

## ÉTUDE EN CONDITIONS MODÈLES DE L'EXTRACTIBILITÉ DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DES PELLICULES ET DES PÉPINS DE RAISINS ROUGES

K. AMRANI JOUTEI\*et Y. GLORIES

Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II  
351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

**Résumé :** *la cinétique de diffusion des composés phénoliques de la baie de raisin varie selon l'origine de ces pigments ; Ceux des pellicules diffusent plus rapidement que ceux des pépins. En plus, au sein même des pellicules, les tanins diffusent plus lentement que les anthocyanes. Il apparaît, contrairement aux tanins, que la diffusion des anthocyanes en milieu aqueux ne varie pas au cours de la maturation. Ceci est dû à la nature des pigments et à leur localisation. Ainsi, la maturation du raisin est accompagnée par la diminution des teneurs en pectines pariétales des pellicules et par la fragilisation des parois cellulaires déterminée par des traitements aux ultra-sons. Un indice de maturité cellulaire et des indices de diffusion des pigments sont alors déterminés. Ces indices montrent que la diffusion des tanins est influencée par la fragilité des parois cellulaires alors que celle des anthocyanes est indépendante de cette fragilité. Les phénomènes de diffusion des composés phénoliques lors de la vinification sont alors mis en évidence.*

### INTRODUCTION

Pendant la vinification en rouge, la macération est une des étapes essentielles pour l'obtention d'un vin coloré puisque c'est au cours de cette période que les composés phénoliques qui proviennent des pellicules et des pépins sont extraits (VIVAS et al., 1992). Les pépins sont riches en procyanidines plus ou moins polymérisés (PRIEUR et al., 1994) qui participent aux caractères organoleptiques du vin. Les pellicules présentent des anthocyanes et des tanins de natures différentes puisque moins réactifs vis-à-vis des protéines (RIBÉREAU-GAYON, 1971, GUILLOUX, 1981). Plusieurs points concernant l'extraction de ces composés ont été étudiés au laboratoire, en particulier l'influence de la nature du solvant, de la durée de macération et de certains facteurs chimiques et enzymatiques parfois utilisés en vinification. SEGUIN et FUNEL (1973) ont constaté que plus la baie est mûre, moins elle résiste à l'éclatement, ceci étant dû à la plus grande fragilité de la pellicule et donc à la plus grande capacité des parois cellulaires à laisser passer la matière colorante. En effet, les parois cellulaires, dont la composition chimique est déterminée par LECAS et BRILLOUET (1994), jouent le rôle de support physique pour la cellule végétale quand celle-ci se différencie et représentent une protection d'une part contre les pressions osmotiques, et d'autre part contre certains agents pathogènes ; elles constituent également une barrière à la migration de certaines molécules.

---

\*Novo Nordisk Ferment (Suisse), détaché à l'Institut d'Œnologie de Bordeaux

DATOUNACHVILI et TYURINA (1973) ont constaté que l'augmentation des pectines solubles durant la maturation des fruits est en relation avec celle des enzymes pectolytiques. En effet, les changements dans la composition de la paroi cellulaire qui accompagnent la maturation résultent de l'action d'enzymes, essentiellement les pectinestérases (PE) et les polygalacturonases (PG), produites par le fruit lui-même (SHEWFELT et *al.*, 1971 ; KNEE, 1973 ; KNEE et *al.*, 1977 ; PRESSEY, 1977 ; AHMED, 1978). Ces enzymes hydrolysent les substances pectiques des parois cellulaires du fruit les rendant hydrosolubles (AHMED et LABAVIT-CH, 1980) par conséquent, perméables aux échanges au cours de la vinification (ROBERTSON, 1979). De plus, la microscopie électronique à transmission et l'isolement des protoplastes (AMRANI JOUTEI et *al.*, 1994) ont permis de montrer la présence de tanins liés dans les parois cellulaires de la pellicule de raisin avec certaines structures polysaccharidiques et donc difficiles à extraire. Ces différentes études n'ont pas permis de mettre en évidence une relation entre la richesse du raisin en composés phénoliques et celle du vin puisque des raisins riches en ces pigments ne conduisent pas forcément à des vins très colorés.

Dans ce travail, nous étudions au cours de la maturation d'une part, la diffusion des composés phénoliques en solutions modèles aqueuse et alcoolique et d'autre part, l'évolution de certaines caractéristiques pectiques et enzymatiques des pellicules. Nos résultats nous ont conduit à proposer un indice de diffusion des composés phénoliques qui fait intervenir l'action des ultra-sons.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### I — MACÉRATION DES PELLICULES EN MILIEUX AQUEUX ET ALCOOLIQUE

100 baies de Cabernet franc et de Cabernet-Sauvignon, prélevées au cours de la maturation en 1991 sont éclatées manuellement afin de séparer les pellicules et les pépins. Les pellicules qui sont coupées en deux et les pépins sont pesés et mis à macérer dans différentes solutions aqueuse et alcoolique (12 p. cent vol. d'éthanol) à 5 g/l d'acide tartrique, au pH du moût (3,2 à 3,4). La macération s'effectue sur un agitateur "ping-pong" à une vitesse de 75 RPM à la température ambiante. Pour se rapprocher des conditions de vinification, le volume des solutions correspond au volume du moût calculé en divisant son poids par sa densité. Des prélèvements sont réalisés à des temps donnés et les composés phénoliques qui ont diffusé sont alors dosés selon RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET (1965) pour les anthocyanes et RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET (1966) pour les tanins ; le milieu est ramené à chaque fois au volume initial. Les résultats sont exprimés en pourcentage des valeurs définies parallèlement dans les pellicules et les pépins par la méthode GUILLOUX (1981).

### II — EXTRACTION ET DOSAGE DES SUBSTANCES PECTIQUES

L'extraction des substances pectiques a été réalisée selon le mode opératoire de SAULNIER et THIBAUT (1987) qui met en œuvre différents lavages à l'éthanol et des

extractions successives à l'eau, à l'oxalate de sodium, à l'acide chlorhydrique et à la soude ; 50 g de pellicules de baies sont utilisés.

Le dosage des substances pectiques est basé sur la détermination colorimétrique des teneurs en acides galacturoniques des chaînes pectiques hydrolysées en milieu acide sulfurique à chaud des différentes fractions isolées en présence du 3-hydroxydiphényl (ROBERTSON, 1979).

### III — EXTRACTION ET DOSAGE DES ACTIVITÉS ENZYMATIQUES

Les pellicules lyophilisées (3 g) sont broyées pendant 10 minutes. Le mode opératoire utilisé est directement inspiré des travaux de DONÉCHE (1987) et fait intervenir la précipitation des protéines par le polyéthylène glycol 4000 à 4°C. A partir de l'extrait brut ainsi obtenu, les différentes activités sont déterminées comme suit :

- polygalacturonases (PG) selon la méthode de SOMOGYI-NELSON (1952),
- pectinestérases (PE) selon la méthode de BARON (1984),
- protéases selon la méthode MEUSSDOERFFER *et al.* (1980).

### IV — TRAITEMENT DES PELLICULES AUX ULTRA-SONS

Les pellicules de 100 baies sont pesées puis placées dans une solution aqueuse à 5 g/l d'acide tartrique à pH 3,4. Cette solution est placée dans un bain d'eau glacée pour éviter les échauffements et mise au contact avec la sonde à ultra-sons. L'opération dure 90 à 150 minutes. Le volume de la solution est renouvelé deux fois pour éviter les phénomènes d'adsorption des composés phénoliques sur les parties solides et pour bien suivre le blanchiment de la pellicule. Des prélèvements sont effectués au bout de 15, 30, 60, 90 et 120 minutes et quand la pellicule est complètement vidée de son contenu, ce qui nécessite, suivant les raisins des temps en général supérieurs à 120 minutes. Les composés phénoliques (tanins et anthocyanes) sont dosés dans chacun de ces prélèvements. On considère que la totalité des pigments de ces pellicules correspond à la somme des concentrations des différents prélèvements. Les résultats sont alors exprimés en pourcentage de passage.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### I — EXTRACTIBILITÉ DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES PAR MESURE DU TEMPS DE DIFFUSION.

1°) Comparaison du temps de diffusion des composés phénoliques des pellicules et des pépins

L'extraction des composés phénoliques des pépins est lente et limitée (< à 50 p. cent du potentiel extractible (GUILLOUX, 1981) alors que celle des pellicules atteint rapidement (12 h à 18 h) un maximum représentant 80 p. cent du potentiel (figure 1).

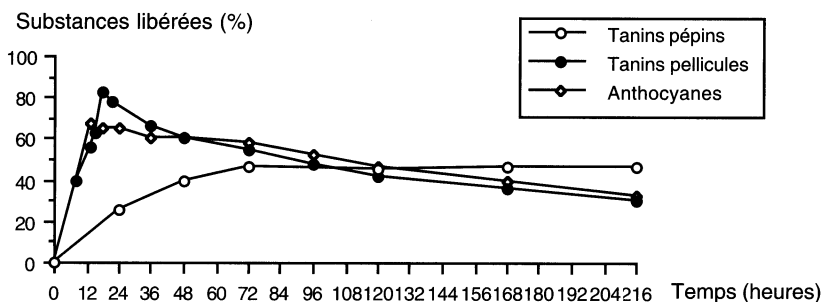


Fig. 1 — Evolution au cours du temps de la diffusion des composés phénoliques des pellicules et des pépins en solution aqueuse au pH du moût

Dans le cas des pellicules, on observe des extractions un peu différentes des tanins et des anthocyanes ; le maximum des anthocyanes est obtenu plus rapidement que celui des tanins. En outre, les quantités de tanins et d'anthocyanes libérés des pellicules diminuent régulièrement au cours de la macération, contrairement à celles des pépins.

Pour expliquer les comportements de ces deux groupes de molécules des pellicules, une hypothèse basée sur les différences d'encombrement stérique des tanins et des anthocyanes est envisageable. En effet, les anthocyanes glycosylés sont peu réactives et peu encombrantes par rapport aux tanins dont une partie se trouve sous forme condensée ou éventuellement liée avec les éléments de la membrane vacuolaire ou de la paroi cellulaire.

La diminution régulière de la concentration des composés phénoliques des extraits pelliculaires au cours de la macération montre que ces composés subissent deux actions de la part des pellicules : d'une part libération des cellules végétales, d'autre part adsorption sur les parties solides (parois cellulaires, membranes). Ce phénomène est très rapide puisque l'adsorption est supérieure à l'extraction dès la 18<sup>ème</sup> heure. La phase aqueuse favorise ces phénomènes qui sont un peu moins rapides en présence d'éthanol.

Au cours de la maturation, le pourcentage d'extraction des anthocyanes paraît indépendant de l'état de maturité du raisin, alors que celui des tanins pelliculaires augmente légèrement (figure 2). Dans le cas des pépins, la diffusion des tanins augmente. Cette différence de comportement peut être éventuellement en relation soit avec des modifications structurales des cellules du pépin, soit avec une cutinisation progressive au cours de la maturation (AMRANI JOUTEI, 1993).

## 2°) Influence du milieu sur la diffusion des composés phénoliques

La figure 3 présente l'évolution au cours du temps du taux d'extraction des anthocyanes et des tanins en présence et en absence d'éthanol.

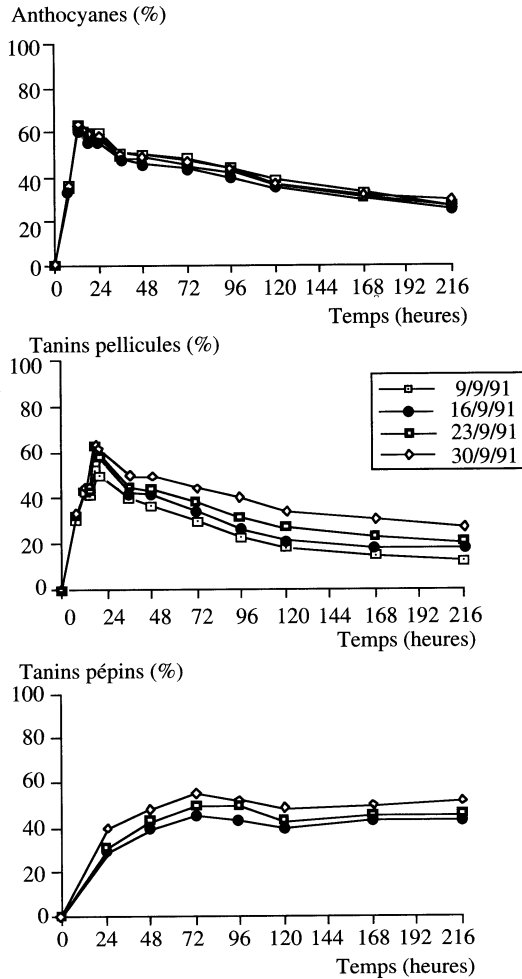


Fig. 2 — Evolution en fonction du temps de macération dans une solution aqueuse (pH 3,4) du taux des tanins et des anthocyanes extraits des pellicules et des pépins de Cabernet-Sauvignon

Comme d'autres auteurs l'ont signalé (AUBERT et POUX, 1969), les quantités de pigments extraits sont un peu plus élevées en milieu hydroalcoolique qu'en milieu aqueux (faibles pour les anthocyanes, plus marqués pour les tanins). Les maxima d'extraction de ces molécules sont obtenus pour des temps de macération plus longs quand les pellicules macèrent en présence d'éthanol : en effet, les maxima sont atteints au bout de 18 heures pour les anthocyanes et de 24 heures pour les tanins, alors qu'ils sont respectivement de 12 heures et de 18 heures en milieu aqueux. Par la suite, la diminution de la concentration en anthocyanes est plus faible en milieu hydroalcoolique qu'en milieu aqueux et ne débute qu'après 24 heures. Au contraire, les concentrations en tanins en milieu alcoolique restent stables.

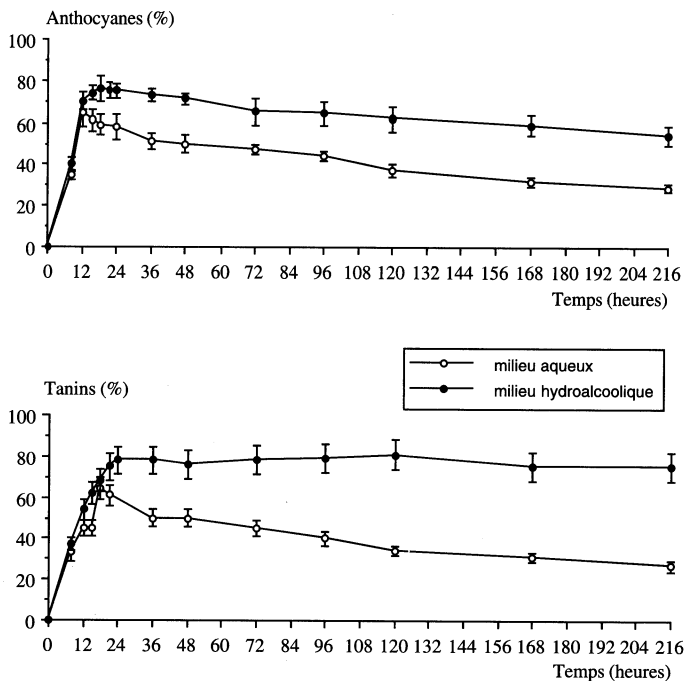


Fig. 3 — Extraction des composés phénoliques des pellicules du Cabernet-Sauvignon en milieux aqueux et alcoolique

On peut considérer dans ce cas que les phénomènes d'adsorption sur les parties solides sont moins importants et moins rapides en présence d'alcool.

Les pépins, en raison de leur cutinisation, sont des organes dont le contenu est plus difficilement extractible que celui des pellicules ; une macération longue est donc nécessaire surtout en présence d'alcool susceptible de dissoudre la couche lipidique de la cuticule et par la suite favoriser la diffusion des tanins. Dans les pellicules, la difficulté d'extraction des tanins est en relation directe avec leur nature et leur localisation (AMRANI JOUTEI *et al.*, 1994). L'éthanol agit sur les membranes cellulaires et vacuolaires des cellules de la pellicule en désorganisant leur structure créant des orifices qui permettent aux molécules situées dans les vacuoles de traverser les parois cellulaires. Ce passage dépend de la taille moléculaire des composés ; il n'est pas étonnant de constater ainsi que l'extraction des composés phénoliques est fonction de la durée de cuvaison (GLORIES, 1978). Les anthocyanes et les tanins libres peu polymérisés sont extraits au début de vinification, les pigments de structure plus complexe présentant un poids moléculaire plus élevé migrent peu à peu à l'extérieur de la cellule.

## II — PHÉNOMÈNES INTERVENANT AU COURS DE LA MATURATION DU RAISIN

### 1°) Evolution des teneurs en pectines des pellicules au cours de la maturation

Le tableau I montre que les fractions solubles (PSE, PSOX) fluctuent durant la maturation et que les protopectines (pectines solubles dans HCl et dans NaOH) représentent 80 à 90 p. cent des substances pectiques totales. En outre, les concentrations de protopectines ainsi que celle des pectines totales diminuent au cours de la maturation. Les pellicules d'un raisin mûr contiennent donc moins de pectines que celles d'un raisin vert. Ces résultats sont en accord avec ceux de ROBERTSON *et al.* (1980). En outre, on constate dans les conditions de l'expérimentation que les teneurs en pectines solubles dans la soude et par conséquent les pectines totales dépendent du cépage ; elles sont plus élevées dans les pellicules du Cabernet franc que dans celles du Cabernet-Sauvignon.

**TABLEAU I**

### Evolution de la teneur en pectines des différentes fractions ( $\mu\text{g}$ d'acides galacturoniques/g de poids sec) dans les pellicules de raisins au cours de la maturation

PSE = fraction soluble dans l'eau, PSOX = fraction soluble dans l'oxalate de Na

PSH = fraction soluble dans HCl, PSOH = fraction soluble dans la soude

	Dates de prélèvements	Sucres (g/l)	PSE	PSOX	$\Sigma$ PSH, PSOH	Total
Cabernet-Sauvignon	20/8/90	142	350	419	6154	6923
	27/8/90	160	368	391	5809	6568
	5/9/90	175	324	446	5264	6054
	16/9/90	186	180	375	5234	5789
	25/9/90	191	140	315	5149	5604
Cabernet franc	20/8/90	134	346	337	8517	9200
	27/8/90	164	149	212	8160	8522
	5/9/90	175	122	295	8027	8444
	16/9/90	197	179	328	7382	7889

### 2°) Evolution des activités enzymatiques des pellicules au cours de la maturation

La figure 4 montre une forte activité PG et PE à la véraison. Ces activités diminuent rapidement pour atteindre un minimum quelques jours après la fin de la véraison puis augmentent jusqu'à la maturité. Par ailleurs, la courbe relative à l'évolution de la PE montre que, à maturité, l'activité est tout de même supérieure à celle du 27/8. Cette augmentation est plus faible dans le cas de la PG. Ces observations sont en accord avec celles de LEE *et al.* (1979) qui notent une augmentation importante de l'activité PE durant la maturation du Riesling et du Concord. L'évolution de l'activité protéase est différente des précédentes ; malgré des valeurs absolues faibles, l'évolution de cette activité est similaire à celle des deux autres (très légère diminution puis légère augmentation).

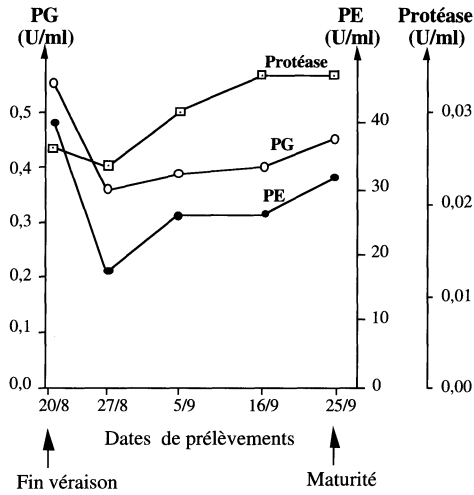


Fig. 4 — Evolution des activités enzymatiques des pellicules de Cabernet-Sauvignon au cours de la maturation

Ces enzymes pectolytiques sont responsables des fluctuations observées dans les teneurs en pectines des fractions solubles dans l'eau et dans l'oxalate (tableau I). Elles dégradent les protopectines (fractions solubles dans NaOH et dans HCl) en substances solubles dans l'eau. Cette fraction soluble à l'eau possède de nombreux esters méthyliques qui vont être hydrolysés par les pectinesterases en donnant les substances solubles dans l'oxalate. Dans ces conditions, les polygalacturonases entrent en jeu et dégradent ces molécules en petites chaînes d'acides galacturoniques. Cette opération qui entraîne la dégradation de la paroi, contribue à faciliter l'extraction de la matière colorante lors de la vinification.

### 3°) Détermination de la fragilité cellulaire

La figure 5 représente les courbes d'extraction des anthocyanes et des tanins en fonction du temps de traitement aux ultra-sons et pour des degrés différents de maturité du raisin. On constate qu'au cours du temps, le pourcentage de pigments extraits augmente de façon continue. Cette augmentation est variable suivant les millésimes (en 1990, 150 minutes ont été nécessaires pour extraire la totalité des pigments, en 1991, 120 minutes ont été suffisantes). En outre, pour un temps donné, les quantités d'anthocyanes et de tanins libérés augmentent avec le degré de maturité du raisin. On montre ainsi que la maturation est accompagnée par une fragilisation des parois des cellules pelliculaires.

### III — DÉFINITION D'UN INDICE DE MATURITÉ CELLULAIRE

Comme le montre la figure 5, les différences de fragilité cellulaire de la pellicule entre les divers échantillons commencent à se ressentir dès les premières minutes du traitement aux ultra-sons ; elles sont très marquées à 30 min, entre 30 et 60 min elles se stabilisent puis commencent à diminuer.



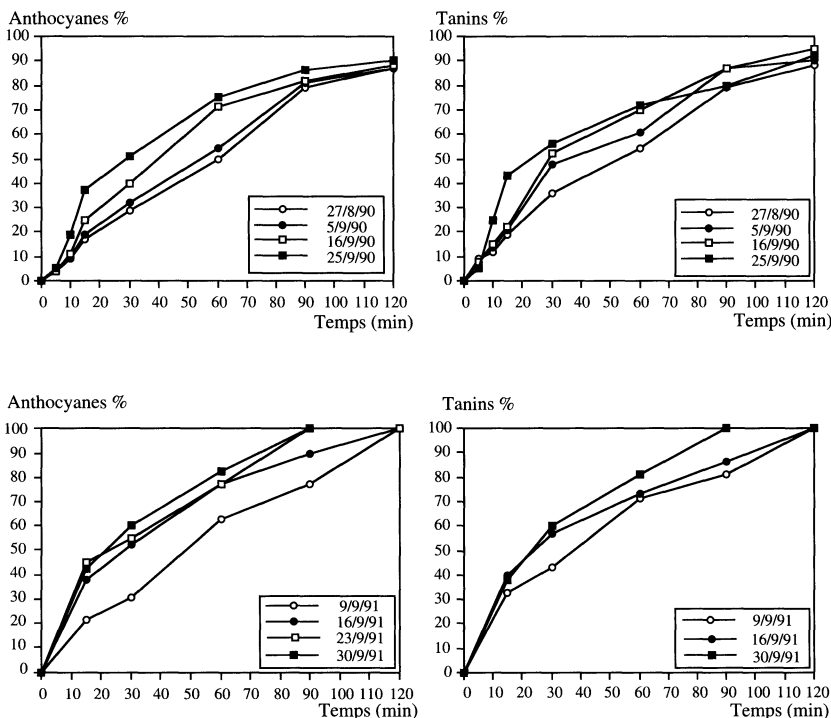


Fig. 5 — Evolution au cours du temps de traitement de l'extraction des anthocyanes et des tanins par les ultra-sons. influence du millésime et du degré de maturité du raisin

Compte tenu de ces résultats, c'est donc à 30 minutes que les différences de fragilité cellulaire sont susceptibles d'être le mieux mises en évidence entre les différents prélèvements. Un indice représentant la maturité cellulaire (IMC 30 A) peut donc être ainsi calculé. Il représente le pourcentage d'anthocyanes qui reste dans les pellicules après 30 min de traitement aux ultra-sons.

$$IMC\ 30\ A = \frac{TTA - TA\ 30}{TTA} \times 100$$

IMC 30 A = Indice de maturité cellulaire 30 minutes anthocyanes

TTA = Teneur totale en anthocyanes extraites après 120 minutes de traitement (mg/g de pellicules fraîches)

TA 30 = Teneur en anthocyanes extraites après 30 minutes de traitement (mg/g de pellicules fraîches)

La figure 6 montre que IMC 30 A diminue au cours de la maturation. En plus, cet indice est influencé par le millésime puisqu'il est plus élevé en 1990 qu'en 1991, d'où une fragilité de la paroi cellulaire plus élevée en 1991 qu'en 1990.

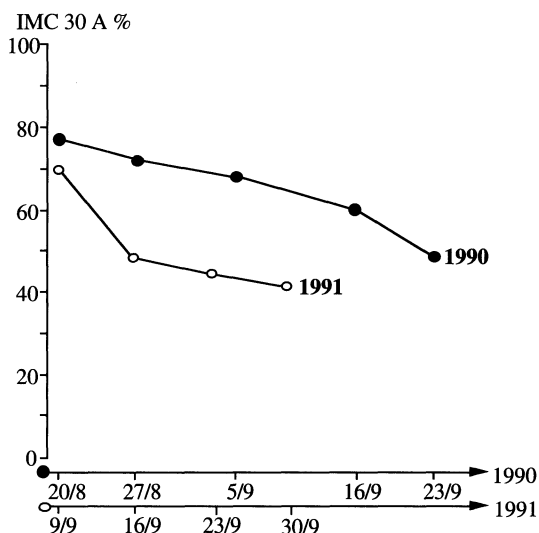


Fig. 6 — Evolution de l'indice de maturité cellulaire des pellicules de Cabernet-Sauvignon au cours de la maturation

#### IV — DÉFINITION D'UN INDICE DE DIFFUSION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Les résultats obtenus en utilisant IMC 30 A nous ont permis de montrer l'état de fragilité cellulaire au cours de la maturation du raisin. Compte-tenu des variations d'une part de l'extraction des composés phénoliques lors de la macération des pellicules et en considérant d'autre part que l'utilisation des ultra-sons permet d'extraire les 100 p. cent des pigments, il est possible de définir un indice de diffusion de ces molécules au cours de la maturation des raisins. Il est obtenu en faisant le rapport de la quantité de pigments extraits dans une solution synthétique proche du vin (méthode GUILLOUX) avec les teneurs en pigments totaux des pellicules. Cependant, on considère que la quantité totale des tanins extraits est inférieure à la quantité réelle en raison de la nature complexe des tanins plus ou moins liés à la paroi cellulaire et à la membrane vacuolaire. On détermine ainsi un indice relatif aux anthocyanes et aux tanins.

$$\text{IDA \%} = \frac{A}{\text{TTA}} \times 100$$

$$\text{IDT \%} = \frac{T}{\text{TTT}} \times 100$$

IDA= Indice de diffusion des anthocyanes

IDT= Indice de diffusion des tanins

A= Teneur en anthocyanes extraites dans une solution synthétique proche du vin (méthode Guilloux)

TTA = Teneur totale en anthocyanes extraites avec les ultrasons

T = Teneur en tanins extraits dans une solution synthétique proche du vin (méthode Guilloux)

TTT = Teneur totale en tanins extraits avec les ultrasons

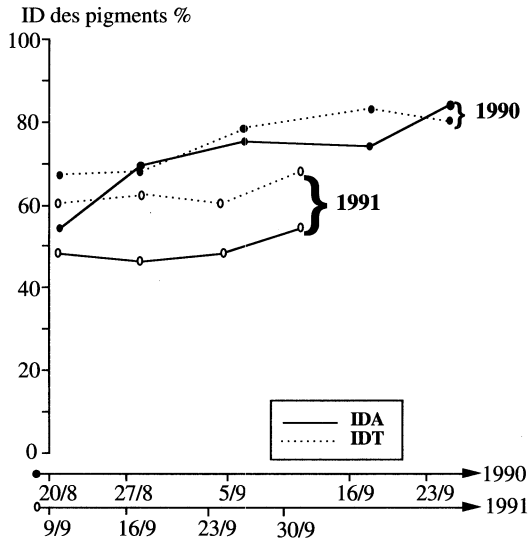


Fig. 7 — Evolution des indices de diffusion des anthocyanes et des tanins au cours de la maturation

L'écart entre ces deux valeurs diminue vers la maturité quand les parois des cellules sont dégradées par les processus normaux de la maturation. Plus ces deux indices augmentent, plus les anthocyanes et les tanins passent facilement dans le vin (figure 7). On constate cependant que ces indices évoluent différemment ; IDT augmente d'une façon plus faible que IDA surtout en 1990 et il est un peu plus élevé et cela dès la véraison. En effet, à la véraison, les tanins sont déjà présents en quantité importante alors que les anthocyanes apparaissent ; l'extraction de ces dernières est difficile vu les faibles teneurs présentes et les phénomènes d'adsorption sur les parties solides. Par contre, l'utilisation de 12 p. cent vol. d'éthanol dans la solution synthétique a pour effet de favoriser la libération des tanins. En outre, la valeur de TTT est obtenue toujours par défaut et conduit à des pourcentages IDT élevés.

En ce qui concerne IDA, en 1990, il augmente de façon continue de la véraison à la maturité parallèlement à l'augmentation de la fragilité cellulaire. Cette augmentation est plus importante que celle observée en 1991 malgré des teneurs en anthocyanes totales à maturité comparables pour les deux années et une fragilité cellulaire plus élevée qu'en 1990 (figure 5) ; cela nous amène à conclure que l'extraction des anthocyanes n'est pas en relation directe avec le degré de fragilité de la paroi cellulaire, et que d'autres facteurs interviennent. La matrice de la paroi est un gel polysaccharidique très hydraté, perméable à l'eau, aux gaz et aux petites molécules hydrosolubles mais leur passage ne peut se faire que si ces molécules traversent d'abord les membranes vacuolaires et cellulaires. La diffusion des molécules à travers ces membranes dépend d'une part de leur taille, de la perméabilité et éventuellement de la dégradation des membranes. Elles sont fonction de plusieurs facteurs comme les actions mécaniques exercées sur la pellicule (phénomènes préfermentaires), les actions enzymatiques et chimiques et les pressions osmotiques du suc vacuolaire (teneurs en sub-

stances dissoutes : sucres, sels, etc.) différentes d'une année à l'autre. La dégradation de la paroi cellulaire entraîne donc la libération des tanins liés aux polysaccharides et du contenu cellulaire si les membranes sont dégradées. Les courbes d'extraction en fonction du temps des composés phénoliques dans une solution aqueuse, de pellicules de Cabernet-Sauvignon prélevées au cours de la maturation en 1991, mettent bien en évidence ce phénomène (figure 2). En effet, bien que la fragilité de la paroi augmente pendant cette période (figure 6), la diffusion des anthocyanes n'évolue pas et celle des tanins est marquée par la dissolution des tanins pariétaux.

Tous ces phénomènes sont à rapprocher des extractions des anthocyanes des cellules pelliculaires avec HCl et  $\text{HSO}_3^-$ , qui lorsqu'ils sont utilisés en milieu aqueux, favorisent surtout la libération des pigments anthocyaniques. Ce phénomène peut s'expliquer par l'action de ces deux acides sur les structures polysaccharidiques des parois cellulaires. Les acides solubilisent la cellulose et une partie des protopectines (MONTIES, 1980). Ils entraînent la formation plus ou moins importante de pores au niveau pariétal, favorisant la diffusion des solutés cellulaires. Au niveau membranaire, l'acide agit uniquement sur certaines structures protéiques et non sur les structures lipidiques, de ce fait, seules les molécules ayant un diamètre assez faible peuvent traverser.

L'application œnologique est importante ; lors de la phase préfermentaire de la cuvaison après foulage, l'extraction des pigments débute à partir des couches profondes de la pellicule : on assiste tout d'abord à la libération des anthocyanes et des premières molécules de procyanidines libres situées dans les cellules de ces couches. Ces tanins sont sous forme de très petits amas granulaires facilement extractibles (AMRANI JOUTEI et al., 1994). Cette diffusion est favorisée par la solubilisation des pectines dans l'eau et par l'action de l'anhydride sulfureux sous forme de  $\text{HSO}_3^-$ . Ensuite la fermentation alcoolique entraîne l'apparition progressive de l'éthanol qui provoque la désagrégation des membranes cellulaires et vacuolaires avec libération des tanins liés au tonoplaste et des amas de tanins condensés. Le temps, la macération post-fermentaire et les remontages qui permettent aux couches superficielles de subir l'effet de l'éthanol et de libérer leur contenu vacuolaire sont les facteurs qui interviennent dans cette extraction. La température favorise surtout l'extraction des tanins des pépins et peut, si elle est très élevée, dégrader les cellules de la pellicule (chauffage de la vendange) mais conduit toujours à des modifications de structures des composés phénoliques (GLORIES, 1978 ; GLORIES et BONDET de la BERNARDIE, 1990)

## CONCLUSIONS

En milieu modèle, la diffusion des composés phénoliques des raisins, estimée par un indice de diffusion de ces pigments, dépend de plusieurs facteurs ; d'une façon générale, les anthocyanes et les tanins diffusent rapidement dans les milieux hydroalcooliques proches du vin. Les anthocyanes diffusent plus facilement en milieu aqueux alors que les tanins nécessitent un certain pourcentage d'éthanol. Il y a donc dans la cuve de vinification, libération préférentielle des anthocyanes au début de la macération et des tanins après le départ de la

fermentation alcoolique. En outre, la maturation du raisin est accompagnée par une fragilisation des parois cellulaires évaluée par la teneur en pectines et estimée par un indice de maturité cellulaire IMC 30 A.

Tous ces résultats sont à mettre en relation avec la localisation des composés phénoliques dans les cellules de la pellicule et des pépins de raisin. En effet, les parois cellulaires et les membranes vacuolaires jouent le rôle d'une barrière aussi bien physique que chimique empêchant la diffusion des composés phénoliques dans le vin : les tanins, par leur liaison avec les protéines des membranes vacuolaires et les polysaccharides des parois cellulaires, sont difficilement extractibles en absence d'éthanol. En outre, la présence d'amas de tanins non solubilisés par l'alcool rend leur extraction encore plus difficile.

Manuscrit reçu le 25 juillet 1994 ; accepté pour publication le 30 septembre 1994.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHMED A.E.R., 1978. Cell wall metabolism in ripening pears. *Ph D thesis*, University of California, Davis.
- AHMED A.E.R., LABAVICH J.M., 1980. Cell wall metabolism in ripening fruit. I. Cell wall changes in ripening "Bartlett" pears. *Plant physiol.*, **65**, 1009-1013.
- AMRANI JOUTEI K., 1993. Localisation des anthocyanes et des tanins dans le raisin ; étude de leur extractibilité. *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux II, 125 p.
- AMRANI JOUTEI K., GLORIES Y. et MERCIER M., 1994. Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin. *Vitis*, **33**, 133-138.
- AUBERT S. et POUX C., 1969. Extraction des composés phénoliques du raisin. II Taux de passage dans les vins. *Ann. Technol. Agric.*, **18**, n°2, 111-127.
- BARON A., 1984. *Norme française homologuée de détermination des substances pectiques T2*. I/MGS/CSM, 0314 et 0607700.
- DATOUNACHVILI E. V. et TYURINA S.S., 1973. Sur l'activité de la pectine-méthyl-estérase des baies. *Sadovod. Vinograd. Vinodel. Mold.*, **28**, n°12, 25-27.
- DONECHE B., 1987. Etude biochimique de la relation hôte-parasite dans le cas du raisin et de *Botrytis cinerea*. *Thèse de Doctorat d'Etat ès Science*, Université de Bordeaux II.
- GLORIES Y. 1978. Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Thèse Doctorat d'état ès Sciences*, Université de Bordeaux II.
- GLORIES Y. et BONDET de la BERNARDIE, 1990. Rôle joué par l'oxygène et la température sur l'évolution du contenu phénolique du vin rouge. Mécanismes mis en œuvre. *In Actualités Œnologiques 89*, Dunod éd.

- GUILLOUX M., 1981. Evolution des composés phénoliques de la grappe pendant la maturation du raisin. Influence des facteurs naturels. *Thèse 3ème cycle*, Université de Bordeaux II.
- KNEE M., SARGENT J.A. et OSBORNE D.J., 1977. Cell wall metabolism in developing strawberry fruits. *J. Exp. Bot.*, **28**, 377-396.
- KNEE M., 1973. Polysaccharide changes in cell walls of ripening apples. *Phytochem.*, **12**, 1543-1549.
- LECAS M. et BRILLOUET J.-M., 1994. Cell wall composition of grape berry skins. *Phytochem.*, **35**, 1241-1244.
- LEE C.Y., SMITH N.L. and NELSON R.R., 1979. Relationship between pectin methylesterase activity and the formation of methanol in concord grape juice and wine. *Food Chem.*, **4**, 148-148.
- MEUSSDOERFFER F., TORTORA P. and HOLZER H., 1980. Purification and properties of proteinase from yeast. *J. Biol. Chem.*, **255**, 12087-12093.
- MONTIES B., 1980. *Les polymères végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés*. 345 p., BORDAS, Paris.
- PRESSEY R., 1977. Enzymes involved in fruit softening. In RL. Ory. AJ St. Angelo, eds, *Enzymes in food and Beverage Processing*. A. C. S. Sympo. Ser 47. *Amer Chem Soc. Washington. D. C.*, 172-191.
- PRIEUR C., RIGAUD J., CHEYNIER V. and MOUTOUNET M., 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochem.*, **36**, 781-784.
- RIBÉREAU-GAYON P., 1971. Evolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. I — Expérimentation 1969. *Conn. Vigne Vin*, **5**, n°2, 247-261.
- RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 2649-2652.
- RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1966. Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure. *Chimie anal.*, **48**, n°4, 188-196.
- ROBERTSON G. L., 1979. The fractional extraction and quantitative determination of pectic substances in grapes and musts. *Am. J. Enol. Vitic.*, **30**, n°3, 182-186.
- ROBERTSON G.L., ESCHENBRUCH R. and CRESSWELL K.J., 1980. Seasonal changes in the pectic substances of grapes and their implication in juice extraction. *Am. J. Enol. Vitic.*, **31**, n°2, 162-164.
- SAULNIER L. and THIBAUT J.-F., 1987. Extraction and characterisation of pectic substances from pulp of grape berries. *Carbohydr. Polym.*, **7**, n°5, 329-343.

- SEGUIN G. and FUNEL A., 1973, Mesure de la résistance à l'éclatement des grains de raisins. *C. R. Acad. Agric.*, 143-151.
- SHEWFELT A.L. and PAYNTER J. J. JEN, 1971. Textural changes and molecular characteristics of pectic constituents in ripening peaches. *J. Food Sci.*, **36**, 573-575.
- SOMOGYI M., 1952. Notes on sugar determination. *J. Biol. Chem.*, 195, 19.
- VIVAS N., GALVIN C. et CHABOT P., 1992. La maîtrise de la macération dans la production des vins rouges de qualité. *Progr. Agric. Vitic.*, **109**, n°4, 79-88.