

COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DANS LES CÉPAGES DE TOSCANE DE *VITIS VINIFERA* L.

A. BALDI, Annalisa ROMANI, Nadia MULINACCI et F.F. VINCIERI

Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università degli Studi di Firenze
Via Gino Capponi 9, 50121 Firenze (Italia)

Résumé : *C'est dans le cadre d'une étude visant à réaliser une classification chimiotaxonomique de clones de cultivars toscans de *Vitis vinifera* L. utilisées pour la production du vin Chianti que nous nous sommes intéressés à une évaluation quali-quantitative des esters hydroxycinnamoyltriatriques et des anthocyanes libres présents dans les pellicules des baies des raisin à maturation technologique. Les clones homologués qui ont été analysés provenaient d'une sélection clonale. Tous les clones ont été greffés sur deux porte-greffe différents Kober 5BB et 420A.*

Les analyses HPLC ont été effectuées avec un chromatographe liquide HP 1090A équipé de révélateur DAD. En ce qui concerne l'évaluation quantitative de la fraction anthocyanique effectuée à 535 nm avec la méthode du standard externe, les valeurs en mg pour 100 g de grains ont été exprimées en tenant compte de la correction relative aux poids moléculaires pour chaque composant. Pour les esters hydroxycinnamoyltriatriques, l'évaluation quantitative a été effectuée à 280 nm, avec la méthode du standard interne (acide o-coumarique) exprimant les valeurs en mg pour 100 g de grains de chaque composant, en tenant compte de la correction relative aux poids moléculaires, respectivement en acide caféique, acide p-coumarique et acide férulique.

On a mis en évidence des différences quantitatives tant absolues que relatives des anthocyanes libres et des esters hydroxycinnamoyltriatriques présents dans les clones considérés. Les résultats de l'élaboration mathématico-statistique effectuée sur les valeurs obtenues peuvent constituer une clef de lecture utile pour une classification chimiotaxonomique des clones considérés et en même temps un bon indice du degré de maturation du fruit.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'un programme d'étude sur les vins DOC (Dénomination d'Origine Contrôlée), DOCG (Dénomination d'Origine Contrôlée et Garantie) toscans, notre intérêt s'est porté sur la recherche de marqueurs appropriés, pour contrôler la qualité et les caractéristiques du produit fini.

La réglementation qui assigne la DOCG Chianti (D.P.R. 2 juillet 1984, art. 2) impose l'emploi de certains cépages en pourcentages spécifiques : Sangiovese 75-90 p. cent et Canaiolo noir 5-10 p. cent (à baie rouge), Trebbiano toscano et Malvoisie du Chianti 5-10 p. cent (à baie blanche).

En outre, pour un pourcentage ne dépassant pas 10 p. cent, des cépages à baie rouge sont autorisés par les unités administratives de la région ; parmi ceux-ci, le Colorino et la Malvoisie noire sont de loin les plus utilisés.

L'évolution de la viticulture et, dans la région du Chianti, la nécessité de replanter imposent l'utilisation de matériel végétal contrôlé.

Chaque cépage est une population de souches qui se ressemblent suffisamment pour être désignées par un même nom mais qui présentent des caractéristiques particulières.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de différencier les clones d'un même cépage en se plaçant seulement du point de vue ampélographique. Il s'est donc avéré nécessaire d'appliquer une classification chimiotaxonomique en utilisant différentes clés de lecture.

De nombreux travaux ont été poursuivis dans ce but (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965) et, parmi les plus récents, on peut citer ceux de WENZEL et *al.* (1987), ROGGERO et *al.* (1988), MATTIVI et *al.* (1986) et MARTINELLI et *al.* (1986) en ce qui concerne les anthocyanes, BOURSQUOT et *al.* (1986) et BOURSQUOT (1987) en ce qui concerne les esters hydroxycinnamoyltartriques.

Au cours de ce travail, nous avons étudié les composés polyphénoliques des cépages rouges toscans dans le but de déterminer si des différences qualitatives et quantitatives permettraient une première approche chimiotaxonomique.

Notamment, après l'extraction et le fractionnement des différentes classes polyphénoliques, nous avons analysé par CLHP la fraction des anthocyanes et des esters hydroxycinnamoyltartriques présents dans les pellicules des baies.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I — MATÉRIEL VÉGÉTAL

Le matériel végétal utilisé est constitué par les raisins issus de clones homologués, provenant d'un champ expérimental de la zone du Chianti classico, sélectionnés et gardés purs par le Département d'Horticulture de l'Université de Florence.

Nous avons étudié trois clones de Sangiovese (Montalcino 42; SS-F9-A5-48; Peccioli 1), deux clones de Canaiolo (Nipozzano 8 et Nipozzano 6), un clone de Colorino (Nipozzano 6) et deux clones de Malvoisie noire (Santa Luce 3 et Nipozzano 6).

Les clones, greffés sur deux porte-greffe différents (Kober 5 BB et 420 A) ont été plantés en 1978 sur 3 m x 1,2 m et conduits en Guyot avec 28.000 bourgeons par hectare. Les raisins sont prélevés à maturité technologique à la même date, en octobre 1989.

Le prélèvement est effectué de manière statistiquement représentative en coupant les baies au ras du pédoncule, le long de 4 méridiens orthogonaux tracés idéalement sur la grappe.

Pour éviter les phénomènes enzymatiques et d'oxydation, les baies sont placées immédiatement après le prélèvement à une température de - 23°C.

II — MÉTHODES ANALYTIQUES

1°) Extraction et fractionnement des composés phénoliques

Les pellicules des baies sont séparées manuellement de la pulpe. Elles sont ensuite immergées dans l'azote liquide, pulvérisées et lyophilisées.

La lyophilisation est effectuée pour permettre de ramener les teneurs des différentes substances à une référence de poids sec. Il est ainsi possible d'effectuer des comparaisons quelles que soient les variations de la teneur en eau du matériel végétal.

Le lyophilisat est ensuite extrait avec une solution hydroalcoolique (80 p. cent d'éthanol) contenant 0,1 p. cent de HCl.

Après élimination de l'éthanol sous vide à une température inférieure à 24°C, l'extrait obtenu est fractionné par extractions successives liquide/solide (figure 1) sur phase inerte et sur phase activée chimiquement, respectivement Extrelut^R20 (Merck, Darmstadt G.) et Bond Elut^{RC}18 (Analitichem Int., Harbor City, CA, USA).

Dans des travaux récents de ce type (JAWORSKI et LEE, 1987; OSZMIANSKI *et al.*, 1988 ; OSZMIANSKI et LEE, 1990), les extractions sont effectuées uniquement par des phases activées chimiquement. Après étude de ces modalités, nous avons mis au point une méthode originale de fractionnement. Elle est fondée sur une série combinée d'extractions après une série d'élutions avec des solvants purs ou en mélange à pH contrôlé, on obtient quatre fractions, chacune constituée de composés appartenant à une sous-classe polyphénolique spécifique : anthocyanes, esters hydroxycinnamoyltartriques, catéchines et procyanidines, flavonols. Cette méthode donne des résultats très reproductibles même pour de petites quantités d'échantillon analysé.

L'efficacité et la sélectivité du fractionnement sont contrôlées par CLHP-DAD à différentes longueurs d'onde (254, 280, 320, 520 nm).

Chaque composé isolé est identifié par spectroscopie et spectrométrie.

Nous donnons figure 2 un exemple des séparations obtenues dans le cas du Sangiovese 48 - F9 - A5 - A8.

L'enquête chimiotaxonomique est effectuée d'après les données qualitatives de deux des quatre fractions obtenues : la fraction anthocyanique et la fraction comprenant les esters hydroxycinnamoyltartriques.

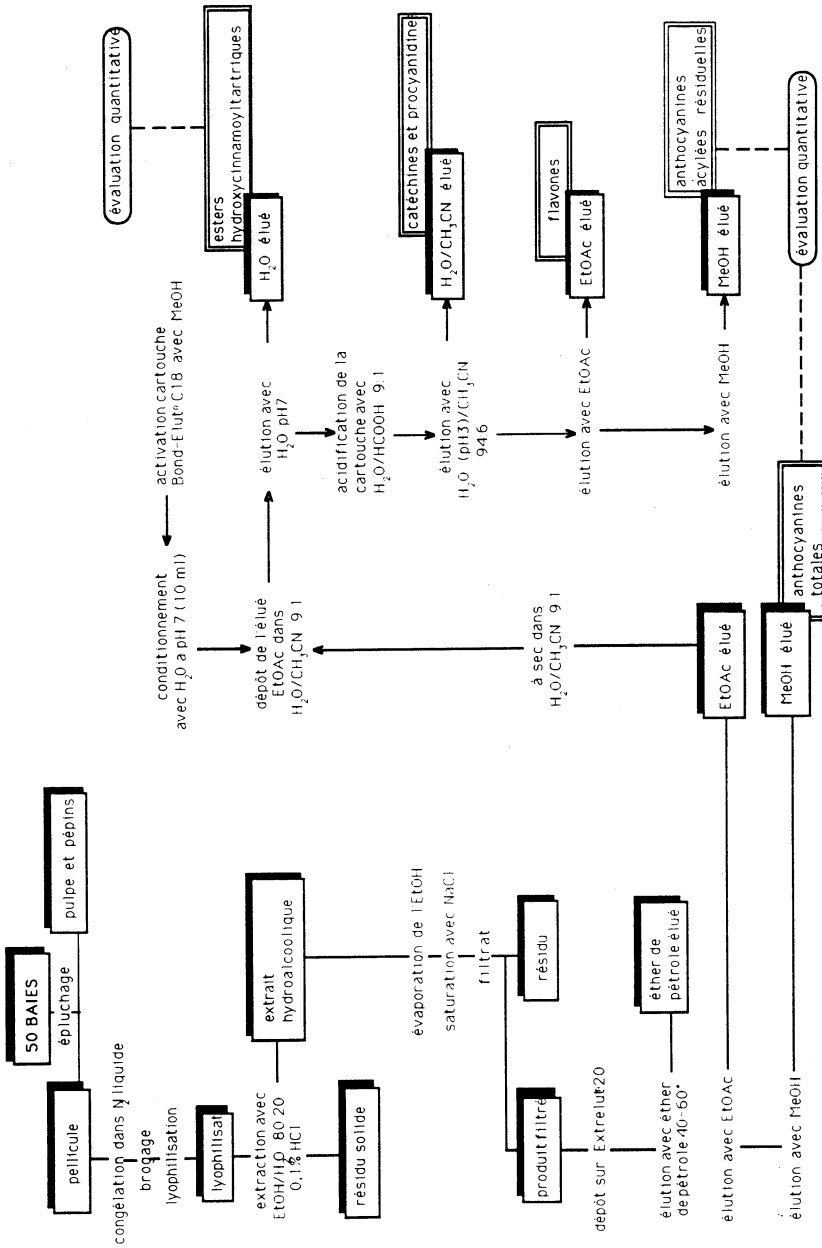


Figure 1 — Schéma des techniques d'extraction et de fractionnement des composés phénoliques

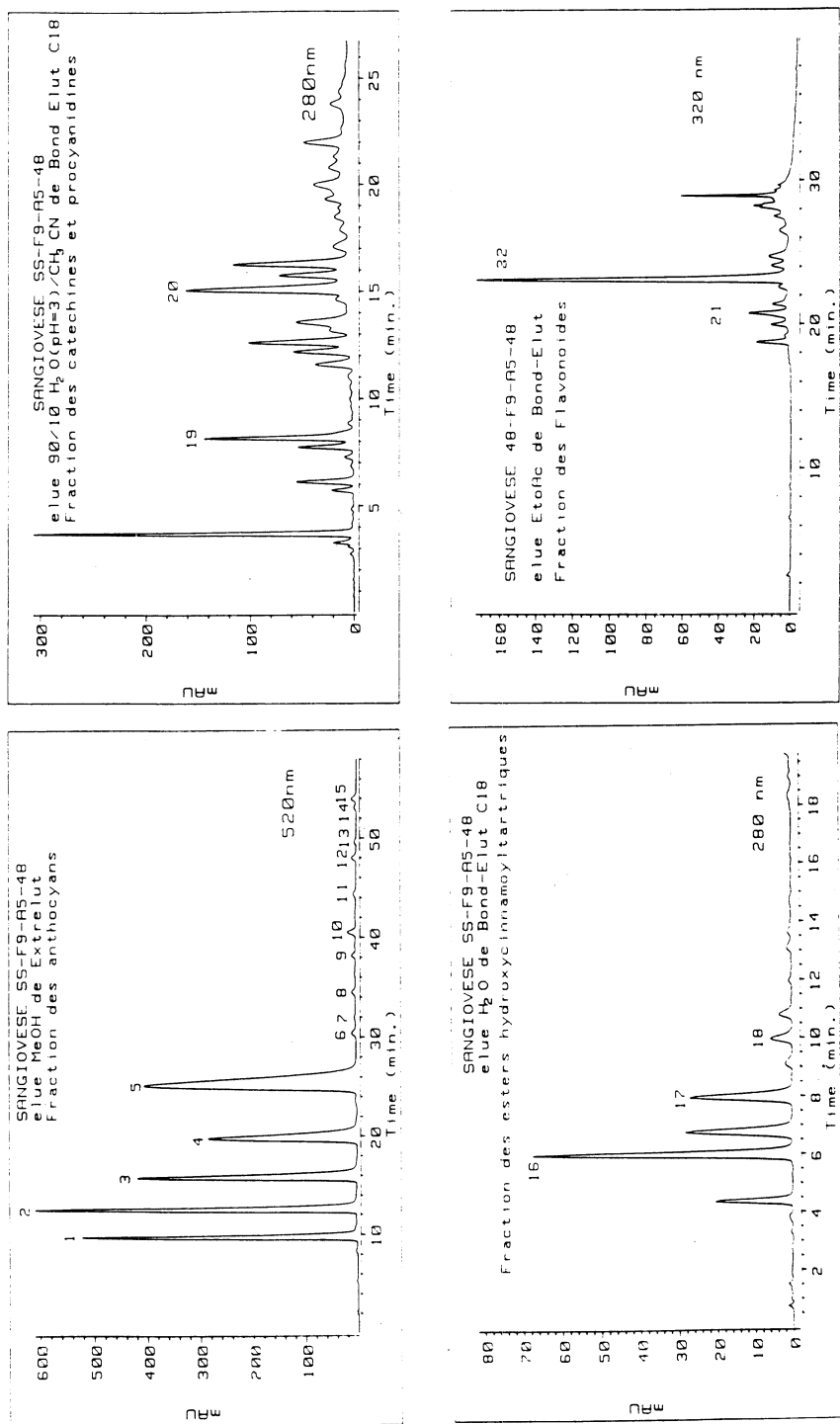


Figure 2 - Chromatogrammes des différentes fractions phenoliques

1 : delphinidine-3-glucoside; **2** : cyanidine-3-glucoside; **3** : pétonidine-3-glucoside ; **4** : péonidine-3-glucoside; **5** : malvidine-3-glucoside; **16** : caféoyltartrique; **17** : paracoumaroyltartrique; **18** : feruloyltartrique; **19** : (+)catechine; **20** : (-)epicatechine; **21** : quercitine-3-glucoside; **22** : quercitine-3-glucuronide

2°) Séparation analytique

a) Matériel

Les analyses par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) sont effectuées avec un appareil Hewlett Packard 1090A équipé de révélateur DAD HP 1040 géré par workstation HP séries 9000. Pour l'évaluation de la fraction anthocyanique, nous avons utilisé une colonne Aquapore RP300 (Brownlee Lab., Santa Clara, CA, USA) 7 m 250 x 4,6 mm munie de précolonne (30 mm). Pour l'analyse des esters hydroxycinnamoyltartriques, des catéchines et des flavonols, on travaille avec une colonne LiChrosorb RP 18 (Merck Darmstadt G) 5 mm 125 x 4,6 mm munie d'une précolonne (10 mm).

b) Mode opératoire

Les produits anthocyaniques sont séparés en utilisant comme phase mobile :

- solution A H₂O/HCOOH (9 : 1),
- solution B H₂O/CH₃CN/MeOH/HCOOH (45 : 22,5 : 22,5 : 10),
- en gradient linéaire à 3 pentes jusqu'à 50 p. cent de solution B en 60 minutes.

Les spectres UV-VIS sont tracés entre 250 et 600 nm et les pics enregistrés à 520, à 330, à 310 et à 280 nm.

Les esters hydroxycinnamoyltartriques et les catéchines sont séparés en utilisant comme phase mobile H₂O à pH 3,3 (H₃PO₄) et CH₃CN jusqu'à 15 p. cent en gradient linéaire en 20 minutes. Pour la fraction des flavonols, la même phase mobile a été utilisée mais avec un gradient différent, jusqu'à 50 p. cent en 40 minutes. Les spectres UV sont réalisés entre 190 et 400 nm et les pics enregistrés à 320, 310, à 300 et à 280 nm.

c) Analyse quantitative

L'analyse quantitative est réalisée par CLHP en utilisant des substances étalons internes ou externes appropriées (en tenant compte du type de chromophore et de la valeur du coefficient d'extinction).

L'évaluation quantitative de la fraction anthocyanique est effectuée à $\lambda = 520$ nm par la méthode du standard externe. Les teneurs en mg pour 100 g de baies sont exprimées (en tenant compte des poids moléculaires) pour la delphinidine-3-glucoside, la delphinidine-3-(6-O-acétylglucoside) et la delphinidine-3-(6-O-*p*-coumarilglucoside) en delphinidine; pour la cyanidine-3-glucoside, la cyanidine-3-(6-O-acétylglucoside), la cyanidine-3-(6-O-*p*-coumarilglucoside), la péonidine-3-glucoside, la péonidine-3-(6-O-acétylglucoside), la péonidine-3-(6-O-*p*-coumaril glucoside) en cyanidine-3-glucoside; pour la malvidine-3-glucoside, la malvidine-3-(6-O-acétylglucoside), la malvidine-3-(6-O-*p*-coumarilglucoside). la pétunidine-3-glucoside, la pétunidine-3-(6-O-acétylglucoside), la pétunidine-3-(6-O-*p*-coumarilglucoside) en malvidine-3,5-diglucoside.

Pour les esters hydroxycinnamoyltartriques, l'évaluation quantitative est effectuée à $\lambda = 280$ nm, en utilisant l'acide o-coumarique comme étalon interne. Les teneurs de chaque

TABLEAU I
Caractéristiques agronomiques de la vigne et du matériel végétal

Clones	Porte-greffe	N° des grappes de 3 cepes	Poids des grappes de 3 cepes (en kg)	Poids moyen d'une baie (en g)	Poids de 50 pellicules lyophilisées (en g)
Sangiovese	Kober 5BB 420A	44	12,60	2,33	5,30
		47	10,80	2,45	7,79
	Peccioli 6 420A	48	16,32	2,20	6,91
69		17,80	2,34	5,49	
Montalcino 42	Kober 5BB 420A	37	14,10	2,70	5,80
		39	11,70	2,73	5,74
Malvoisie noire	Kober 5BB 420A	43	12,04	2,10	7,08
		33	10,56	2,21	5,95
	Nipozzano 6 420A	77	18,70	2,09	4,31
59		13,40	2,11	5,24	
Canaiolo	Kober 5BB 420A	35	14,50	2,28	4,65
		30	13,20	2,08	4,59
	Nipozzano 8 420A	46	14,60	2,52	4,92
30		7,20	2,40	6,37	
Colorino	Kober 5BB 420A	70	7,42	1,28	3,09
		51	4,35	1,15	4,19

TABLEAU II

Teneurs en composés phénoliques de quelques clones des principaux cépages rouges de Toscane.
Les teneurs sont exprimées en mg pour 100 g de baie

Clones	Sangiovese SS-F9-A5-48		Sangiovese Peccioli 1		Sangiovese Montalcino 42		Malvoisie noire Santaluce 2		Malvoisie noire Nipozzano 6		Canaiolo Nipozzano 6		Canaiolo Nipozzano 8		Colorino Nipozzano 6	
	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A
Esters hydroxycinnamoyltartriques																
Acide caféiltartrique	0,527	0,672	0,679	0,762	0,602	0,731	0,196	0,213	0,267	0,348	0,398	0,437	0,192	0,264	0,416	0,521
Acide coumariltartrique	0,296	0,476	0,405	0,561	0,280	0,520	0,037	0,042	0,137	0,098	0,186	0,260	0,149	0,222	0,082	0,097
Acide feruliltartrique	0,018	0,032	0,051	0,063	0,012	0,029	0,020	0,004	—	0,002	0,015	0,020	0,098	0,095	0,219	0,287
Anthocyanes																
Delphinidine-3-glucoside	12,962	5,972	6,382	4,523	3,052	4,927	9,199	4,960	16,047	8,332	2,166	0,655	0,901	0,331	43,594	30,024
Cyanidine-3-glucoside	43,501	29,720	14,467	12,381	8,854	15,546	4,562	1,550	3,477	2,196	1,096	0,468	1,023	0,862	14,399	12,365
Petunidine-3-glucoside	11,378	6,331	5,485	7,932	2,584	4,117	8,112	3,646	9,143	5,527	1,609	0,712	1,077	0,881	31,159	25,725
Peonidine-3-glucoside	34,317	28,852	11,033	6,031	6,888	11,775	10,451	3,962	7,004	4,302	11,180	5,442	12,893	7,521	45,733	41,061
Malvidine-3-glucoside	24,295	16,526	13,084	8,082	6,645	9,837	31,120	15,518	26,854	21,907	13,019	8,858	16,480	10,321	97,833	90,861
Anthocyanes acylées																
Anthocyanes acylées	2,09	1,67	0,84	9,42	0,76	0,80	10,27	6,85	17,17	7,91	5,50	2,78	4,42	2,96	48,56	35,49

composant sont données en mg pour 100 g de baies. En tenant compte des poids moléculaires, l'acide caféiltartrique est exprimé en acide caféique, l'acide *p*-coumariltartrique en acide *p*-coumarique et l'acide feruliltartrique en acide férulique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I — PRODUCTION DES CLONES

Le tableau I rassemble les données relatives à la production de trois ceps pour chaque clone sur les deux porte-greffe.

Les clones greffés sur Kober 5BB sont, à l'exception du clone Sangiovese Peccioli 1, plus productifs que ceux greffés sur 420A. Cette observation doit être confirmée au cours des prochaines années. En effet, on sait que la vigueur d'un porte-greffe est strictement liée à l'environnement pédoclimatique.

II — ESTERS HYDROXYCINNAMOYL TARTRIQUES

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. On observe que, dans tous les échantillons, c'est l'ester caféiltartrique qui est le composant le plus important et l'ester féruliltartrique le plus faible. Ces résultats confirment nos observations précédentes (VINCIERI *et al.*, 1989) et sont en accord avec les travaux effectués sur certains raisins français (BOURSIQUOT, 1987 ; MACHEIX *et al.*, 1991).

L'ester féruliltartrique apparaît en pourcentage plus présent dans le Colorino, moyennement dans le Canaiolo et Sangiovese et en pourcentage très bas dans la Malvoisie noire, tandis que l'ester caféiltartrique a, en pourcentage, une présence plus importante dans les clones de Malvoisie noire.

La représentation graphique du pourcentage de chaque ester, par rapport au total des esters, permet immédiatement de visualiser les différences entre certaines variétés que nous avons prises en considération (figure 3).

Les données du tableau II permettent également de constater que le porte-greffe n'exerce pas d'influence sur le contenu en esters hydroxycinnamoyltartriques, ce qui confirme les travaux de BOURSIQUOT (1987).

III — ANTHOCYANES

Le dosage de la fraction anthocyanique fournit également d'autres résultats utiles pour des spéculations chimiotaxonomiques. On peut repérer (tableau II) les différents dérivés 3-O-glucoside et les dérivés acylés (tableau III) de la delphinidine, de la cyanidine, de la pétonidine, de la péonidine et de la malvidine.

Une première observation concerne le contenu en anthocyanes totales de chaque clone greffé sur deux porte-greffe (figure 4). Dans tous les cas, à l'exception du Sangiovese Montalcino 42, la quantité totale d'anthocyanes apparaît plus élevée dans les clones greffés

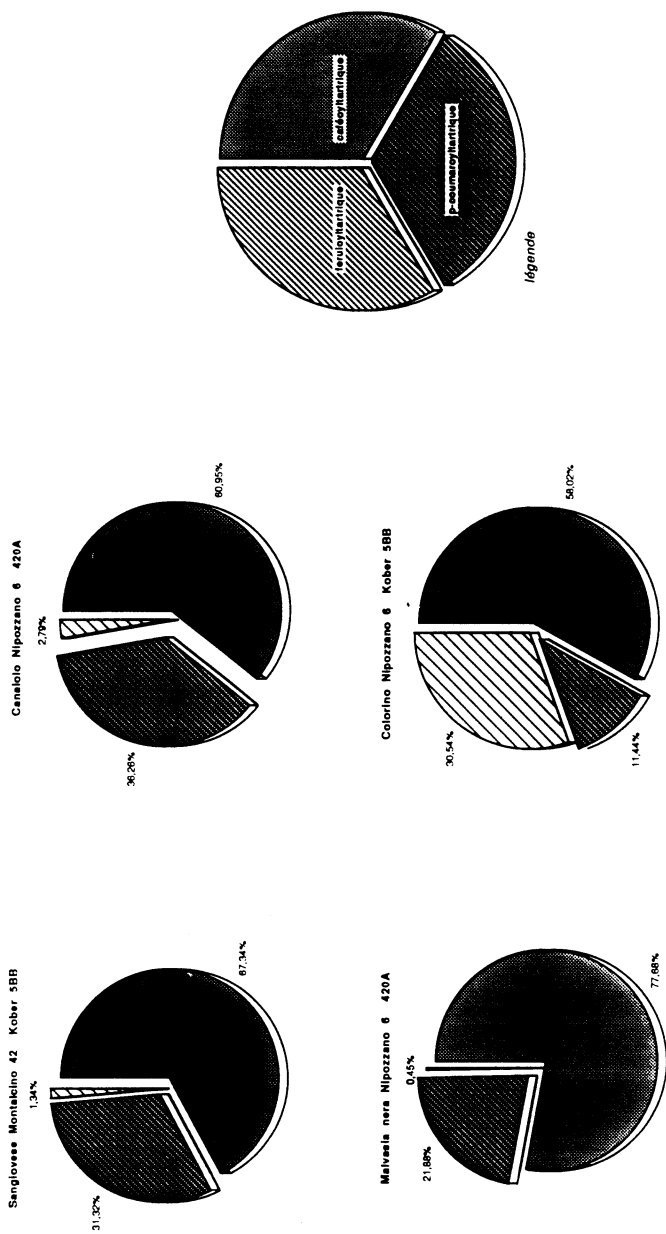


Figure 3 — Teneurs en esters hydroxycinnamoyltartriques dans les quatre cépages toscans

TABEAU III

Teneurs en anthocyanes acylées dans les différents clones

Clones (teneurs en mg/100 g)	Sangiovese SS-F9-A5-48		Sangiovese Peccioli 1		Sangiovese Montalcino 42		Malvoisie noire Santaluce 2		Malvoisie noire Nipozzano 6		Canaiolo Nipozzano 6		Canaiolo Nipozzano 8		Colorino Nipozzano 6	
	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A	Kober 5BB	420A
Delphinidine-3 -(6-O-acétylglucoside)	0,265	0,080	0,145	0,071	0,067	0,174	0,321	0,086	0,439	0,199	0,266	0,069	0,033	0,002	0,421	1,781
Cyanidine-3 -(6-O-acétylglucoside)	0,077	0,439	0,069	0,002	0,102	0,003	0,294	0,235	0,206	0,059	0,162	0,026	0,008	0,004	1,004	2,419
Petunidine-3 -(6-O-acétylglucoside)	0,162	0,113	0,023	0,001	0,041	0,089	0,133	0,412	0,059	0,180	0,170	0,253	0,030	0,005	0,248	0,646
Peonidine-3 -(6-O-acétylglucoside)	0,102	0,502	0,059	0,003	0,092	0,033	0,423	0,132	0,284	0,783	0,077	0,090	1,454	1,234	0,921	0,704
Malvidine-3 -(6-O-acétylglucoside)	0,391	0,174	0,271	0,205	0,151	0,335	0,482	0,855	0,819	0,594	0,653	0,171	0,485	0,325	1,885	3,995
Delphinidine-3 -(6-O-p-coumarilglucoside)	0,397	0,054	0,032	0,001	0,161	0,088	0,194	0,164	3,710	0,312	0,474	0,168	0,338	0,301	14,496	2,359
Cyanidine-3 -(6-O-p-coumarilglucoside)	—	0,104	—	—	0,078	—	5,041	0,315	2,152	2,070	0,559	0,322	0,252	0,122	4,616	2,215
Petunidine-3 -(6-O-p-coumarilglucoside)	0,114	0,017	0,104	0,053	0,010	0,001	0,439	0,714	1,764	0,028	0,162	0,006	0,393	0,152	3,396	2,865
Peonidine-3 -(6-O-p-coumarilglucoside)	0,325	0,110	0,062	0,032	0,030	0,037	0,711	0,781	1,644	0,752	1,438	0,486	0,590	0,291	6,976	5,950
Malvidine-3 -(6-O-p-coumarilglucoside)	0,260	0,081	0,074	0,050	0,031	0,036	2,232	3,157	6,098	2,934	1,576	1,187	0,837	0,533	14,593	12,556

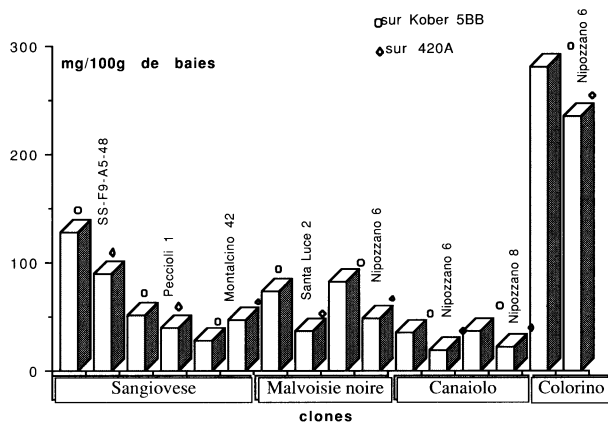


Figure 4 — Expression graphique des teneurs en anthocyanes totales des clones

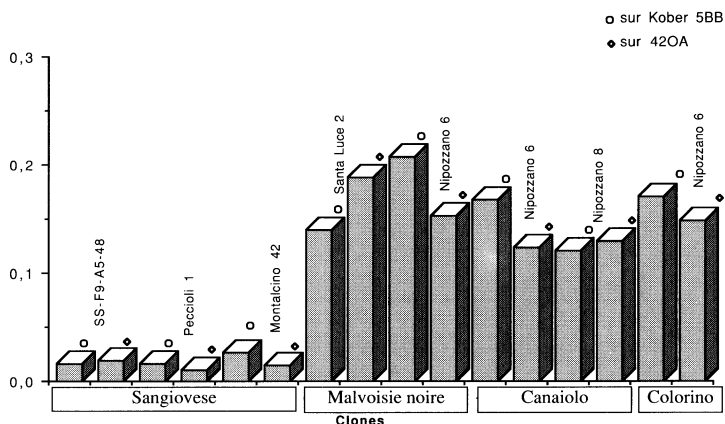


Figure 5 — Expression graphique du rapport anthocyanes acylées/anthocyanes totales

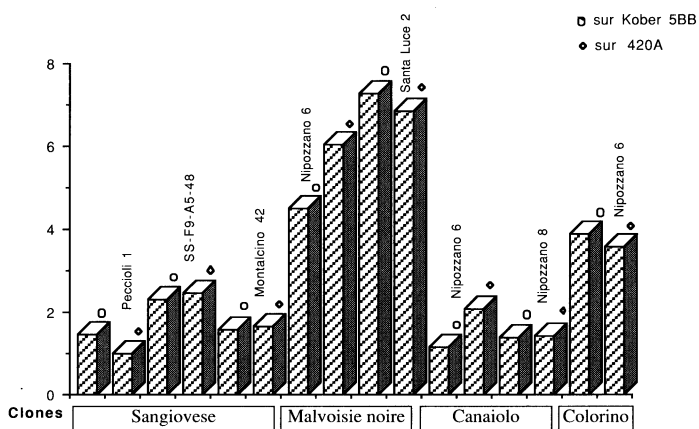


Figure 6 — Expression graphique du rapport des dérivés de la delphinidine, pétunidine et malvidine/ dérivés de la péonidine

sur Kober 5BB par rapport à ceux greffés sur 420A. Cependant cette observation doit être vérifiée au cours des prochaines années et dans d'autres situations, pour déterminer si cette différence est à attribuer aux conditions climatiques qui influent sur l'état de maturité ou à une véritable interaction sol/porte-greffe. On peut également observer que le clone Colorino Nipozzano 6 est, parmi les clones considérés, celui qui possède la teneur la plus élevée en anthocyanes totales. Parmi les anthocyanes, la malvidine-3-O-glucoside s'avère être le composé présent en plus grande quantité dans les clones de Malvoisie noire, Colorino et Canaiolo, à la différence des clones de Sangiovese où le composant principal est la cyanidine-3-O-glucoside.

En ce qui concerne les dérivés acylés on peut, avant tout, mettre en évidence une nette différence entre leur teneur, d'une part dans les clones de Colorino, Malvoisie noire et Canaiolo, et d'autre part dans les clones de Sangiovese, où ils apparaissent peu représentés. Plus particulièrement, on peut remarquer que les dérivés 3-(6-O-*p*-coumarilglucosides) (tableau III) sont largement plus représentés dans le clone Colorino Nipozzano 6 que dans ceux de la Malvoisie noire et du Canaiolo. Nous avons utilisé comme clé de lecture le rapport entre la somme des anthocyanes acylées et la somme des anthocyanes totales (ROGGERO et al., 1988). Les valeurs relatives sont rapportées dans l'histogramme de la figure 5 qui met en évidence la différence entre les clones de Sangiovese et ceux de la Malvoisie noire, du Canaiolo et du Colorino.

Pour mieux pouvoir différencier les clones de ces trois dernières variétés, nous avons appliqué une autre clé de lecture, le rapport entre les dérivés de la delphinidine, de la pétunidine et de la malvidine sur les dérivés de la péonidine; ce rapport est l'expression du rapport existant entre l'activité de la O-dihydroxiphénol-O-méthyltransférase et de la flavonoïde-3-hydroxylase (ROGGERO et al., 1988). La figure 6 permet de constater la nette différence des valeurs de ce rapport pour les différentes variétés. La distinction est immédiate entre, d'une part le Canaiolo et le Sangiovese, et d'autre part, la Malvoisie noire et le Colorino; il est également possible de distinguer la Malvoisie noire du Colorino.

Une observation plus précise permet de noter qu'à l'intérieur de certaines variétés (Sangiovese, Canaiolo), il y a des différences subtiles mais significatives même parmi les clones. Les valeurs de ce rapport semblent spécifiques du clone, compte-tenu de sa constance lorsque les clones en question sont greffés sur deux porte-greffe différents. L'histogramme de la figure 6 ne permet cependant pas de distinguer le Sangiovese du Canaiolo de manière aussi évidente qu'en appliquant la deuxième clé de lecture.

Liste des produits identifiés : 1 : delphinidine-3-glucoside ; 2 : cyanidine-3-glucoside ; 3 : pétunidine-3-glucoside ; 4 : péonidine-3-glucoside ; 5 : malvidine-3-glucoside ; 6 : delphinidine-3-(6-O-acetylglucoside) ; 7 : cyanidine-3-(6-O-acetylglucoside) ; 8 : pétunidine-3-(6-O-acetylglucoside) ; 9 : péonidine-3-(6-O-acetylglucoside) ; 10 : malvidine-3-(6-O-acetylglucoside) ; 11 : delphinidine-3-(6-O-*p*-coumarylglucoside) ; 12 : cyanidine-3-(6-O-*p*-coumarylglucoside) ; 13 : pétunidine-3-(6-O-*p*-coumarylglucoside) ; 14 : péonidine-3-(6-O-*p*-coumarylglucoside) ; 15 : malvidine-3-(6-O-*p*-coumarylglucoside) ; 16 : caffeyltartrique ; 17 : paracoumaroyltartrique ; 18 : feruliltartrique ; 19 : (+)catechine ; 20 : (-)epicatechine ; 21 : quercitine-3-glucoside ; 22 : quercitine-3-glucuronide

CONCLUSION

L'enquête menée sur des clones homologués de variétés toscanes de *Vitis vinifera* L. utilisées pour la production de vin Chianti DOCG, a permis d'appliquer certaines clés de lecture chimiotaxonomiques basées sur les teneurs en anthocyanes et en esters hydroxycinnamoyltartriques dans les pellicules des baies de raisin. Il a été possible, non seulement de distinguer immédiatement les différentes variétés, mais à l'intérieur de celles-ci, nous avons réussi à entrevoir des éléments capables de déterminer une différenciation chimiotaxonomique même entre les clones.

Pour obtenir des données quali-quantitatives fiables qui puissent être appliquées aux clés de lecture, il a été avant tout nécessaire de mettre au point un système d'extraction et de fractionnement original qui a permis d'obtenir des fractions des anthocyanes et des esters hydroxycinnamoyltartriques. Ce système qui conduit au fractionnement de toutes les sous-classes polyphénoliques présentes dans les pellicules des baies de raisin (anthocyanes, esters hydroxycinnamoyltartriques, catéchines et procyanidines, flavonols) permet de disposer de fractions exclusivement constituées de composés appartenant à une sous-classe polyphénolique spécifique ; à partir de ces fractions, on peut effectuer des évaluations quali-quantitatives correctes de chaque composant. En ce qui concerne l'analyse quantitative, nous avons effectué le dosage par CLHP de chaque composant au moyen de standards appropriés choisis en fonction du type de chromophore et du coefficient d'extinction de la molécule en question. Notre travail de recherche sera étendu à l'étude des autres sous-classes polyphénoliques que nous avons déjà isolées mais que nous n'avons pas encore prises en considération, afin d'obtenir une caractérisation plus complète du contenu polyphénolique de ces raisins.

L'intégration des données obtenues par cette recherche avec d'autres données de type chimique (composés aromatiques, polysaccharides, substances azotées, micro-éléments), de type agronomique et microbiologique provenant de recherches déjà en cours sur le même matériel dans le cadre d'un programme interdisciplinaire, permettra de repérer de nouveaux paramètres qui peuvent s'avérer utiles en tant que clés de lecture pour caractériser efficacement les raisins de la Toscane.

Remerciements :

Cette recherche a été financée par le CNR dans le cadre du projet 1990-93 "Qualité et caractéristiques des aliments : méthodologies d'enquêtes innovatrices".

Manuscrit reçu le 15 décembre 1991; accepté pour publication le 13 mai 1992.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BOURSIQUOT J.M., SAPIS J.C. et MACHEIX J.J., 1986. Etude de la composition des esters hydroxycinnamoyltartriques dans la pulpe et la pellicule des baies de raisin mûr, relation avec la couleur des variétés. *Bull. Liaison Groupe Polyphénols*, **13**, 431-433.

- BOURSIQUOT J.M., 1987. Contribution à l'étude des esters hydroxycinnamoyltartriques chez le genre *Vitis*. Recherche d'application taxinomique. *Thèse Doctorat*, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier.
- JAWORSKI A.W. and LEE C.Y., 1987. Fractionation and HPLC determination of grape phenolics. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 257-259.
- MACHEIX J.J., SAPIS J.C. et FLEURIET A., 1991. Phenolic compounds and polyphenoloxidases in relation to trowiny, in grapes and wines. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **30**, n°3, 441-486.
- MARTINELLI E. M., BAJ A. and BOMBARDELLI E., 1986. Computer-aided evaluation of liquid-cromatographic profiles for anthocyanins in *Vaccinium mirtilus* fruits. *Analit. Chim. Acta*, **191**, 275-281.
- MATTIVI F., ROMANO F., SCIENZA A. et VILLA P., 1989. Approccio chemotassonomico per la classificazione di 120 cultivars di *Vitis vinifera* L. in base al profilo antocianico. *Atti Convegno Nazionale di Chemiometria Venezia*.
- OSZMIANSKI J., RAMOS T. and BOURZEIX M., 1988. Fractionation of phenolic compounds in red wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, 259-262.
- OSZMIANSKI J. and LEE Y., 1990. Isolation and HPLC determination of phenolic compounds in red grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **41**, n°3, 204-206.
- RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Chim.*, **9**, 2649-2652.
- ROGGERO J.P., LARICE J.L., ROCHEVILLE-DIVORNE C., ARCHIER P. et COEN S., 1988. Composition anthocyanique des cépages. *Rev. Fr. Oen.*, n° 112.
- VINCIERI F.F., BALDI A., MULINACCI N. et BAMBAGIOTTI ALBERTI M., 1989. "Introduzione allo studio dei composti polifenolici delle uve e dei vini della Toscana". *L'Enotecnico*, Anno XXV, n°11.
- WENZEL K., DITTRICH H.H. et HEIMFARTH M., 1988. Die Zusammensetzung der Anthocyane in den Beeren verschiedener Rebsorten. *Vitis*, **26**, 65-78.