

Passerillage: effet sur l'acide malique et tartrique dans les baies de Syrah et Merlot

Markus RIENTH¹, Patrick SCHOENENBERGER¹, Michaela SCHUMANN^{1,3}, Marilyn CLÉROUX¹, Fabrice LORENZINI², Vivian ZUFFEREY⁴ et Johannes RÖSTI⁵

¹ Haute Ecole de Changins, 1260 Nyon, Suisse

² Agroscope, 1260 Nyon, Suisse

³ Geisenheim University, Institut für Allgemeinen Weinbau, 65366 Geisenheim, Allemagne

⁴ Agroscope, 1009 Pully, Suisse

⁵ Office de la viticulture et d'agroécologie, 2012 Auvernier, Suisse

Renseignements: Markus Rienth, e-mail: markus.rienth@changins.ch



Introduction

La température de surface de la terre devrait augmenter de 2 à 4 °C d'ici à la fin du siècle, selon les prévisions des climatologues. La culture de la vigne et la production de vin sont déjà affectées par le réchauffement climatique et le seront encore à l'avenir. Ces effets sont importants économiquement dans de nombreuses parties du monde et s'intensifieront avec l'augmentation de la température moyenne mondiale.

Si certains effets seront bénéfiques pour la production de vin dans certaines contrées, on peut s'attendre aussi à des conséquences parfois négatives pour la

production et la composition des raisins et des vins dans d'autres régions. L'augmentation de la température agit sur la phénologie de la vigne. La maturation a donc lieu plus tôt dans la saison, à la période la plus chaude de l'année (Duchêne et Schneider, 2005).

Parmi les conséquences les plus problématiques de l'accroissement de la température figurent l'accumulation accrue de sucres, la dégradation accélérée de l'acide malique (Rienth *et al.*, 2014, 2016), la diminution de la teneur en anthocyanes dans les baies rouges en raison de la dégradation ou de l'inhibition de leur biosynthèse, avec de possibles variations dans l'acylation (Rienth *et al.*, 2021) et des changements dans le poten-

tiel aromatique (Keller, 2010a). Les effets les plus importants sont susceptibles d'être observés dans les régions viticoles où les cépages traditionnels, auparavant bien adaptés, continueront d'être cultivés. La majorité des régions viticoles nécessiteront des ajustements, notamment au niveau des techniques culturales et du choix du matériel végétal, soit les cépages et les porte-greffes (Hannah *et al.*, 2013). Une bonne connaissance de la physiologie des baies (accumulation des sucres, dégradation des acides malique et tartrique) s'avère déterminante pour adapter les mesures culturales au vignoble (van Leeuwen et Destrac-Irvine, 2017) en combinaison avec la sélection de terroirs (altitude, exposition) (Rienth *et al.*, 2020) et l'adaptation du matériel végétal (Wolkovich *et al.*, 2018).

Le développement des baies comporte une phase de croissance verte et une phase de maturation, qui sont séparées par une phase de latence. Durant la première phase, les baies croissent d'abord par division cellulaire, puis par expansion cellulaire avec l'accumulation des tanins et des acides tartrique et malique. Durant la période dite du plateau herbacé, le grossissement des baies cesse, ainsi que l'accumulation d'acides organiques. Au cours de la phase suivante de maturation, la baie ramollit très rapidement en vingt-quatre heures, puis la croissance reprend, accompagnée d'une accumulation d'anthocyanes et de sucre et d'une dégradation de l'acide malique (Kuhn *et al.*, 2013). Les acides organiques qui dominent dans la majorité des espèces de fruits sont l'acide citrique et l'acide malique. Cependant, dans les raisins au stade de pré-véraison (*Vitis* et *Muscadinia*), l'acide tartrique et l'acide malique constituent environ 90% des acides organiques (Kuhn *et al.*, 2014). Durant la maturation des baies, la dégradation des acides est principalement due à la respiration de l'acide malique, qui dépend de la température. La quantité d'acide tartrique dans la baie reste stable, mais sa concentration (g/l) diminue en raison du phénomène de dilution, liée à l'augmentation du volume des baies (Rösti *et al.*, 2018).

L'acidité joue un rôle essentiel dans la perception sensorielle et la stabilité microbiologique des vins. La recherche scientifique, menée sur la dégradation des acides organiques, s'est principalement focalisée sur le métabolisme de l'acide malique (Etienne *et al.*, 2013). Rares sont les études réalisées sur le métabolisme de l'acide tartrique en relation avec les conditions climatiques et les effets des conditions abiotiques. Or, dans la mesure où, en conditions de hautes températures, l'acide malique est respiré par la baie, la teneur en acide tartrique est d'autant plus importante pour assurer que les baies aient malgré tout une acidité suffi-

Résumé L'étude visait à caractériser les changements biochimiques lors du passerillage des baies de deux cépages (Syrah et Merlot), en tenant compte particulièrement de l'évolution de l'acide tartrique et de l'acide malique. Des baies de raisins ont été séchées à différentes températures, soit à 9, 15, 21 et 27 °C. Le passerillage a causé une perte de poids de baie allant jusqu'à 45%, une augmentation de la concentration en sucres de l'ordre de 70%. Les concentrations en acide malique et tartrique des baies ont chuté de l'ordre de 60% environ et de 49% respectivement. La diminution de l'acide tartrique étant surprenante (car il n'est normalement pas métabolisé dans la baie après véraison), l'explication a été trouvée grâce à des analyses de potassium. La concentration d'acide tartrique a baissé, car il a précipité, à l'intérieur des baies ou lors de l'échantillonnage, sous forme de tartrate d'hydrogène de potassium. Cette découverte a permis d'exclure un catabolisme de l'acide tartrique dans la baie. Cette étude tend à démontrer que des précipitations d'acide tartrique peuvent provoquer d'importants biais analytiques dans les expériences physiologiques. Les méthodes analytiques courantes semblent être inappropriées et conduisent à des résultats discordants parmi de nombreuses études.

sante pour la qualité du vin. Une teneur naturellement élevée en acide tartrique semble représenter un critère de sélection important pour les nouveaux cépages. En effet, les cépages ayant une forte concentration naturelle d'acide tartrique sont considérés comme mieux adaptés aux hautes températures (et donc aux futures conditions climatiques) (Duchêne *et al.*, 2014). Par ailleurs, la teneur en potassium des moûts joue également un rôle important dans l'acidité finale des vins et leur pH. En effet le potassium précipite avec l'acide tartrique, donc cela diminue l'acidité. Les cépages et les porte-greffes qui assimilent mal le potassium dans leurs baies ont un pH plus bas et des acidités plus élevées en vins. La précipitation du tartrate de potassium est inversement proportionnelle à la teneur en potassium des moûts. Dans les raisins, la synthèse de l'acide tartrique résulte de la dégradation de la vitamine C

(L-acide-ascorbique) par plusieurs étapes chimiques (Burbidge *et al.*, 2021). L'acide ascorbique est formé dans les plantes par oxydation des sucres, tels que le glucose, le mannose et le galactose ou l'acide galacturonique dérivé de la pectine par la voie Smirnoff-Wheeler, qui a été largement étudiée en raison de son importance dans toutes les plantes et de la valeur intrinsèque pour le régime alimentaire humain.

Si la baie et ses cellules sont intactes et s'il n'y a pas d'infection avec des pathogènes comme, notamment, *Botrytis cinerea*, aucune dégradation de l'acide tartrique ne peut avoir lieu dans la baie pendant la maturation (Burbidge *et al.*, 2021).

Une baisse de la teneur en acide tartrique n'a donc que rarement été signalée jusqu'à présent. Une explication simple pourrait provenir du fait que les viticulteurs considèrent l'acide tartrique sur la base d'une concentration et non d'une teneur par baie. Un échantillonnage trop faible et une grande hétérogénéité dans la maturation des baies expliquent en partie que la diminution de l'acide tartrique ne soit pas toujours détectée.

La technique du passerillage des raisins hors souches (sur claies par exemple) est utilisée pour produire des styles de vins particuliers dans des régions spécialisées, tels que les vins Passito et Amarone. Quelques études sur le passerillage des baies de raisin se sont concentrées sur les aspects moléculaires, biochimiques et physiologiques (Zenoni *et al.*, 2016).

L'objectif principal de cette étude était de confirmer et de caractériser la cinétique d'une baisse de l'acide tartrique durant le passerillage des baies. A cet effet, une série d'expériences ont été menées sur le passerillage de baies de Syrah et de Merlot, à température contrôlée, après un échantillonnage strict et élevé de baies. L'étude visait aussi à améliorer la compréhension du développement des métabolites primaires pendant le passerillage des baies.

Matériel et méthodes

Les cépages Syrah et Merlot ont été choisis dans cette étude en partie parce qu'ils ont servi comme modèles métaboliques et transcriptomiques distincts dans des expériences de passerillage précédentes (Zenoni *et al.*, 2016). Par ailleurs, les deux variétés à maturité plutôt tardive n'ont jamais été cultivées historiquement dans les régions septentrionales, et pourraient devenir des alternatives intéressantes à des cépages beaucoup plus précoces, en réponse au réchauffement climatique.

La première parcelle de Syrah est située dans le canton de Vaud, à Bursins. Les vignes sont plantées sur le porte-greffe 3309C, taillées en Guyot et palissées

verticalement. La deuxième parcelle de Merlot (RAC19) est située à proximité de la station de recherche d'Agroscope à Changins (Nyon). Les vignes sont plantées sur le porte-greffe 3309, taillées en Guyot et palissées verticalement. Des échantillons de baies ont été collectés dans les deux vignobles avec un suivi du développement des baies afin de choisir le moment opportun pour déclencher l'expérience de passerillage hors souche. L'échantillonnage des deux contrôles (Syrah et Merlot) a commencé avant la véraison.

Les expériences de passerillage des baies ont débuté lorsque le taux de sucre a atteint 20,5°Brix/85°Oechsle (pour le Merlot, 13 septembre 2016) ou 18,7°Brix/77°Oechsle (pour le Syrah, 7 octobre 2017). Le poids moyen des baies était de 1,8g pour la Syrah (tab. 1) et de 1,2g pour le Merlot (tab. 2). Environ 140kg de grappes entières ont été vendangés et répartis uniformément dans 24 boîtes en plastique perforées (20cm x 40cm x 10cm), en une seule couche, afin de permettre une circulation optimale de l'air. Les températures dans les quatre chambres (4cm x 3cm x 3m) ont été ajustées pendant 30 jours à 9, 15, 21 et 27°C pour le Merlot et 15, 21 et 27°C pour la Syrah. L'humidité a été maintenue entre 74 et 77% grâce à un système de ventilation de l'air.

Echantillonnage de baies

A intervalles de deux à trois jours, 300 baies de chaque traitement de passerillage ont été collectées, ainsi que des grappes dans les vignobles témoins n'ayant pas subi de passerillage. Tous les lots de baies ont été pressés avec une presse hydraulique de laboratoire, puis centrifugés avant l'analyse. Avant le pressurage, les baies ont été coupées au niveau du pédicelle, pesées et triées par densité avant d'être mises dans une solution

Tableau 1 | Evolution relative des principaux composés des baies de Syrah à la fin de l'expérience de passerillage en fonction de la composition de départ.

Paramètres	Contrôle fin	15 °C	21 °C	27 °C
Poids des baies	+5,6%	-16,7%	-33,3%	-44,4%
Sucres (°Brix)	+8,0%	+24,1%	+51,3%	+71,1%
TA (mEq)	+28,6%	+10,4%	-3,9%	-11,7%
TA (uEq, berry ⁻¹)	+36,0%	-5,1%	-34,6%	-48,5%
MA(mEq)	+17,2%	+17,0%	+3,8%	-35,8%
MA (uEq, berry ⁻¹)	+15,8%	-2,1%	-29,5%	-63,2%
MA/TA	-10,0%	-28,6%	+5,7%	+2,9%
Hexoses (g, L ⁻¹)	+3,8%	+18,4%	+53,0%	+71,4%
Hexoses (mg, baie ⁻¹)	+11,1%	+0,3%	+5,5%	+2,2%

de NaCl, avec un protocole décrit par Carbonell-Bejerrano *et al.* (2016). Le protocole consiste à faire trois solutions de NaCl de salinité différente. Les baies sont placées dans la concentration la plus élevée. Les baies les plus sucrées vont couler, et les autres vont flotter. Les baies qui flottent sont récupérées et vont être placées dans la solution moins salée (fig. 1).

Afin d'ajuster le NaCl et de déterminer pertinemment la valeur X, avant le triage, un échantillonnage de 20 baies a été prélevé au hasard sur les 300 baies. Cet échantillonnage a été pressé et le taux de sucre analysé (°Brix) afin d'ajuster les gradients NaCl. Les baies restantes (environ 280) ont été séparées en trois lots pour les trois solutions NaCl.

A la fin de protocole, les 280 baies ont été réparties entre les trois lots, selon leur densité en sucre. Ensuite, chaque lot a été traité séparément.

Les acides organiques et les sucres ont été analysés par HPLC (1260 Infinity Agilent HPLC System, Agilent Technologies, Santa Clara, Californie, Etats-Unis), qui a été connecté à un détecteur d'index réfractométrique Shodex RI-101 (Showa Denko, Kawasaki, Japon), maintenu à 50 °C. Les échantillons ont été prétraités par extraction en phase solide avec des cartouches Waters Oasis HLB, 6cm³ (200mg) (Waters Corporation, Milford, Massachusetts, Etats-Unis), puis filtrés à travers de 0,2mm nylon filters (Millipore, Burlington, Massachusetts, Etats-Unis), et 20µL ont été directement injectés sur une colonne HPX-87H HPLC Aminex 300 × 7,8mm, 9µm de taille de particules (Bio-Rad Laboratories, Hercules, Californie, Etats-Unis). Les séparations ont été effectuées dans des conditions isocratiques à 80 °C avec une solution H₂SO₄ de 0,65 mmol, phase mobile à un taux de 0,5ml/min. Les acides organiques ont été détectés à 210 nm.

Tableau 2 | Evolution relative des principaux composés de baies du Merlot à la fin de l'expérience de passerillage en fonction de la composition de départ.

Paramètres	Contrôle fin	9 °C	15 °C	21 °C	27 °C
Poids des baies	+10,0%	0,0%	-10,0%	-29,2%	-31,7%
Sucres (°Brix)	+15,6%	+6,8%	+9,8%	+37,1%	+38,5%
TA (mEq)	5,5%	2,7%	-4,5%	-26,4%	-35,5%
TA (uEq, berry ⁻¹)	-1,1%	5,6%	9,0%	7,9%	7,9%
MA(mEq)	-27,5%	15,0%	0,0%	-12,5%	-42,5%
MA (uEq, berry ⁻¹)	-22,0%	10,0%	-14,0%	-38,0%	-62,0%
MA/TA	-25,0%	7,5%	-10,0%	-17,5%	-40,0%
Hexoses (g, L ⁻¹)	25,3%	4,4%	9,7%	+45,3%	+42,8%
Hexoses (mg, baie ⁻¹)	35,0%	2,0%	-2,0%	0,0%	-5,3%

Les échantillons clarifiés ont également été analysés par transformation Fourier après spectroscopie infrarouge (WineScan, Foss, Hillerød, Danemark) pour déterminer les taux d'hexoses, de sucres, d'acides et de potassium.

Pour éviter et/ou solubiliser des précipitations potentielles de l'acide tartrique, différents protocoles ont été testés, avant le pressurage et l'analyse des baies. Les baies de Syrah (540) ont été échantillonnées à partir du traitement de 27 °C. Ces baies ont été séparées en six groupes de répétition (30 baies par groupe) et écrasées à la main dans un sac en plastique fermé, puis chauffées dans un bain d'eau pendant 45 min à 80 °C ou autoclavées pendant 45 min ou simplement écrasées à la main à température ambiante (contrôle) avant de les presser.

Des données de la température et des précipitations dans les vignes ont été collectées pendant la saison et sont présentées dans le tableau S2. Le software Origin Pro 7.0 et MS Excel (Microsoft, Richmond, Washington, Etats-Unis) ont été utilisés pour l'analyse des données.

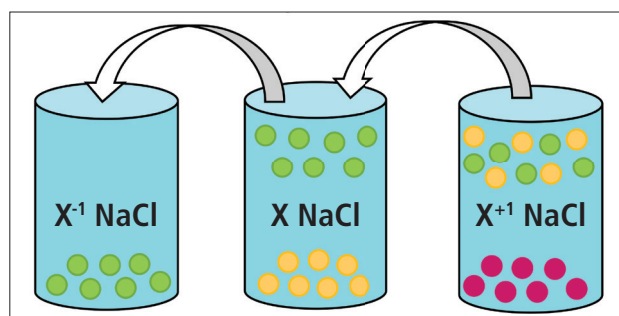
Résultats et discussion

Hétérogénéité des baies

La figure 2 montre le suivi de la concentration en sucres (°Brix) des baies issues du vignoble (variante témoin). La moyenne des baies prélevées avant la séparation est représentée par les points et la courbe rouges. La concentration en sucres de trois lots de baies, séparés au moyen du NaCl, est présentée par les points bleus (lots individuels) et par les points verts (concentration moyenne pondérée) (fig. 2).

La variation de la teneur en sucres au cours de la maturation s'élève jusqu'à 5° Brix (environ 20° Oechsle) pour le cépage Syrah et à 3° Brix (environ 12° Oechsle) pour le Merlot. Ce phénomène témoigne d'une grande variabilité de la maturation des baies après la véraison

Figure 1 | Protocole de triage de baies en fonction de leur maturité (richesse en sucre) par solution NaCl.



au vignoble. Une telle hétérogénéité de concentration des baies en sucres durant la maturation, même sur une seule grappe, peut entraîner un biais considérable pour des suivis de maturation, particulièrement pour des études moléculaires et physiologiques (Gouthu *et al.*, 2014; Rienth *et al.*, 2014b, 2016; Carbonell-Bejerano *et al.*, 2016).

Pour tenir compte de cette variabilité, la moyenne pondérée a été calculée en utilisant le poids de chaque lot (chaque point bleu pesait un poids différent pour chaque date donnée). Fait intéressant, on peut remarquer que les sous-échantillons ont généralement sous-estimé la moyenne pondérée jusqu'à 19% (fig. 2). Une telle variation dans la concentration en sucres des baies soulève la question de la méthodologie d'échantillonnage la plus représentative pour une parcelle de vigne. Elle souligne également la nécessité de pratiquer une sélection minutieuse des baies dans les études physiologiques. Enfin, ces observations mettent en question la pertinence du terme couramment utilisé de «mi-véraison» dans les études phénologiques, définie comme le moment où 50% des baies dans une grappe ont changé de couleur, comme relevé dans les études précédentes (Rienth *et al.*, 2014b, 2016).

Sur la base des résultats de cette étude, on ne peut conclure que les différences observées dans le taux de sucres sont dues à un changement phénologique des baies, atteignant le stade de véraison à des moments différents, ou si la vitesse de maturation diffère entre les baies. A notre connaissance, peu nombreuses sont les études qui portent attention à ce phénomène jusqu'à présent (Gouthu *et coll.*, 2014). Nos résultats présagent que certaines baies accumulent du retard dès la véraison, mais qu'elles compensent ce retard par la suite en accumulant des sucres plus rapidement durant la phase de maturation. Par conséquent, l'ensemble des données (acides organiques, sucres et éthanol) présentées dans cette étude ont été calculées comme des moyennes pondérées.

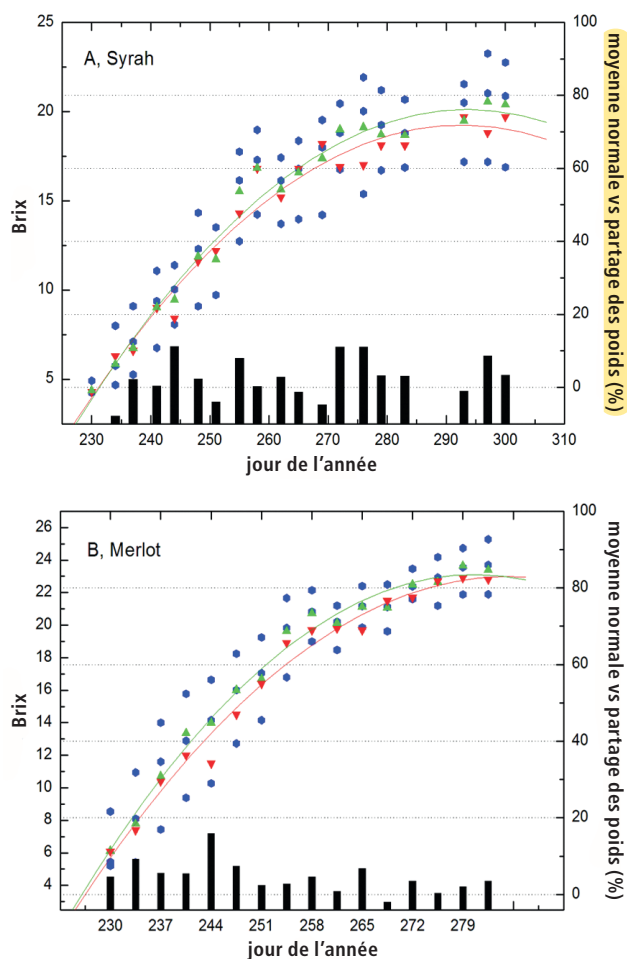
Cinétique de maturation des cépages Syrah et Merlot dans des conditions septentrionales

Les cépages de Syrah et de Merlot n'ont été plantés que récemment dans certaines régions viticoles de Suisse, et notamment dans le vignoble vaudois. Peu d'études ont caractérisé et comparé le développement de leurs baies dans ces conditions.

Dans la présente étude, l'échantillonnage des baies au vignoble a débuté au stade phénologique de la nouaison pour la Syrah, et au début de l'accumulation de sucres (véraison) pour le Merlot. Les phases principales de développement des baies de Syrah ont été

clairement distinctes, avec, dans un premier temps, une accumulation des acides organiques et une augmentation du poids des baies jusqu'au stade dit du «plateau herbacé», atteint le 235^e jour de l'année et qui a duré environ dix jours. Le poids des baies à ce moment était de 1 g pour la Syrah, soit environ 50% du poids final des baies (1,9 g) à la vendange. Les baies de Merlot n'ont malheureusement pas été échantillonnées durant la phase de croissance herbacée. Malgré tout, on peut déduire des données collectées que le poids des baies avoisinait les 0,6 à 0,7 g durant la phase du plateau herbacé (absence de croissance), ce qui correspond à environ 50% du poids final des baies (1,3 g) à la vendange. L'accumulation de l'acide malique et de l'acide tartrique a plafonné à environ 380 mEq/baie (250 pour l'acide malique et 130 pour l'acide tartrique)

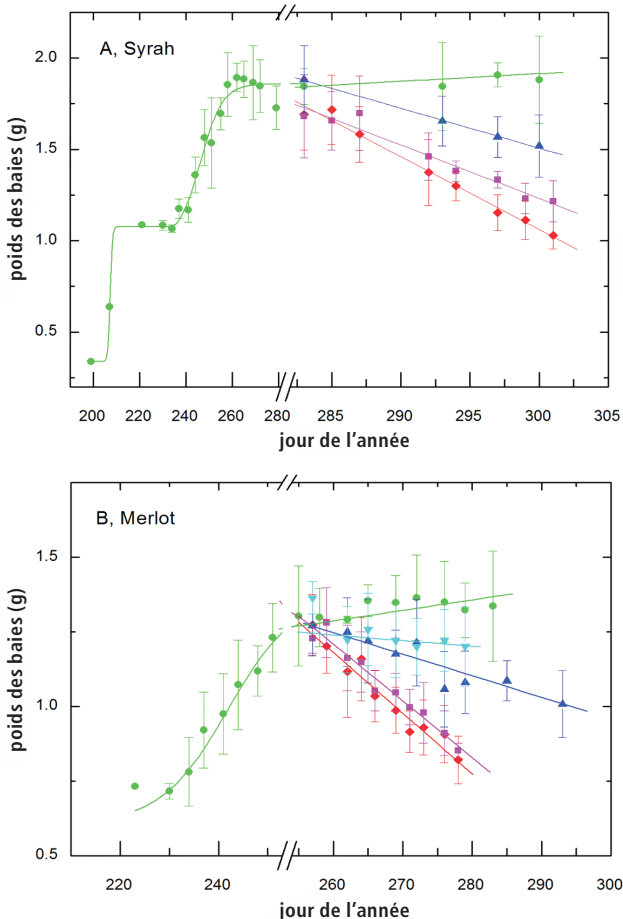
Figure 2 | Concentration en sucres de l'échantillon de 20 baies (triangles rouges et courbe rouge), concentration moyenne pondérée en sucres (triangles verts et courbe verte) et concentration en sucres des fractions simples triées par NaCl (cercles bleus) pour la Syrah (A) et le Merlot (B) en fonction du jour de l'année. Les barres noires représentent la sous ou la surestimation entre l'échantillon de 20 baies et la moyenne pondérée.



pour la Syrah et 250 mEq/baie (170 pour l'acide malique et 80 pour l'acide tartrique) pour le Merlot.

Pendant la maturation, l'acide tartrique est resté stable dans les baies. L'acide malique a diminué de façon exponentielle pour la Syrah, de 3,5 mEq par jour et par baie, jusqu'à atteindre un plateau à 110 mEq par baie durant les quinze derniers jours avant les vendanges. Pour le Merlot, la diminution moyenne était plus rapide, avec 5,5 mEq par jour et par baie jusqu'à environ 60 mEq/baie. La diminution a ralenti par la suite, avec 0,47 mEq par jour et par baie durant trente jours jusqu'aux vendanges, avec 46 mEq/baie. Comme la respiration de l'acide malique dépend principalement de la température, une dégradation plus lente a été probablement causée par une température plus fraîche, observée en fin de saison. La température moyenne mensuelle était de 20,7 °C en août, de 18,2 °C en septembre et de 10,1 °C en octobre.

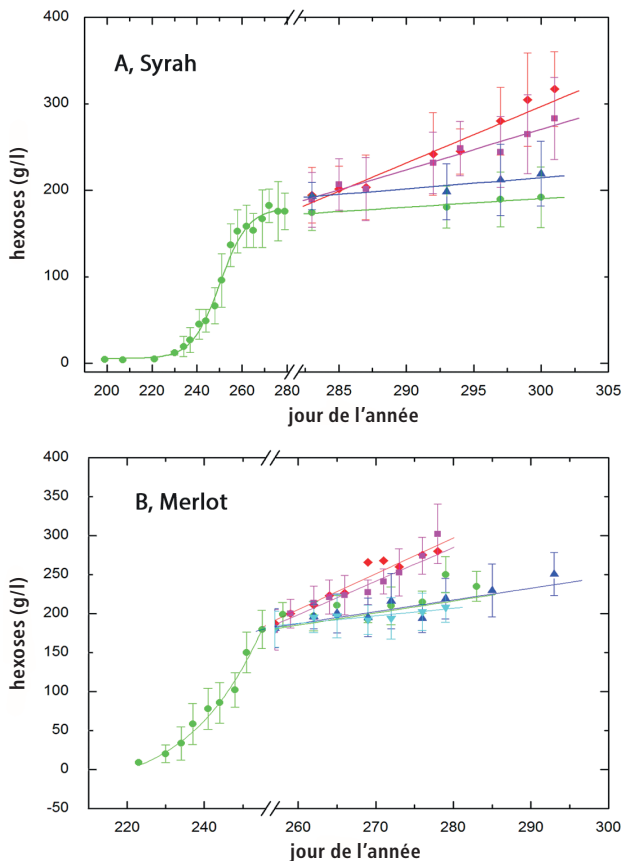
Figure 3 | Evolution du poids moyen des baies du témoin (contrôle) au vignoble et à partir du passerillage selon différentes températures pour la Syrah (A) et le Merlot (B). Cercles verts – témoin (contrôle). Triangles bleu clair vers le bas à 9 °C, triangles bleu foncé vers le haut à 15 °C, carrés violets à 21 °C, losanges rouges à 27 °C.



L'accumulation des sucres dans les baies qui résulte du déchargement phloémien a cessé au 270^e jour de l'année chez la Syrah (fig. 3 et 4), lorsque le poids des baies a atteint son poids maximal de 1,9 g. La concentration d'hexoses (glucose + fructose) dans les baies a augmenté pendant la maturation jusqu'à 185 g/l, avec une moyenne de 4,1 g/l et jour depuis le début du passerillage. L'augmentation ultérieure d'accumulation des sucres dans la baie jusqu'à 192 g/l à la vendange a été quatre fois plus lente (0,1 g/jour), probablement due à un effet lié à la concentration. Chez le Merlot, la concentration d'hexoses a augmenté de l'ordre de 5,4 g/l et jour, jusqu'à atteindre 190 g/l au début du passerillage des baies. L'augmentation ultérieure jusqu'à 230 g/l à la vendange correspond à un taux d'environ 1,55 g/jour.

Une différence phénologique d'environ dix jours entre la Syrah et le Merlot a été observée (fig. 2 et 4): ces deux cépages sont généralement considérés comme

Figure 4 | Concentrations d'hexoses (glucose + fructose), moyenne pondérée du témoin (contrôle) au vignoble et à partir du passerillage selon différentes températures pour la Syrah (A) et le Merlot (B). Cercles verts – témoin (contrôle). Triangles bleu clair vers le bas à 9 °C, triangles bleu foncé vers le haut à 15 °C, carrés violets à 21 °C, losanges rouges à 27 °C.



des cépage de la deuxième époque de maturité, qui atteignent la maturité environ deux à trois semaines après la référence Chasselas (plantgrape.org). Dans cette étude par contre, la Syrah était environ dix jours plus tardive que le Merlot, ce qui confirme les observations faites par les producteurs dans les régions septentrionales. Il s'avère souvent difficile pour les cépages tardifs d'atteindre une maturité optimale, caractérisée par un rapport sucre/acide élevé, même lorsque les vendanges sont retardées.

Passerillage des baies de raisin

En général, les techniques actuelles de déshydratation du raisin peuvent durer de trois semaines à quatre mois, entraînant souvent des pertes de poids importantes qui peuvent atteindre 30 à 40%. La déshydratation conduit à un produit final plus riche en sucres solubles et en composés aromatiques (Zenoni *et al.*, 2016). Dans la présente expérience, la diminution maximale du poids des baies a été observée à 27°C pour les deux cépages. Fait intéressant, de fortes différences génotypiques ont pu être observées, avec une perte maximale du poids des baies de 44,4% pour la Syrah et de seulement 31,7% pour le Merlot. Par conséquent, l'augmentation de la concentration de sucres a été la plus élevée à 27°C, avec une augmentation de 71% pour la Syrah et de 38,5% pour le Merlot (fig. 4). Le taux de déshydratation a été linéaire, avec environ 0,040 g par jour et par baie pour la Syrah: ce taux a été deux fois plus élevé que pour le Merlot (tab. 3).

Costantini *et al.* (2006) ont observé une perte de poids de 33% et une augmentation de la concentration du sucre de 23% à 15°C lors du passerillage de Malvasia. Les résultats de notre étude, obtenus à la même température, montrent que la Syrah n'a perdu que 16,7% du poids en augmentant la teneur en sucre de 24,1%, alors que le Merlot a perdu 10,0% du poids des baies et a gagné 9,8% en sucres. Ces différences peuvent s'expliquer en partie par une humidité relative plus faible (40%) dans les expériences menées avec le

cépage Malvasia, et par le fait que des variations importantes proviennent du cépage.

La teneur en acide malique par baie a été fortement réduite durant le passerillage des deux cépages à 27°C. La baisse s'est élevée à 63,2% pour la Syrah (tab. 2) et à 62,0% pour le Merlot (tab. 3). La respiration de l'acide malique dans les baies à maturité dépend fortement de la température (Rienth *et al.*, 2016). Fait remarquable, les différences génotypiques ne sont pas aussi prononcées que pour la perte d'eau et l'accumulation des sucres, ce qui accentue l'influence de la respiration de l'acide malique durant la maturation.

La diminution de l'acide tartrique dans les baies, jusqu'à 48,5% pour la Syrah et 35,5% pour le Merlot, est étonnante et, à notre connaissance, n'a pas été observée précédemment. Toutefois, la teneur en potassium dans les baies déshydratées a également diminué (fig. 7). L'acide tartrique précipite principalement avec du potassium sous forme de tartrate d'hydrogène de potassium dans le moût et le vin. Ce phénomène pourrait aussi se produire à l'intérieur de la baie ou pendant le traitement des échantillons. Un équilibre entre ces deux composés indique une diminution systématique de potassium durant la maturation et le passerillage des raisins.

Afin d'étudier une éventuelle précipitation dans la baie, plusieurs méthodes ont été testées pour solubiliser le tartrate avant le pressurage, bien qu'aucune différence significative dans la concentration de l'acide tartrique n'ait été observée. Une précipitation éventuelle de l'acide tartrique à l'intérieur des baies semble peu probable. En effet, diverses études ont montré que le tartrate ne forme aucun cristaux avec le potassium ou le calcium dans les baies intactes et ne précipite normalement pas pendant la maturation des baies (Keller, 2010b). Contrairement à l'opinion répandue, il a été démontré que les cristaux insérés dans le péri-carpe de la baie sont dus à la bio-minéralisation de l'oxalate de calcium et non du tartrate (DeBolt *et al.*, 2004). La déshydratation des baies a probablement

Tableau 3 | Vitesse moyenne de changement du poids des baies et des principaux composés du début du passerillage du raisin à la vendange (données des corrélations linéaires des figures 3–6).

Cépage	Contrôle		9°C	15°C		21°C		27°C	
	Syrah	Merlot	Merlot	Syrah	Merlot	Syrah	Merlot	Syrah	Merlot
Poids de baie (g.j ⁻¹)	0,040	0,006	-0,008	-0,022	-0,007	-0,028	-0,019	-0,040	-0,020
Hexoses (gl/l.j ⁻¹)	0,10	1,55	0,97	1,48	1,51	4,77	4,30	6,54	4,59
AM/baie (mEq.j ⁻¹)	0,29	-0,47	-0,27	-1,05	-0,32	-1,34	-1,10	-2,90	-1,68
AT/baie berry (mEq.j ⁻¹)	2,00	0,09	0,00	-1,31	-0,79	-4,10	-2,34	-4,67	-3,35
K+/baie (mmol.j ⁻¹)	0,10	+17,0%	-0,20	-0,56	-0,25	-0,74	-0,48	-1,00	-0,53

conduit à la désintégration des cellules de la baie et donc à une perte de compartimentation conduisant à des précipitations de l'acide tartrique. L'altération précoce de la compartimentation cellulaire durant le passerillage pourrait constituer une autre hypothèse entraînant une perte d'eau dans la baie et, en conséquence, une précipitation accrue de l'acide tartrique.

Cholet *et al.* (2016) mentionnent que l'effet du millésime est prépondérant également sur la concentration et le contenu de l'acide tartrique en fonction des conditions climatiques avec le cépage Ugni blanc. Dans cette dernière étude, la concentration et la teneur en acide tartrique variaient fortement et les différences dans les baies ont été principalement observées après la véraison. Ce constat pourrait indiquer qu'une métabolisation de l'acide tartrique a lieu durant la maturation en fonction des conditions environnementales, ou qu'une absorption plus élevée de potassium et donc des précipitations accrues de tar-

trate de potassium ont lieu. Une étude menée avec le cépage Grenache a montré que la surface des feuilles et le déficit d'eau peuvent avoir un impact sur la composition des baies, notamment sur le potassium et l'acide tartrique. Dans une autre étude, le stress hydrique dans la vigne a réduit l'acide tartrique de manière significative dans les baies par rapport aux vignes non stressées (Etchebarne, 2008).

Toutefois, selon nos investigations et nos résultats, il semble peu probable qu'une métabolisation de l'acide tartrique dans les baies se soit produite au cours de la maturation. Il semble plus vraisemblable que la perte et les fortes variations de la teneur en acide tartrique, observées dans notre étude et dans la littérature scientifique, sont principalement dues à des précipitations après l'extraction du jus des baies. Les protocoles publiés pour l'analyse de l'acide tartrique dans les baies ou le moût ne prennent pas suffisamment en compte les phénomènes liés à la décongélation par

Figure 5 | Quantité d'acide malique (moyenne pondérée) par baie du témoin (contrôle) au vignoble et à partir du passerillage selon différentes températures pour la Syrah (A) et le Merlot (B). Cercles verts – témoin (contrôle). Triangles bleu clair vers le bas à 9 °C, triangles bleu foncé vers le haut à 15 °C, carrés violets à 21 °C, losanges rouges à 27 °C.

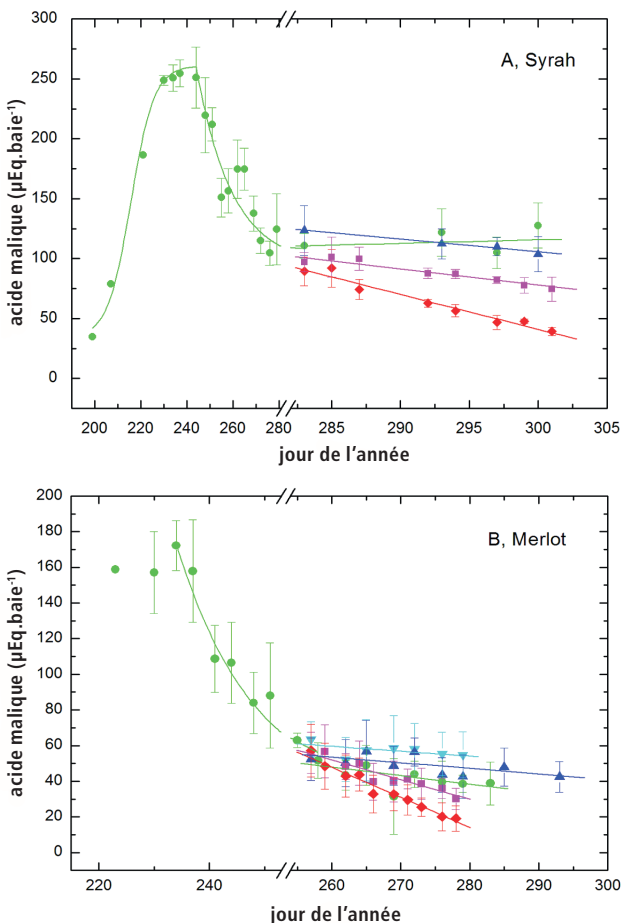


Figure 6 | Quantité d'acide tartrique (moyenne pondérée) par baie du témoin (contrôle) au vignoble et à partir du passerillage selon différentes températures pour la Syrah (A) et le Merlot (B). Cercles verts – contrôle. Triangles bleu clair vers le bas à 9 °C, triangles bleu foncé vers le haut à 15 °C, carrés violets à 21 °C, losanges rouges à 27 °C.

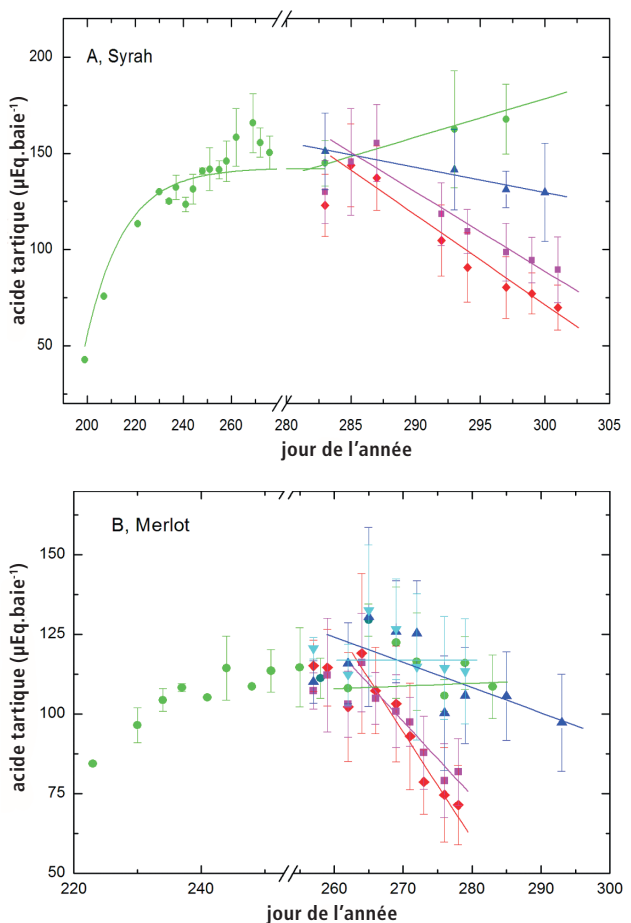
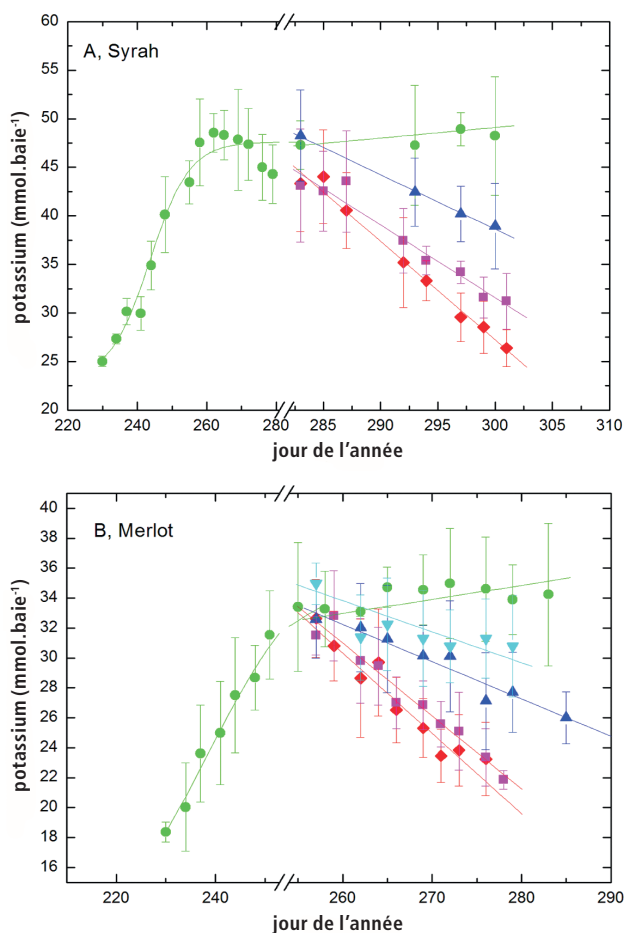


Figure 7 | Quantité de potassium (moyenne pondérée) par baie du témoin (contrôle) dans le vignoble et lors de l'expérience de passerillage des baies à différentes températures pour la Syrah (A) et le Merlot (B). Cercles verts – témoin (contrôle). Triangles bleu clair vers le bas à 9 °C, triangles bleu foncé vers le haut à 15 °C, carrés violets à 21 °C, losanges rouges à 27 °C.



chauffage ou d'autres méthodes visant à prévenir la resolubilisation ou la stabilisation de l'acide tartrique avant l'analyse (Melino *et al.*, 2011). Dans la majorité des études physiologiques, les échantillons sont congelés ou refroidis, ce qui augmente les risques de précipitation de l'acide tartrique (Cholet *et al.*, 2016; Bondada *et al.*, 2017).

Conclusions

Cette étude a démontré que le passerillage des baies de raisin est une technique précieuse pour concentrer les raisins, particulièrement pour les cépages tardifs des régions viticoles septentrionales. Ces cépages pré-

sentent un potentiel certain d'adaptation vis-à-vis du réchauffement climatique, mais n'atteignent pas toujours une maturité optimale lors de millésimes plus frais. Les conséquences physiologiques du passerillage du raisin diffèrent en fonction du cépage et doivent être considérées par les viticulteurs qui souhaitent utiliser cette technique. La diminution de l'acide tartrique dans la baie est un phénomène important et peu décrite à nos jours. L'étude a pu démontrer cependant que cette diminution est principalement due à des cristallisations et des précipitations de tartrate d'hydrogène de potassium quand les baies se déshydratent et durant le traitement de l'échantillon. Ainsi, une métabolisation ou une respiration de l'acide tartrique dans la baie après la véraison peut être exclue, ce qui souligne la pertinence d'utiliser l'acide tartrique comme **une caractéristique remarquable** pour la sélection de cépages potentiellement mieux adaptés au réchauffement climatique. La présente étude montre que les très grandes variations de concentration en acide tartrique des raisins, divulguées dans de nombreux articles scientifiques, résultent vraisemblablement d'un phénomène de précipitation durant le traitement des échantillons. ■

Remerciements

Les auteurs remercient le personnel du laboratoire Agroscope du soutien analytique, le Dr Ramon Mira de Orduna pour les précieuses discussions et le Château Le Rosey, à Bursins, pour la collaboration et la mise à disposition des raisins de Syrah. Ce projet a été réalisé dans le cadre de l'Unité mixte de recherche entre Agroscope et Changins.

Bibliographie

- Bondada B., Harbertson E., Shrestha P. M. & Keller M., 2017. Temporal extension of ripening beyond its physiological limits imposes physical and osmotic challenges perturbing metabolism in grape (*Vitis vinifera* L.) berries. *Scientia Horticulturae*, **219**, 135–143. doi:https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.03.002
- Burbidge C. A., Ford C. M., Melino V. J., Wong D. C. J., Jia Y., Jenkins C. L. D., Soole K. L., Castellarin S. D., Darriet P., Rienth M., Bonghi C., Walker R., Famiani F. & Sweetman C., 2021. Biosynthesis and cellular functions of tartaric (and ascorbic) acids in grapevines. *Frontiers in Plant Science*.
- Carbonell-Bejerano P., Rodríguez V., Hernáiz S., Royo C., Dal Santo S., Pezzotti M. & Martínez-Zapater J. M., 2016). Reducing sampling bias in molecular studies of grapevine fruit ripening: transcriptomic assessment of the density sorting method. *Theoretical and Experimental Plant Physiology*, **28** (1), 109-129. doi:10.1007/s40626-016-0059-5
- Cholet C., Claverol S., Claisse O., Rabot A., Osowsky A., Dumot V., Ferrari G. & Gény L., 2016. Tartaric acid pathways in *Vitis vinifera* L. (cv. Ugni blanc): a comparative study of two vintages with contrasted climatic conditions. *BMC Plant Biology*, **16** (1), 144. doi:10.1186/s12870-016-0833-1
- Costantini V., Bellincontro A., De Santis D., Botondi R. & Mencarelli F. (2006). Metabolic changes of Malvasia grapes for wine production during postharvest drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54** (9), 3334–3340. doi:10.1021/jf053117l
- DeBolt S., Hardie J., Tyerman S. & Ford C. M., 2004. Composition and

- synthesis of raphide crystals and druse crystals in berries of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon: ascorbic acid as precursor for both oxalic and tartaric acids as revealed by radiolabelling studies. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **10**, 134–142.
- Duchêne E., Dumas V., Jaegli N. & Merdinoglu D., 2014. Genetic variability of descriptors for grapevine berry acidity in Riesling, Gewürztraminer and their progeny. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **20** (1), 91–99. doi:10.1111/ajgw.12051
 - Etchebarne F., 2008. Influence du régime hydrique de la vigne et du rapport feuilles-fruits sur la composition minérale, et sur le bilan en sucres et en eau de la baie cv. Grenache noir (*Vitis vinifera* L.). (phd), thèse de doctorat de l'Institut national d'études supérieures agronomiques de Montpellier, 2008, français.
 - Etienne A., Genard M., Lobit P., Mbeguie-A-Mbeguie D. & Bugaud C., 2013. What controls fleshy fruit acidity? A review of malate and citrate accumulation in fruit cells. *Journal of Experimental Botany*, **64**(6), 1451–1469. doi:10.1093/jxb/ert035
 - Hannah L., Roehrdanz P. R., Ikegami M., Shepard A. V., Shaw M. R., Tabor G., Zhi L., Marquet P. A. & Hijmans R. J., 2013. Climate change, wine, and conservation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. doi:10.1073/pnas.1210127110
 - Keller M., 2010a. Managing grapevines to optimise fruit development in a challenging environment: a climate change primer for viticulturists. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **16**, 56–69. doi:10.1111/j.1755-0238.2009.00077.x
 - Keller M., 2010b. *The Science of Grapevines; Anatomy and Physiology*: Elsevier Inc.
 - Kuhn N., Guan L., Dai Z. W., Wu B.-H., Lauvergeat V., Gomes E., Li S.-H., Godoy F., Arce-Johnson P. & Delrot S., 2013. Berry ripening: recently heard through the grapevine. *Journal of Experimental Botany*. doi:10.1093/jxb/ert395
 - Melino V. J., Hayes M. A., Soole K. L. & Ford C. M., 2011. The role of light in the regulation of ascorbate metabolism during berry development in the cultivated grapevine *Vitis vinifera* L. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **91** (9), 1712–1721.
 - Rienth M., Lamy F., Schoenenberger P., Noll D., Lorenzini F., Viret O. & Zufferey V., 2020. A vine physiology-based terroir study in the AOC-Lavaux region in Switzerland. This article is published in cooperation with the XIIIth International Terroir Congress November 17-18 2020, Adelaide, Australia. Guest editors: Cassandra Collins & Roberta De Bei. *OENO One*, **54** (4), 863–880. doi:10.20870/oeno-one.2020.54.4.3756
 - Rienth M., Torregrosa L., Luchoire N., Chatbanyong R., Lecourieux D., Kelly M. & Romieu C., 2014. Day and night heat stress trigger different transcriptomic responses in green and ripening grapevine (*vitis vinifera*) fruit. *BMC Plant Biology*, **14** (1), 108.
 - Rienth M., Torregrosa L., Sarah G., Ardisson M., Brillouet J.-M. & Romieu C., 2016. Temperature desynchronizes sugar and organic acid metabolism in ripening grapevine fruits and remodels their transcriptome. *BMC Plant Biology*, **16** (1), 164. doi:10.1186/s12870-016-0850-0
 - Rienth M., Vigneron N., Darriet P., Sweetman C., Burbidge C., Bonghi C., Walker R. P., Famiani F. & Castellarin S. D., 2021. Grape berry secondary metabolites and their modulation by abiotic factors in a climate change scenario – a review. *Frontiers in Plant Science*. doi:doi: 10.3389/fpls.2021.643258
 - Rösti J., Schumann M., Cléroux M., Lorenzini F., Zufferey V. & Rienth M., 2018. Effect of drying on tartaric acid and malic acid in Shiraz and Merlot berries. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **24** (4), 421–429. doi:doi:10.1111/ajgw.12344
 - van Leeuwen C. & Destrac-Irvine A., 2017. Modified grape composition under climate change conditions requires adaptations in the vineyard. *OENO One*, **51**, 147–154.
 - Wolkovich E. M., García de Cortázar-Atauri I., Morales-Castilla I., Nicholas K. A. & Lacombe T., 2018. From Pinot to Xinomavro in the world's future wine-growing regions. *Nature Climate Change*, **8** (1), 29–37. doi:10.1038/s41558-017-0016-6
 - Zenoni S., Fasoli M., Guzzo F., Dal Santo S., Amato A., Anesi A., Commisso M., Herderich M., Ceoldo S., Avesani L., Pezzotti M. & Tornielli G. B., 2016. Disclosing the Molecular Basis of the Postharvest Life of Berry in Different Grapevine Genotypes. *Plant Physiology*, **172** (3), 1821–1843. doi:10.1104/pp.16.00865

Summary

The study aimed to characterise the biochemical changes during the raisining of the berries of two grape varieties – Syrah and Merlot – paying particular attention to tartaric and malic acid development. Grape berries were dried at different temperatures, i.e. at 9, 15, 21 and 27°C.

Raisining caused a loss of berry weight of up to 45% and an increase in sugar concentration of the order of 70%. Malic acid and tartaric acid concentrations in the berries fell by around 60% and 49% respectively. The decrease in tartaric acid came as a surprise, since it is not normally metabolised in the berry after the onset of ripening. Potassium analyses provided the explanation: tartaric acid concentration fell owing to its precipitation inside the berries or during sampling in the form of potassium bitartrate. This discovery allowed us to rule out tartaric acid catabolism in the berry.

This study tends to demonstrate that tartaric acid precipitation can cause significant analytical bias in physiological experiments. Current analytical methods seem inappropriate, and lead to mutually contradictory results between numerous studies.

Key words: xxxxx

Zusammenfassung

Die vorgestellte Studie zielte darauf ab, die biochemischen Veränderungen während des der Trocknung von Trauben (franz. Passerillage) zweier Rebsorten (Syrah und Merlot) zu charakterisieren, wobei insbesondere die Entwicklung von Weinsäure und Äpfelsäure berücksichtigt wurde. Trauben wurden bei verschiedenen Temperaturen (9, 15, 21 und 27°C) getrocknet.

Die Trocknung führte zu einem Gewichtsverlust der Beeren von bis zu 45% und einer Erhöhung der Zuckerkonzentration um etwa 70%. Die Äpfelsäure- und Weinsäurekonzentration der Beere nahm um etwa 60% bzw. 49% während des Trocknungsvorgangs ab. Die beobachtete, äußerst bemerkenswerte, Abnahme der Weinsäure war sehr unerwartet, da diese nach der Veraison bzw. während der Reife normalerweise nicht in der Beere metabolisiert wird. Dies konnte aber im Rahmen der Studie durch eine verstärkte Ausfällung der Weinsäure mit Kalium bereits innerhalb der Beere und/oder während der Probenverarbeitung erklärt werden. Somit konnte im Rahmen der Experimente ein Katabolismus von Weinsäure in der Beere ausgeschlossen werden.

Diese Studie zeigte desweiteren auf, dass die Ausfällung von Weinsäure in physiologischen Experimenten zu erheblichen analytischen Fehlern führen kann. Aktuelle Analysemethoden scheinen zum Teil unangemessen und führen in vielen Studien zu widersprüchlichen Ergebnissen, was im Rahmen der Interpretation der Daten beachtet werden sollte.

Riassunto

Il presente studio era finalizzato a caratterizzare i cambiamenti biochimici durante l'appassimento delle uve di due vitigni (Syrah e Merlot), con particolare attenzione all'evoluzione dell'acido tartarico e dell'acido malico. Gli acini sono stati essiccati a diverse temperature: 9, 15, 21 e 27°C.

L'appassimento ha causato una perdita di peso degli acini fino al 45%, un aumento della concentrazione di zuccheri dell'ordine del 70%. Le concentrazioni di acido malico e tartarico degli acini sono calate rispettivamente del 60% e del 49% circa. La diminuzione dell'acido tartarico è stata sorprendente (poiché in genere non è metabolizzato negli acini dopo l'invaiaatura) ed è stata spiegata grazie alle analisi del potassio. La concentrazione di acido tartarico è diminuita poiché, all'interno degli acini o durante il campionamento, è precipitato sotto forma di tartrato di idrogeno di potassio. Il risultato ha permesso di escludere il catabolismo dell'acido tartarico nell'acino. Questo studio tende a dimostrare che le precipitazioni di acido tartarico possono causare significative distorsioni analitiche negli esperimenti fisiologici. Gli attuali metodi analitici sembrano essere inappropriati e portano a risultati discordanti tra numerosi studi.