Connaissance Vigne Vin, 1988, **22,** N° 3, 225-231.

NOTE

ÉVOLUTION DES DIFFERENTES ANTHOCYANES DES PELLICULES DE CABERNET-SAUVIGNON AU COURS DU DÉVELOPPEMENT DES BAIES

G. DARNÉ

Laboratoire de Physiologie Végétale et Ampélologie
Université de Bordeaux I,
Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex (France)

Alors que divers travaux ont été consacrés à l'évolution des teneurs en anthocyanes totales des raisins rouges à partir de la véraison, les résultats relatifs à l'évolution des différentes molécules anthocyaniques sont très peu nombreux et fragmentaires. Comme il est maintenant facile de séparer ces molécules par CLHP, nous avons utilisé cette technique pour suivre systématiquement leur évolution qualitative et quantitative dans les pellicules des baies de Cabernet-Sauvignon, prélevées avant, pendant et après la date de la véraison.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Des baies de Cabernet-Sauvignon ont été régulièrement prélevées sur des grappes de rang 2 entre le 30 juillet et le 24 septembre 1985, à raison d'un prélèvement de 150 baies par semaine.

L'extraction et l'analyse des anthocyanes ont été effectuées à partir des pellicules lyophilisées selon les techniques déjà décrites par DARNÉ et MADERO-TAMARGO (1979) et par DARNÉ et GLORIES (1988).

RÉSULTATS

I. — ÉVOLUTION DU CONTENU ANTHOCYANIQUE TOTAL

Le contenu anthocyanique total des pellicules de Cabernet-Sauvignon correspond aux 5 anthocyanines suivantes : les monoglucosides-3 de la Malvidine (MG3-Mv), de la Delphinidine (MG3-Dp), de la Pétunidine (MG3-Pt), de la Paéonidine (MG3-Pn) et de la Cyanidine (MG3-Cy), auxquelles il faut ajouter leurs formes acylées par les acides acétique (MG3-ac.), caféique (MG3-caf.) et coumarique (MG3-Co.). (DARNÉ et GLORIES, 1988).

La plupart de ces molécules ont été détectées par C.L.H.P. dans nos échantillons dès le 30 juillet (Figure 1), ce qui signifie que *leur synthèse débute environ 3 semaines avant la véraison.* Des anthocyanes sont donc présentes très tôt dans les baies, mais

sous forme de traces. Il semble néanmoins que l'on puisse dire que MG3-Mv et MG3-Dp sont les plus importantes.

Parmi les anthocyanes acylées, seuls sont représentés les 5 esters acétiques et le coumarate de MG3-Mv. Nous n'avons pas détecté d'esters caféiques ni d'autres coumarates.

La présence d'anthocyanes dans les baies avant la véraison avait été signalée en 1984 par HRAZDINA et *al.*, mais ce fait n'avait jamais été confirmé et, en outre, on ne savait toujours pas quelles étaient les anthocyanes présentes.

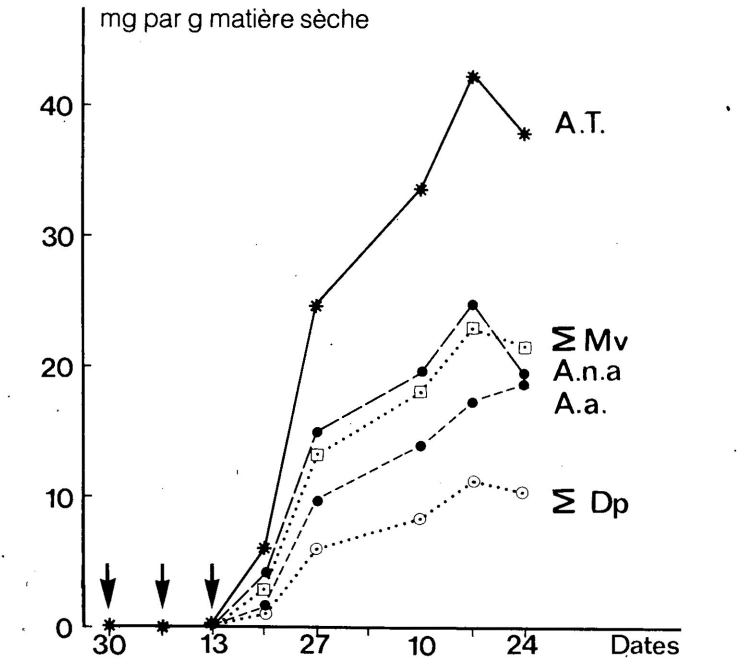


Fig. 1. — Évolution des teneurs en anthocyanes dans les pellicules du Cabernet-Sauvignon entre le 30 juillet et le 24 septembre 1985.

A.T. : anthocyanes totales; A.n.a. : anthocyanes non acylées; A.a. : anthocyanes acylées; Σ Mv : total des molécules à base de malvidine; Σ Dp : total des molécules à base de delphinidine; (↓) : traces d'anthocyanes détectées avant la véraison.

A partir de la véraison (20 août), la teneur totale en anthocyanes augmente d'abord de façon importante jusqu'à un maximum qui est atteint le 17 septembre, puis elle diminue très légèrement jusqu'à la date de maturité technologique qui correspond au maximum de la teneur en sucres réducteurs de la baie (24 septembre). Ces résultats sont conformes à ceux qui avaient été obtenus par d'autres techniques : chromatographie sur papier (RIBÉREAU-GAYON, 1971, 1972), chromatographie sur gel (SOMERS, 1976), spectrocolorimétrie (BISSON, 1980; GUILLOUX, 1981; HRAZDINA et *al.*, 1984).

II. — ÉVOLUTION DES TENEURS DES DIFFÉRENTES ANTHOCYANES

L'évolution de chacune des anthocyanes peut être suivie avec certitude à partir du 20 août. Avant cette date, qui correspond à la véraison, les quantités sont beaucoup trop faibles pour être mesurées sans erreur.

1°) *Anthocyanines*

A partir du 20 août, les 5 anthocyanines voient leur teneur augmenter jusqu'à un maximum (noté le 10 septembre pour MG3-Pn et le 17 septembre pour les 4 autres anthocyanines), puis diminuer légèrement jusqu'au 24 septembre (Figure 2). L'allure générale des courbes d'évolution est donc toujours la même quelle que soit l'anthocyanine considérée, et celà est vrai quel que soit le mode d'expression : en μg par g de matière sèche ou en μg par pellicule.

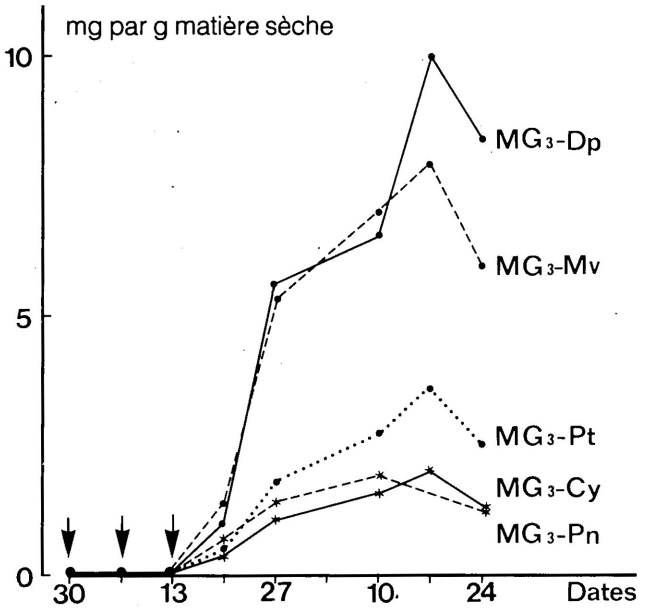


Fig. 2. — Évolution des teneurs en anthocyanes dans les pellicules du Cabernet-Sauvignon entre le 30 juillet et le 24 septembre 1985.

La variation observée est plus forte pour les anthocyanines les plus substituées au niveau du noyau latéral B (MG3-Mv: 2—OCH3 et MG3-Dp: 2—OH) que pour les moins substituées (MG3-Pn:1—OCH3 et MG3-Cy:1—OH). La MG3-Pt (1—OCH3 + 1—OH) évolue d'une façon intermédiaire.

2°) *Anthocyanes acylées*

Les anthocyanes acylées existent sous forme de traces difficilement mesurables avant la véraison. Presque toutes sont présentes dès le 30 juillet. Celles qui prédominent et dont l'évolution des teneurs est la mieux marquée sont l'acétate de MG3-Mv, puis le coumarate de MG3-Mv et les acétates de MG3-Dp et de MG3-Pt (Figure 3).

Comme pour les anthocyanines, cette évolution des anthocyanes acylées correspond à une augmentation notable à partir de la véraison, mais à la différence des anthocyanines, elle se poursuit jusqu'à la date de la maturité.

La plus forte augmentation est notée pour l'acétate de MG3-Mv dont la teneur finale est de l'ordre de 12 mg par g de matière sèche. Viennent ensuite le coumarate de MG3-Mv puis l'acétate de MG3-Dp et enfin l'acétate de MG3-Pt. L'évolution des autres anthocyanes acylées n'a pu être prise en considération, leur teneur étant trop faible.

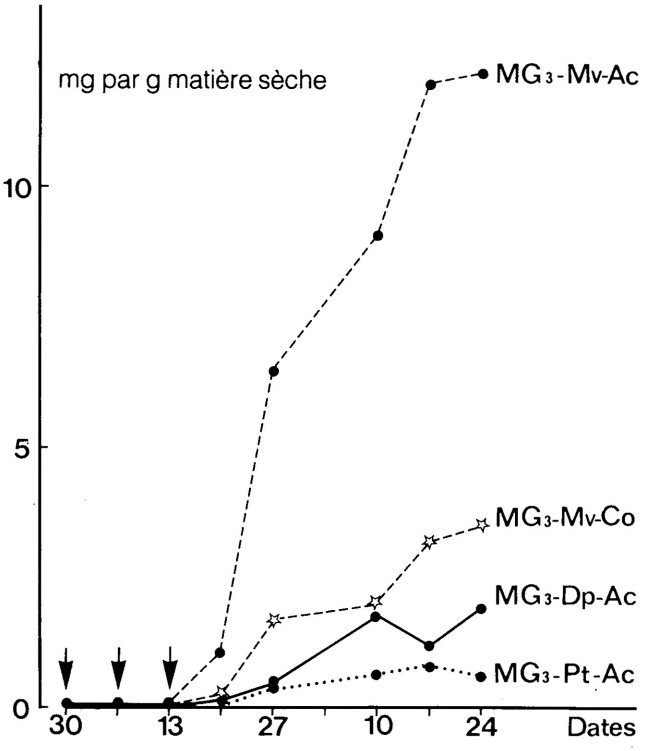


Fig. 3. — Évolution des teneurs des principales anthocyanes acylées dans les pellicules du Cabernet-Sauvignon entre le 30 juillet et le 24 septembre 1985.

III. — ÉVOLUTION DES POURCENTAGES DES DIFFÉRENTES ANTHOCYANES

1°) *Anthocyanines*

Quelle que soit la date considérée entre la véraison et la maturité des baies (Tableau I), les 2 anthocyanines les mieux représentées sont toujours les MG3-Mv et MG3-Dp c'est-à-dire celles dont le noyau latéral B est le plus substitué; et les moins bien représentées sont les MG3-Pn et MG3-Cy, c'est-à-dire celles qui sont les moins substituées :

MG3-Mv # MG3-Dp >> MG3-Pt >>MG3-Pn # MG3-Cy

TABLEAU I

Pourcentages des principales anthocyanes des pellicules de Cabernet-Sauvignon de la véraison à la maturité.

Dates	20-08	27-08	10-09	17-09	24-09
MG3-Dp	16,4	22,4	19,5	23,6	22,2
MG3-Cy	8,0	4,4	4,7	4,7	3,4
MG3-Pt	9,4	7,1	7,9	8,4	6,7
MG3-Pn	12,0	5,8	5,6	3,6	3,3
MG3-Mv	23,4	21,2	20,8	18,6	15,6
MG3-Dp-Acétate	2,6	2,0	5,3	2,8	5,0
MG3-Pt-Acétate	2,2	1,8	1,9	1,8	1,5
MG3-Mv-Acétate	17,7	26,1	27,0	28,2	32,1
MG3-Mv-Coumarate	4,8	6,8	5,9	7,6	9,3
ANTHOCYANINES	69,1	61,0	58,5	58,9	51,2
ANTHOCYANES ACYLÉES	30,9	39,0	41,5	41,1	48,8

- L'importance relative des deux anthocyanes les plus abondantes varie au cours du développement des baies : jusqu'à la véraison (20 août), la proportion de MG3-Mv prédomine, du 20 août au 10 septembre, elle est un peu différente de celle de MG3-Dp, et, à partir du 10 septembre, c'est cette dernière qui devient la plus importante.

- Les proportions des deux anthocyanines les moins abondantes sont toujours très voisines, et inférieures à celles de MG3-Pt.

Entre la véraison et la maturité, le pourcentage des anthocyanines totales passe de 70 p. 100 à 52 p. 100 du total des anthocyanes. Le pourcentage de MG3-Mv diminue de 23 p. 100 à 16 p. 100, celui de MG3-Pn de 12 p. 100 à 3 p. 100, et celui de MG3-Cy de 8 p. 100 à 3 p. 100. Le pourcentage de MG3-Pt reste relativement stable entre 9 et 7 p. 100 et le pourcentage de MG3-Dp est le seul qui augmente (de 16 p. 100 à 22 p. 100).

2°) *Anthocyanes acylées*

Étant donné la diminution du pourcentage des anthocyanines, il est évident que le pourcentage total des anthocyanes acylées augmente de la véraison (30 p. cent) à la maturité (48 p. 100).

Cette augmentation est principalement due à l'acétate de MG3-Mv qui est la molécule acylée prédominante, et dont le pourcentage passe de 18 p. 100 à 32 p. 100. Le coumarate de MG3-Mv et l'acétate de MG3-Dp évoluent dans le même sens et pas-

sent respectivement de 5 à 9 p. 100 et de 2,5 à 5 p. 100. Le pourcentage de l'acétate de MG3-Pt varie très peu, mais tend à diminuer. Les autres anthocyanes acylée sont des pourcentages faibles, inférieurs à 2,5 p. 100, et qui restent pratiquement constants jusqu'à la maturité.

CONCLUSIONS

- La synthèse des anthocyanes débute bien avant l'apparition du changement de couleur des raisins. Ce résultat est en accord avec les travaux de HRAZDINA et *al.,* (1984) qui notent qu'une activation de la Phényl-Ammonia-lyase (P.A.L.) se produit avant ce stade «véraison», en même temps qu'apparaissent des traces d'anthocyanes.

- Les premières anthocyanes synthétisées sont les 5 monoglucosides-3 d'anthocyanidines trouvées classiquement dans les baies du Cabernet-Sauvignon, leurs 5 esters acétiques et le coumarate de MG3-Mv. Bien que ces traces ne puissent guère être quantifiées, il semble néanmoins que ce soient les molécules de MG3-Mv, acylées et non acylées, qui prédominent.

- L'augmentation des teneurs en anthocyanes totales décrite ici correspond à la courbe d'évolution déjà signalée par de nombreux auteurs. Mais nous pouvons préciser en outre que les teneurs de toutes les anthocyanes détectées évoluent dans le même sens, avec des intensités différentes, pour parvenir à un maximum quelques jours avant la date de la maturité «technologique» des raisins. Enfin, du fait d'une forte augmentation des MG3-Mv acylées pendant la période de la maturation des raisins, le pourcentage d'anthocyanes acylées augmente constamment aux dépens du pourcentage des anthocyanines.

Note reçue le 12 juillet 1988.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BISSON J., 1980. Application de l'étude des matières colorantes du raisin noir à la sélection variétale. *Thèse 3e Cycle,* Bordeaux II, 147 pages.

DARNÉ G. et MADERO-TAMARGO J., 1979. Mise au point d'une méthode d'extraction des lipides solubles totaux, des glucides solubles totaux et des composés phénolique solubles totaux des organes de la Vigne. *Vitis,* **18,** N° 3, 221-228.

DARNÉ G. et GLORIES Y., 1988. Les anthocyanes des feuilles de différentes variétés de *Vitis vinifera* L. entre la véraison des raisins et la chute des feuilles. *Vitis,* **27,** N° 2, 71-78.

GUILLOUX M., 1981. Évolution des composés phénoliques de la grappe pendant la maturation du raisin. Influence des facteurs naturels. *Thèse 3e Cycle,* Université de Bordeaux II, 125 pages.

HRAZDINA G., PARSONS G.F. et MATTICK L.R., 1984. Physiological and biochimical events during development and maturation of grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.,* **35,** N° 4, 220-227.

RIBÉREAU-GAYON P., 1971. Évolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin. I - Expérimentation 1969. *Connaissance Vigne Vin,* **5,** N° 2, 247-261.

RIBÉREAU-GAYON P., 1972. Évolution des composés phénoliques au cours de la maturation des raisins. II - Discussion des résultats obtenus en 1969, 1970, et 1971. *Connaissance Vigne Vin,* **6,** N° 2, 161-175.

SOMERS T.C., 1976. Pigment development during ripening of the grape. *Vitis,* **14,** 269-277.