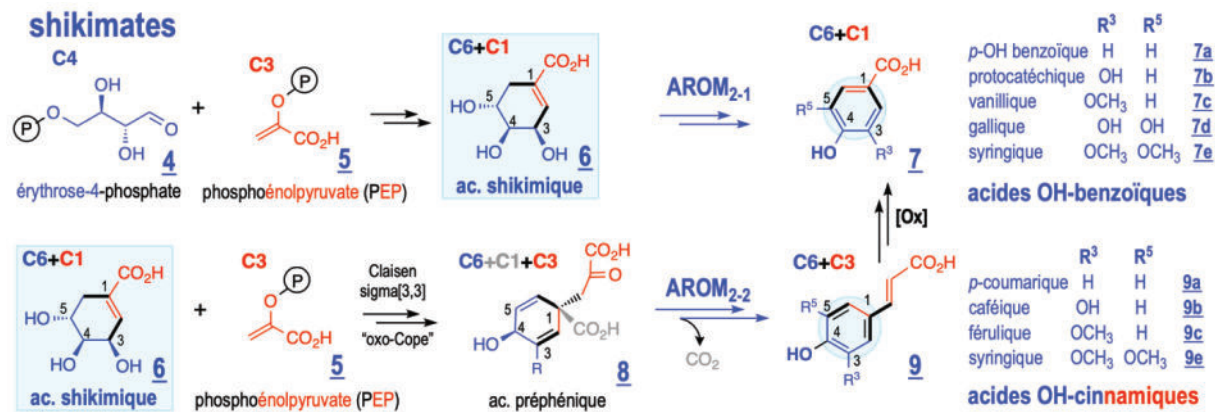


Figure 3 - Voie des shikimates.

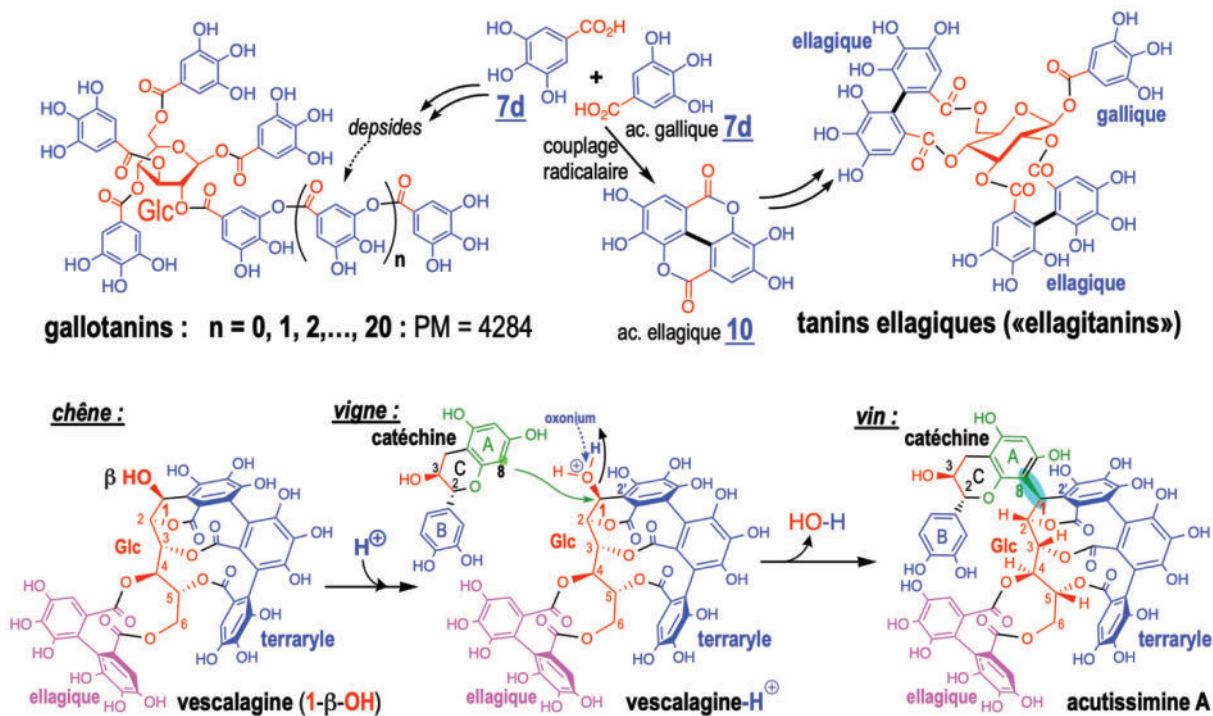


Figure 4 - Tanins gallique et ellagique : glucosylesters des acides gallique et ellagique et acutissimine A (du vin).

acides hydroxycinnamiques (AROM₂₋₂) **9** (C6 + C3), après addition d'un second PEP, et formation d'acide préphénique **8** (figure 3).

La caractéristique de cette voie est due là aussi aux précurseurs et, notamment, l'érythrose **4** : ses hydroxyles, « vicinaux » (sucre oblige), seront adjacents dans les shikimates, et donc en positions *ortho* (3,4,5-) dans les acides OH-benzoïques

ou -cinnamiques correspondants, et, par exemple, le cycle B des flavonoïdes de la vigne.

• Les tanins « galliques » et « ellagiques », des tanins œnologiques L'acide gallique **7d** et son dimère, l'acide ellagique **10**, sont caractéristiques des tanins du chêne (figure 4) : un sucre central (glucose) est estérifié par des acides galliques (gallotanins)

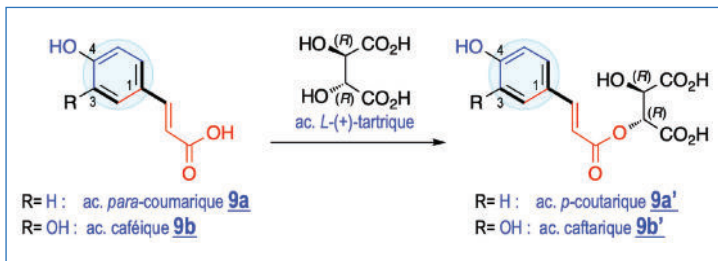


Figure 5 - L'importance des hydroxycinnamates **9**.

et/ou ellagiques (ellagitanins). Ces tanins « saponifiables » ne sont présents que dans un vin qui a été en contact avec eux (élevage en barrique, addition de copaux ou de tanins œnologiques de chêne). Cet enrichissement est davantage recherché pour lui apporter un goût boisé, des arômes de vanille... (la vanilline est de la famille!), que pour en augmenter les « propriétés santé », comme celles contre le cancer, découvertes pour l'acutissimine A [2] (figure 4). Elle se forme au cours du vieillissement du vin comme l'a montré Quideau [3] et peut contribuer, avec d'autres métabolites, aux phénomènes modifiant sa couleur, sa saveur...

• Les acides hydroxycinnamiques

Dans le raisin, les hydroxycinnamates **9** forment des esters de l'acide L-(+)-tartrique, présent en abondance : les acides coutarique **9a'** et caftarique **9b'** (figure 5), des constituants particulièrement oxydables du jus de raisin, qui peuvent être à l'origine, par exemple, du brunissement des moûts blancs, mais aussi participer aux phénomènes de vieillissement du vin.

• Les flavonoïdes et stilbénoides, des (poly)phénols mixtes : un même intermédiaire biogénétique

De nombreuses plantes possèdent les enzymes pour former un intermédiaire pivot **IP** (figure 6), reliant la voie d'aromatisation des acétates à celle des shikimates, qui marque une évolution majeure dans la chimie des plantes, car il leur permet d'accéder à une plus grande variété encore de (poly)phénols, qui possèdent deux cycles phénoliques : **A** (voie des acétates) et **B** (voie des shikimates). On en distingue deux grandes catégories : les flavonoïdes à 15 atomes de carbone et les stilbénoides à 14 atomes de carbone, entre lesquels une régulation très fine, d'une extrême importance, existe chez la vigne.

- Les flavonoïdes : la figure 7 présente de façon synoptique les cinq familles de flavonoïdes : les chalcones **12**, les flavanones **13**, les flavonoïdes **14**, les flavanols **15**, et les anthocyanes et anthocyanidols **16**. Flavanols et anthocyanes sont de loin les plus importantes pour la vigne, et donc pour le vin quantitativement (3,5 et jusqu'à 5g/L de vin rouge), mais aussi qualitativement : elles supportent une grande part des principales propriétés physico-chimiques/chimiques et organoleptiques qui font que le vin est vin (couleur, saveur, astringence, rondeur...), mais aussi nutritionnelles/santé du vin.

- Les flavanols : des tanins condensés, catéchiques ou procyanidoliques. Les tanins catéchiques sont des oligomères de flavanols **15**, les catéchine **15a** et épicatechine **15b**, reliées entre elles (« condensées ») par des liaisons interflavoniques (LIF) 4-6 ou 4-8, comme celles des dimères **B1** à **B8** (figure 7). À partir de trois résidus catéchiques, ces oligomères acquièrent des propriétés tanantes : c'est-à-dire l'aptitude à établir des interactions faibles, mais nombreuses et quasi instantanées, avec les protéines riches en prolines (PRP), notamment, comme c'est le cas des protéines salivaires qu'ils précipitent instantanément, et avec elles, le cortège de molécules d'eau de solvatation qui, habituellement, lubrifie la muqueuse, provoquant ainsi une sécheresse buccale (astringence). Cette sensation en bouche d'un vin dépend directement de la nature et de la quantité en ses tanins : elle peut être intense dans certains vins (rouges, bien sûr !), encore jeunes et issus de cépages connus pour leur richesse en flavanols, comme le Cabernet Sauvignon, le Malbec et surtout le Tannat. Le classement des meilleurs vins du monde, basé sur leurs propriétés cardiovasculaires, proposé par Corder [4], mesure leur capacité à inhiber la synthèse d'endothéline-1 par l'endothélium vasculaire (un facteur aggravant de l'hypertension) et accorde la palme aux vins du Grand Sud-Ouest de la France (Tursan, Madiran, Saint-Mont... où le Tannat règne en maître), devant ceux de la province de Nuoro en Sardaigne (deux régions viticoles choisies dans l'étude pour la longévité remarquable de leurs populations). Pour lui, ce résultat est clair : les cépages utilisés et les méthodes traditionnelles de vendange et d'élevage offrent des vins particulièrement riches en oligomères catéchiques. Ces tanins peuvent s'hydrolyser au cours du temps (comme c'est le cas dans la réaction accélérée de Bate-Smith), et participent ainsi aux évolutions des vins de garde, qui en sont riches.

- Les anthocyanes et anthocyanidols : littéralement, ce sont les colorants cyan des fleurs (du grec *anthos*). Les anthocyanes **16**

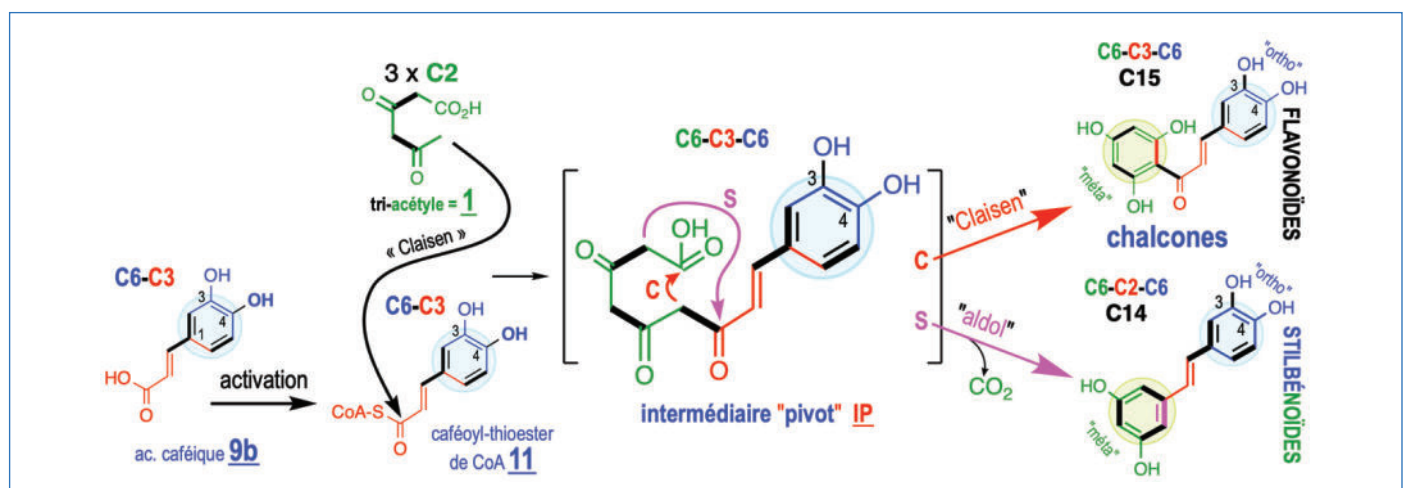


Figure 6 - Origine biogénétique commune des flavonoïdes en C6-C3-C6 et stilbénoides en C6-C2-C6.

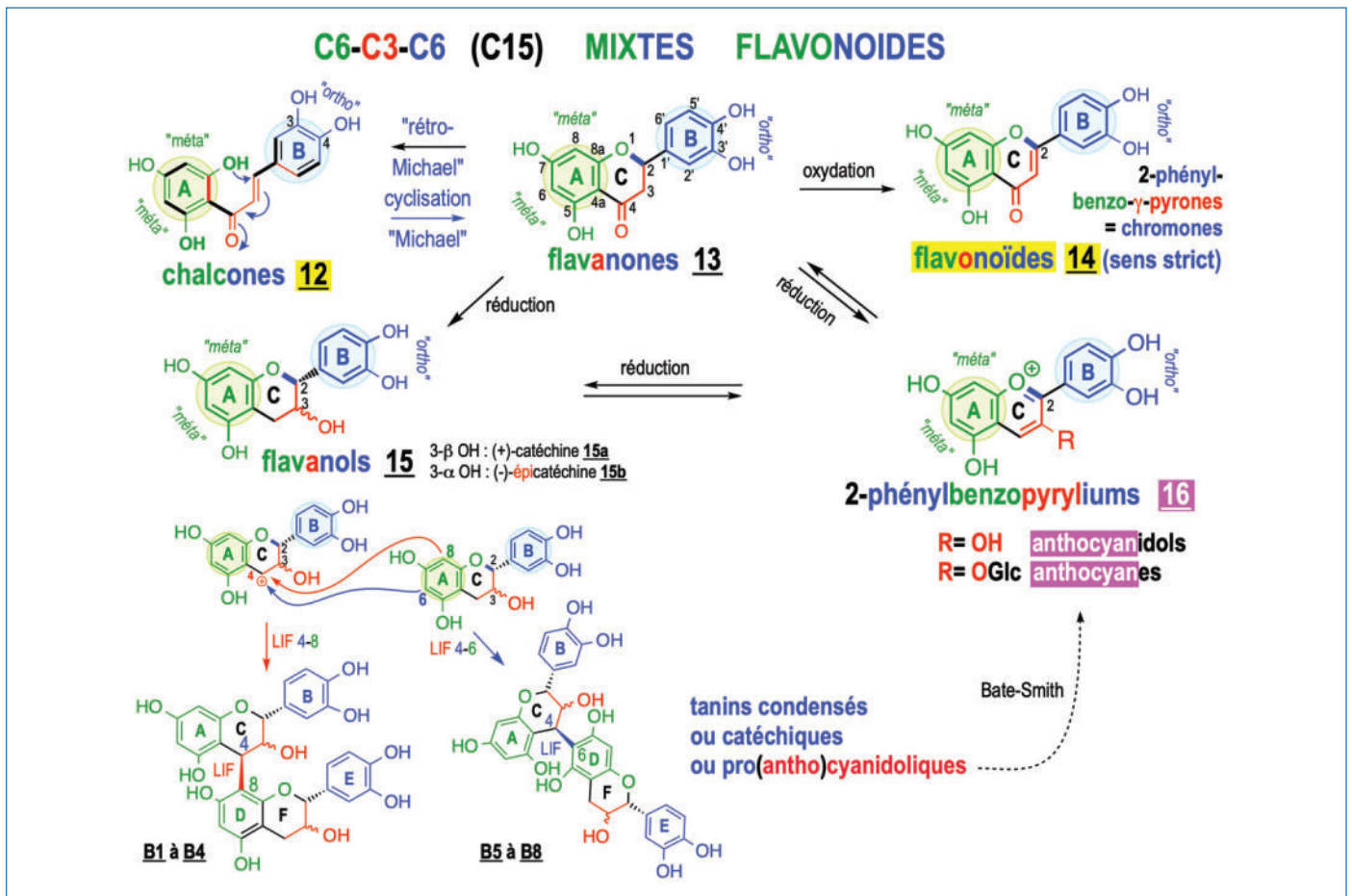


Figure 7 - Origine biogénétique des (poly)phénols de type flavonoïde (au sens large), en C6-C3-C6.

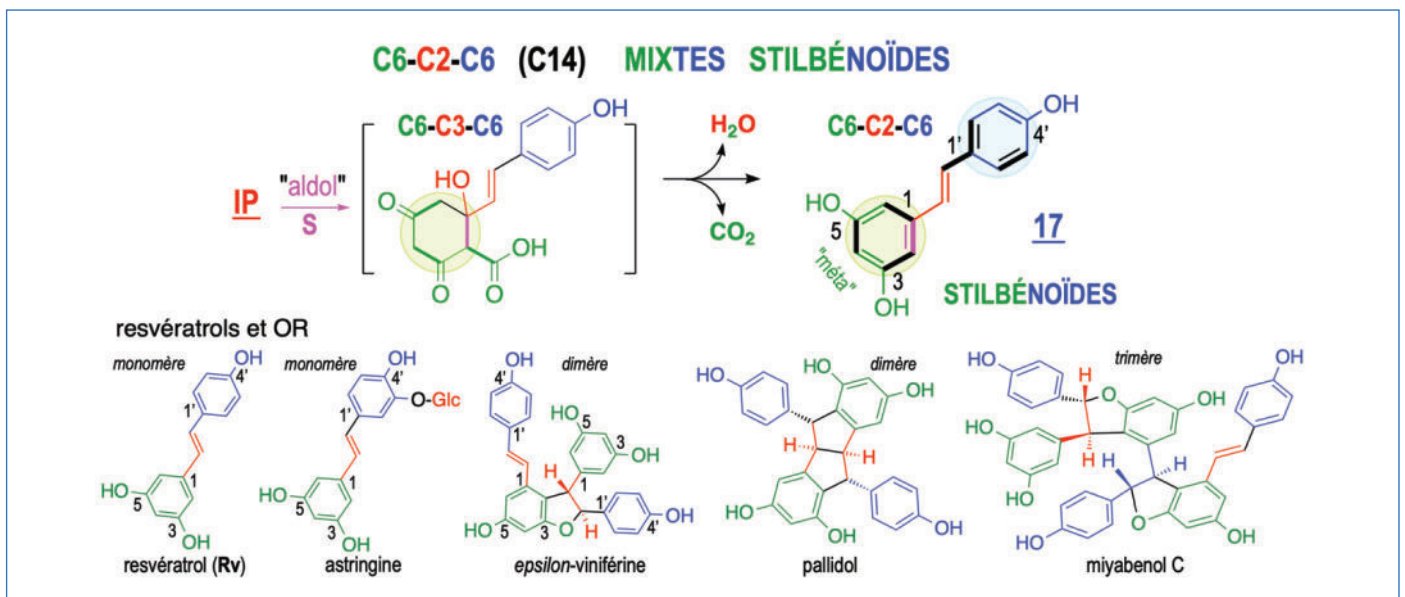


Figure 8 - Biogenèse des (poly)phénols de type « stilbène » en C6-C2-C6.

sont aussi les colorants des vins (figure 7). Situés essentiellement dans la pellicule des raisins noirs, tout l'art du maître de chai consistera à favoriser leur extraction par une macération prolongée du jus de raisin en fermentation avec les marcs pour les vins rouges, de la maîtriser à la minute près parfois pour les rosés, et d'éviter à tout prix ce contact pour les blancs (même à partir de Pinot noir, pour du Champagne blanc 1^{ère} cuvée, par exemple). Il y en a aussi dans les feuilles mais ils sont masqués par les chlorophylles (jusqu'à l'automne).

- Les stilbénolides : les stilbénolides **17** constituent, à côté des flavonolides, la deuxième grande famille de (poly)phénols issus de l'IP (voie mixte) par une réaction d'aldolisation (figure 8). Cette étape, réalisée par la stilbène-synthase, s'accompagne d'une décarboxylation et donne donc des (poly)phénols à 14 carbones, en C6-C2-C6. Ces (poly)phénols sont beaucoup moins abondants que les flavanols dans le vin, mais c'est la famille légendaire des resvératrols (*trans*-resvératrol) et des oligomères de Rv (l'OR de la vigne !).

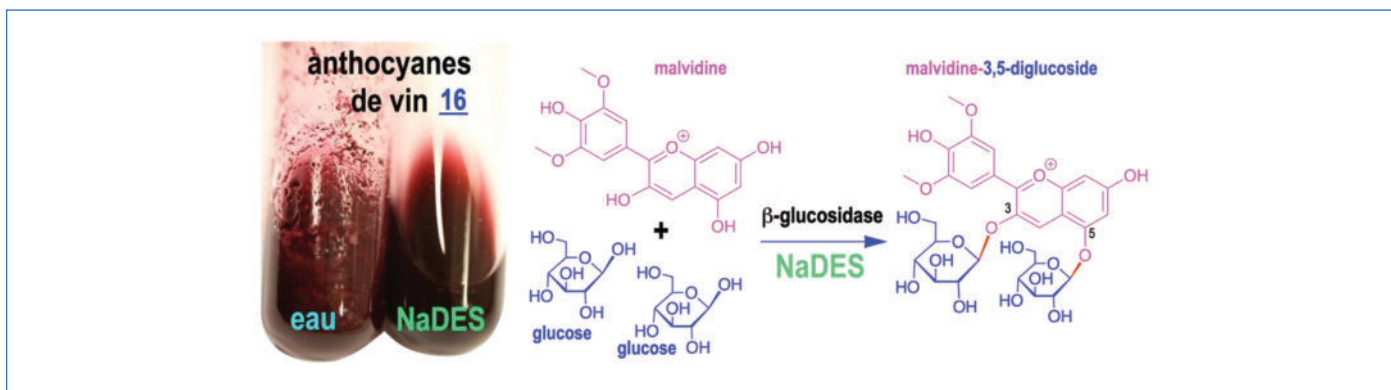


Figure 9 - Les anthocyanes du vin et l'enzyme du couplage ne sont solubles que dans des NaDES.

En résumé, nous venons de balayer les principales familles de (poly)phénols, en essayant de donner quelques-unes des clés efficaces de leur reconnaissance... Pour aller plus loin dans ce domaine très vaste, on peut partir d'une mise à jour récente [5] et consulter les articles cités.

La vigne et les (poly)phénols

La vigne est sans équivalent pour fabriquer les centaines (peut-être les milliers !) de molécules (poly)phénoliques dont elle a besoin pour assurer son métabolisme « de base ».

Comment la vigne fabrique-t-elle les trois principales familles de polyphénols ?

La vigne est une des rares plantes capables de produire une grande diversité, et en quantité aussi importante, de chacune des trois principales familles de (poly)phénols : les acides HO-cinnamiques, les flavonoïdes et les stilbénoides. Pour les deux premières, la question ne se pose pas, sauf peut-être à éclaircir celle de l'insolubilité des anthocyanes dans l'eau, mais l'idée selon laquelle les stilbénoides seraient des phytoalexines mérite d'être précisée.

Comment la vigne peut-elle synthétiser des flavonoïdes insolubles dans l'eau ?

Cette question est omniprésente en biologie, pour toutes les catégories de métabolites, car sans solubilité, pas de réaction chimique ! Verpoorte a apporté une réponse, éclatante de génie, à cette question, quand il a découvert les NaDES (« natural deep eutectic solvents ») en 2011 [6]. Non seulement des composés naturels, abondants, non toxiques (les sucres, les acides-alcools ou -aminés...), forment des eutectiques profonds quand ils sont en mélanges stœchiométriques idoines et restent donc liquides à des températures extrêmes (-80 °C, soit plus de 280 °C de diminution du point de fusion du saccharose s'il est en présence de fructose et de glucose équimolaires), mais encore, ces eutectiques ont des propriétés solvantes exceptionnelles qui ont permis à l'équipe de Leyden de les proposer comme le « lien manquant entre l'eau et les membranes pour expliquer le métabolisme et la physiologie cellulaire ». La vigne profite, à plusieurs niveaux, de l'intérêt de cette découverte. Elle doit, par exemple, son « débouillage », chaque printemps, à la formation de NaDES, et réalise ce tour de force de boucher (chaque hiver, pour se protéger du gel, en excluant l'eau, mélange solide) et redéboucher ses vaisseaux, pour les réutiliser chaque année (mélange liquide) ! Ce sont aussi les NaDES qui permettent de comprendre aussi comment la vigne peut réaliser la synthèse des anthocyanes **16** (glucosylation

des anthocyanidols), notamment, alors qu'ils ne sont pas « très » solubles dans l'eau (figure 9), ni même d'ailleurs la bêta-glucosidase qui doit réaliser le couplage. C'est quand même plus facile de « glucosyler » les OH de la malvidine quand le solvant comporte un tiers de glucose ! Enfin, nous avons de sérieuses raisons de penser que l'existence de NaDES, ayant comme composants des acides alcools (acides tartrique, malique, lactique...) et des minéraux (le vin peut renfermer jusqu'à 1g/L de K⁺ !), fasse toute la différence entre les variétés teinturières (au jus d'emblée coloré = anthocyanes solubles), et toutes les autres, au jus incolore !

Les stilbénoides de la vigne : des phytoalexines ?

L'idée très répandue selon laquelle les stilbénoides seraient des « phytoalexines » (produits synthétisés par la plante en réponse à une agression) mérite d'être précisée. Comme les cinnamates et les flavonoïdes, les resvératrols et leurs oligomères OR sont d'abord des constituants normaux (physiologiques), mais du bois de la vigne, et ne sont des « phytoalexines » que dans les feuilles et les fruits. Dans nos mains, l'extraction des OR de sarments de vigne, choisis les plus sains possible (donc, il ne peut s'agir de phytoalexines !) se fait avec des rendements de 1,5 % environ, soit 15 g/kg de matière sèche [7]. Le procédé a été industrialisé depuis et les rendements sur plusieurs milliers de tonnes ne laissent aucun doute : les OR, incluant ~20 % de Rv lui-même, sont bien présents en quantité dans les sarments. D'autres équipes ont montré clairement que ce sont des métabolites constitutifs du bois de la vigne (cep, sarments et rafles) [8-9], et à des teneurs au-delà du symbolique (700 µg/g de bois frais).

Un même « précurseur » IP, pour couvrir des besoins spécifiques aux tissus

Dans quel but la vigne fabrique-t-elle les trois catégories de (poly)phénols (acides HO-cinnamiques, flavonoïdes et stilbénoides) ? Une évidence pour les acides HO-cinnamiques ou -benzoïques : aucune plante ne saurait exister sur Terre si elle ne fabriquait ces métabolites ; ils sont vitaux ! Les flavonoïdes et les stilbénoides sont en fait au moins aussi essentiels que les métabolites primaires. La vigne consacre une part importante de son métabolisme à accumuler dans son bois (rafles, sarments) 1,5 % (du poids sec) de dérivés stilbéniques. C'est donc dans ce bois, qui reste vivant jusqu'au cœur (ici, pas de bois mort ni d'aubier) et pendant des décennies (plus d'un siècle, facilement), que la vigne accumule ses stilbènes, afin d'assurer la longévité de son cep ! N'oublions pas que le resvératrol a été décrit comme la petite molécule la plus puissante (parmi 17 000 testées !) à activer les sirtuines [10], les fameuses

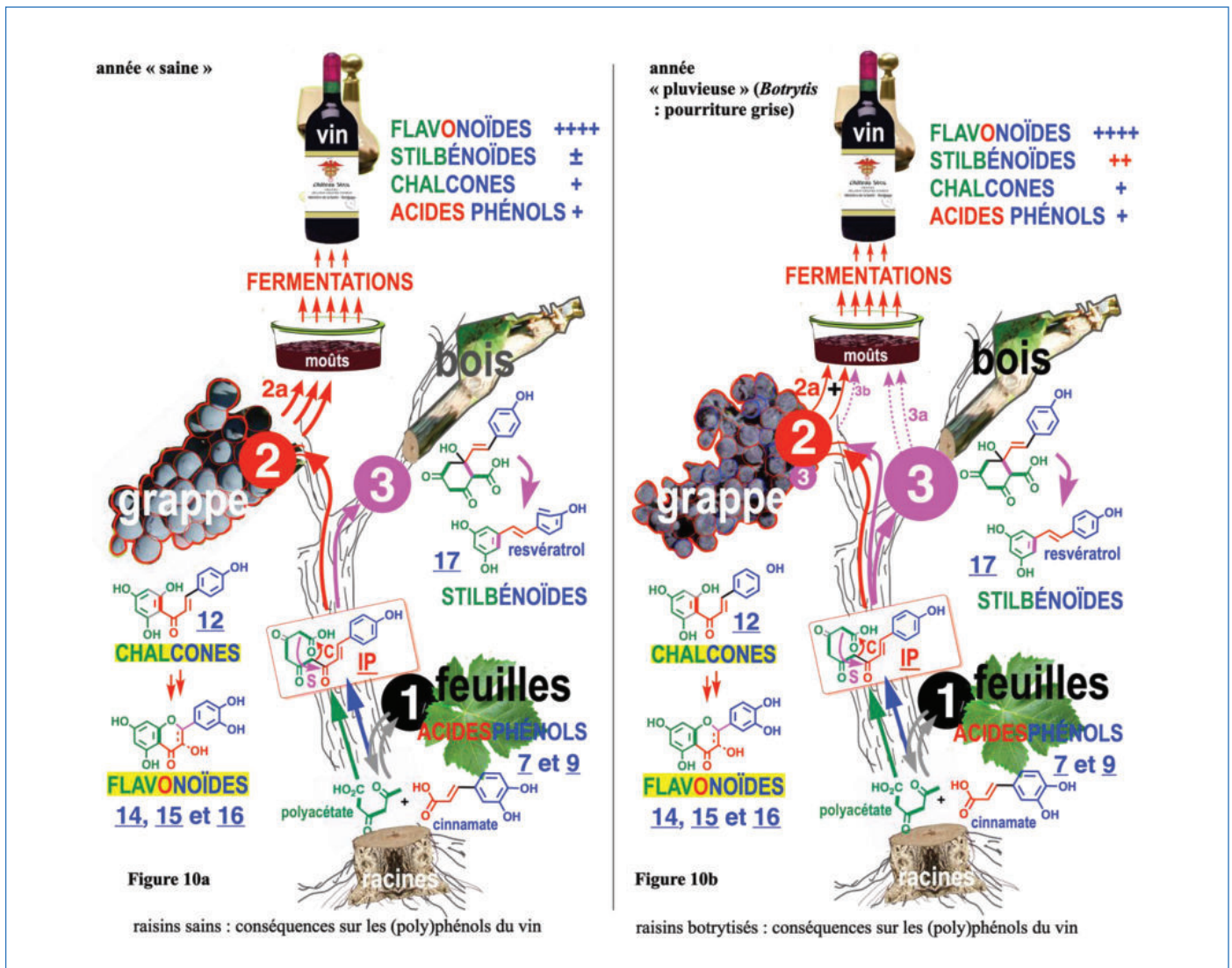


Figure 10 - Biogenèse des trois familles de polyphénols de la vigne à partir d'un précurseur unique (IP), via l'une des « voies » (1 à 3), selon l'organe et les conditions climatiques.

protéines de longévité découvertes en 2003 par Sinclair pour prolonger l'espérance de vie des levures. Il s'avère qu'elles sont universellement présentes, dans tous les êtres vivants, y compris bien sûr chez les plantes. Donc, comment le « bois de la vigne » (cep-sarments-rafles) ne serait-il pas le mieux protégé sur le long terme, quand il renferme jusqu'à 15 g de stilbénoides OR/kg de sarments ?

Pourquoi la vigne stockerait-elle, mais dans ses fruits cette fois (les grains de raisin : pellicule, pulpe et pépins), et en quantité comparable (15 g/kg), des flavonoïdes (au sens large), la catégorie de (poly)phénols la plus « antioxydante » qui soit, sinon pour les protéger intensément, mais sur une courte période (une année au maximum), puisque la semence (les pépins), promesse de pérennité de la vigne, est renouvelée chaque année ?

Les feuilles, enfin, partie de la vigne la plus exposée au soleil, sont aussi les plus riches en acides OH-phénols et leurs esters. Des (poly)phénols justement très efficaces pour assurer la protection des feuilles contre les rayons UV, qui sont abondamment utilisés comme conservateurs et filtres solaires (dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, par exemple).

De manière étonnante, la vigne est donc une plante la mieux protégée par la catégorie de (poly)phénols la plus performante à assurer la meilleure protection dans chacune de ses parties !

Comment la vigne s'y prend-elle pour fabriquer les bons (poly)phénols pour chaque tissu ?

Comment la vigne peut-elle fabriquer sélectivement les trois catégories de (poly)phénols (acides HO-cinnamiques, flavonoïdes et stilbénoides) ? Elle utilise l'intermédiaire unique **IP** assez universel, mais la vigne se singularise par la versatilité du système exceptionnel mis en place dans les conditions optimales (vendange saine ou année pluvieuse (pourriture grise...), figure 10).

La vigne doit donc produire les stilbénoides dans son bois, et dans ses fruits (grains de raisin, qui vont donner le vin) les flavonoïdes. Tout se passe comme si elle disposait de deux « vannes 3-voies » en série, alimentées par une « ligne principale » (racines) riche en précurseur (sève élaborée), dont elle utiliserait la sortie idoine, selon l'organe. Comme symbolisé sur la figure 10, le fonctionnement se fait à « trois voies » : le plus probable étant que la sélectivité nécessaire est assurée par l'expression des enzymes : resvératrol-synthase **3** pour le bois et CHS **2** pour le fruit, en année saine (figure 10a). Dans les cas d'une attaque par des pathogènes (*Botrytis*, *Plasmodium*...) en année pluvieuse, une induction des phytoalexines renforcera l'expression de la resvératrol-synthase, et donc une production de stilbénoides accrue dans les sarments **3** et nouvelle **3** dans les fruits (figure 10b) : voilà comment le resvératrol devient une « phytoalexine » du raisin, qu'on retrouvera

dans le vin. Le fonctionnement unique de ces voies métaboliques d'aromagenèse chez la vigne aura un impact sur le contenu (poly)phénolique du raisin, et donc sur les propriétés physico-chimiques, physiologiques et biologiques du vin. Il apparaît ainsi clairement qu'un vin, élaboré à partir du jus des baies alimentées par la voie 2 (conditions sanitaires idéales, *figure 10a*), renfermera très majoritairement des flavonoïdes. Il sera donc difficile d'y trouver, naturellement, du resvératrol.

L'avantage que cette « régulation » très fine de production des (poly)phénols donne à la vigne est que, selon le besoin et en fonction des conditions climatiques (réchauffement, pluviosité...), elle peut dévier l'une de ces voies (induction enzymatique dépendante des tissus) au profit de l'autre, sans compromettre ses chances de survie. Quelle plante fabuleuse !

Les (poly)phénols : des moûts au vin

Impossible de parler des (poly)phénols du vin sans parler d'abord des deux substances majoritaires qui jouent le rôle de solvants : l'eau et l'alcool.

L'eau

Bien sûr, l'élément essentiel quantitativement de cette boisson est l'eau (ca 85%), autant que qualitativement : le vin est une boisson alcoolisée dont l'eau est celle du fruit duquel il provient, et elle est filtrée par les racines ; on peut dire ainsi que c'est une eau « pure » !

L'alcool

L'alcool, deuxième en importance, donne au vin toutes ses autres qualités « santé », après celles de l'eau pure. Sans lui, impossible de parler de (poly)phénols dans le vin : ils ne sont pas solubles dans le seul jus (sucré) de raisin, qui est d'ailleurs incolore, même celui de raisins noirs, et ne le deviennent qu'après formation d'alcool par fermentation alcoolique (18 g de sucre du jus de raisin donnent 1° alcoolique, soit 10 g/L). Mais le vin n'est pas de l'alcool : il en contient, et cette part le valorise.

Curieusement, on peut se demander si la Nature ne serait pas complice des vigneron, car l'expérience nous a montré que le mélange hydroalcoolique idéal pour extraire les (poly)phénols des marcs de raisin était celui du vin (12-15° : 120-150 g/L). Le jus des variétés « teinturières » (c'est-à-dire utilisées pour le jus de raisin) est coloré directement, dès le pressurage, sans alcool. Cela veut dire, soit que leurs anthocyanes pour être solubles dans le jus sucré ont une structure différente des variétés non teinturières (ce qui n'est pas documenté), soit (l'explication la plus probable) c'est la formation dans ce jus de composants naturels organiques (acide tartrique, acide malique, tanins, sucres, anthocyanes, etc., et/ou de minéraux (la concentration en K⁺ dans le vin rouge peut atteindre 1 g/L), en quantités stœchiométriques idéales pour former des solvants eutectiques.

Les (poly)phénols

La composition en (poly)phénols du vin dépend de toutes les potentialités emmagasinées dans la grappe jusqu'à la vendange et de son état sanitaire à la vendange. Produit issu de la fermentation des moûts/jus sucrés de raisin, sa composition dépend directement de la qualité du jus de raisin, mais également de la capacité des (poly)phénols à être extraits pendant l'étape de fermentation/macération. Plusieurs points

sont à considérer concernant la composition du vin en (poly)phénols :

- Les (poly)phénols ne sont pas solubles dans l'eau seule : on peut très bien « vinifier en blanc » avec des raisins noirs (cas du Pinot Noir en Champagne). Dans ce cas, les seuls (poly)phénols du vin blanc sont ceux qui sont solubles dans le jus au moment du pressurage (il est coloré en jaune par la présence des quinones, des flavonoïdes (*sensu lato*), des chalcones). Sa richesse en resvératrol est très faible.

- Les (poly)phénols ne sont solubles que dans un mélange d'eau + alcool (issu de la fermentation, la part qui valorise le vin). La solubilité est optimale pour une teneur d'environ 12-15 % (une question : les levures seraient-elles complices ?).

- Quid de l'impact du changement climatique sur le devenir du vin ? En fait, si la vigne survit au réchauffement, les teneurs en sucres vont augmenter, mais la teneur en alcool ne dépassera guère les 14,5-15° car les levures meurent au-delà et la fermentation s'arrête. L'excès de sucre va alors apparaître : c'est en concentrant les moûts (> 265 g de saccharose/L = vins jaunes, vins de paille, vins de Sauternes par la pourriture noble due au Ciron...) qu'on obtient naturellement les « liquoreux ». Leurs belles couleurs jaunes traduisent une teneur en polyphénols accrue (quinones des acides OH-cinnamiques et leurs dérivés...).

- Quand la vinification a lieu en présence des marcs (macération), alors le mélange eau + alcool qui apparaît solubilise les procyanidines (tanins catéchiques et du chêne, selon le cas). Elles sont majoritairement concentrées à la surface des pépins (protection maximale), et dans le cas de raisins noirs, l'extraction des anthocyanes des pellicules conduit à un vin coloré (c'est la vinification en rouge). C'est dans ce cas que les teneurs maximales en tanins sont obtenues (certains grands vins méritent plus de 40 jours de macération). Le record a été pour un vin de Graves Pessac-Léognan, avec 4,7 g/bouteille. Autant dire que la langue était scotchée à la moindre goutte... mais un grand vin de garde !

Le resvératrol

Le resvératrol (Rv) dans un vin (toujours limité à 5-7 mg/L pour le vin rouge) provient de son extraction à partir des rafles, dans lesquelles il est le principal composant polyphénolique « naturel ». Elles sont placées à fermenter avec les autres marcs (pulpe, pépins, pellicules), car les vins rouges, qui ont un temps de macération long, sont systématiquement plus riches en Rv que les vins blancs qui n'en contiennent pratiquement pas (et ce pour des qualités de vendanges identiques), mais aussi parce que les vins rouges des régions qui n'exigent pas l'éraflage renferment à peu près tous les ans les mêmes quantités de Rv, quelle que soit la qualité des vendanges (saines ou pas).

Ainsi, il ne suffit pas d'affirmer que « *le Rv est une phytoalexine polyphénolique présente dans les baies de raisin...* », pour que, *de facto*, celui présent dans les vins rouges en tire son origine, et en tout cas surtout pas qu'il est le « *principal polyphénol* ».

La présence de stilbénoides dans le jus et, par conséquent dans le vin, a un lien étroit avec l'état sanitaire du raisin au moment du pressurage : plus il est sain, moins il y en a. D'ailleurs, en région bordelaise (où l'AOC exige l'éraflage), on redoute les « goûts herbacés » (sans doute signature d'une mauvaise qualité de vendanges ?), qui sont assez spécifiquement reliés aux stilbénoides.

Pour les vins blancs, le jus sucré est écarté des marcs, juste après pressurage. Il ne peut donc y avoir extraction du « Rv »,

présent dans les rafles ou dans les baies, par le jus en fermentation. Les teneurs des vins blancs en Rv reflètent celles initialement présentes dans le jus, vraiment très faibles, si on considère sa très faible solubilité dans l'eau.

La chimie du vin n'a pas fini de nous étonner

Après avoir présenté la structure, les propriétés physico-chimiques et organoleptiques des (poly)phénols de la vigne, les voies métaboliques exceptionnelles empruntées par la vigne pour créer ces molécules aromatiques, et l'impact de la qualité des vendanges sur le contenu des vins en (poly)phénols, deux découvertes méritent d'être soulignées, car elles devraient avoir des prolongements intéressants :

- Les NaDES : une meilleure connaissance de ces solvants physiologiques exceptionnels, comblant les lacunes de notre connaissance d'un bon nombre de réactions biologiques/enzymatiques, apporterait sans aucun doute au domaine de la viticulture comme de l'œnologie. Probablement faudra-t-il, dans les prochaines années, reconsidérer bon nombre de conclusions sur les teneurs des vins en (poly)phénols en fonction des progrès réalisés sur la connaissance des NaDES dans les moûts, en considérant par exemple l'alcool, les tartrates mixtes des divers minéraux, comme des « composants » de ces eutectiques...

- Les sirtuines (« silencing information regulators ») : ces protéines nucléaires et cytoplasmiques (au nombre de sept chez l'homme) jouent un rôle essentiel dans le contrôle de l'énergie, de la respiration et donc, du stress oxydant, tous ces facteurs étant étroitement liés au débat sur « vin et santé »,

dans lequel le chimiste peut apporter une contribution majeure...

[1] S. Quideau, Why bother with polyphenols?, **2008**, www.groupepolyphenols.com/the-society/why-bother-with-polyphenols

[2] Y. Kashiwada *et al.*, Tannins as potent inhibitors of DNA topoisomerase II in vitro, *J. Pharm Sci.*, **1993**, 82(5), p. 487-492.

[3] S. Quideau *et al.*, DNA topoisomerase inhibitor acutissimin A and other flavanellagitanins in red wine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42(48), p. 6012-14.

[4] R. Corder *et al.*, Oenology: red wine procyanidins and vascular health, *Nature*, **2006**, 444(7119), 566.

[5] J. Vercauteren, Vin et ses constituants « santé » : où en est-on, en 2019 ?, in *Vin et santé : qu'en pensent les médecins ?*, F. Agricole (ed.), Éditions France agricole, **2019**, p. 71-92.

[6] Y.H. Choi, J. van Spronsen, R. Verpoorte *et al.*, Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, *Plant Physiology*, **2011**, 156(4), p. 1701-05.

[7] J.-C. Delaunay, C. Castagnino, C. Chèze, J. Vercauteren, Preparative isolation of polyphenolic compounds from *Vitis vinifera* by centrifugal partition chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 964(1-2), p. 123-128.

[8] P. Langcake, R.J. Pryce, The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury, *Physiol. Plant Pathol.*, **1976**, 9(1), p. 77-86.

[9] L. Bavaresco, C. Fregoni, E. Cantu, M. Trevisan, Stilbene compounds: from the grapevine to wine, *Drug Exp. Clin. Res.*, **1999**, 25(2-3), p. 57-63.

[10] K.T. Howitz *et al.*, Small molecule activators of sirtuins extend *Saccharomyces cerevisiae* lifespan, *Nature*, **2003**, 425(6954), p. 191-196.

Joseph VERCAUTEREN,
Professeur de pharmacognosie (retraité), Université de Montpellier.

* jvercauteren@wanadoo.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,	Actualités, Les journées..., Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseaux sociaux,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2023 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2018
- ◆ Pour les abonnés : 2019 → 2023



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - secretariat.national@udppc.asso.fr

