Connaissance Vigne Vin, 1983, **17**, N° 4, 269-280.

CARACTÉRISTIQUES DE PECTINES DE MARCS DE RAISINS PROVENANT D'ESSAIS COMPARATIFS DE VINIFICATION EN ROUGE

J. MOURGUES * et J. COURTOISIER **
avec la collaboration technique de T. CONTE *

* I.N.R.A., Station d'Œnologie et de Technologie Végétale, 11104 Narbonne
** Ecole Nationale d'ingénieurs des Travaux Agricoles de Bordeaux, Chaire de Chimie-Technologie
1, cours du Général de Gaulle, 33170 Gradignan

INTRODUCTION

La plus grande partie des substances pectiques des raisins reste dans les marcs après les vinifications (MOURGUES, 1983). Les marcs collectés dans les distilleries pourraient être une source de pectines à usage industriel. KERTESZ (1959) rapporte quelques travaux anciens parfois contradictoires concernant ce problème. Récemment BALTAGA et YAROTSKAYA (1975) ont, au stade laboratoire, extrait à partir de marcs d'*Aligoté* et de *Riesling* des pectines ayant un pouvoir gélifiant comparable à celui des pectines de betterave avec un rendement allant de 4 à 6 p. 100 de la matière sèche mise en œuvre. En opérant avec la même technique de solubilisation en milieu acide et à chaud, DANGERFIELD (1981) a extrait des pectines de différentes parties de marcs prélevés en cave et en distillerie. Le meilleur résultat a été obtenu à partir d'un marc de *Carignan* provenant d'une vendange thermotraitée ; ce marc avait subi un lavage à l'eau chaude au laboratoire dans des conditions voisines de celles pratiquées en distillerie pour l'extraction des sucres et de l'alcool et un triage pour éliminer les rafles et les pépins. Le rendement d'extraction est comparable mais par contre le pouvoir gélifiant est inférieur à celui des pectines commerciales. Il nous a paru intéressant de reprendre ces essais sur le même cépage qui est le plus cultivé dans le Languedoc-Roussillon pour l'élaboration des vins rouges en déterminant plus particulièrement les caractéristiques des pectines extraites de deux marcs provenant d'une même vendange, une partie étant vinifiée en vinification traditionnelle en vendange foulée, l'autre par chauffage de la vendange.

MATERIEL ET METHODES

I. — OBTENTION DES MARCS

Les marcs proviennent d'essais comparatifs de vinification en rouge effectués à la Station Expérimentale INRA de Pech-Rouge (11430 Gruis-

san) à partir d'une vendange de *Carignan* très peu attaquée par la pourriture grise. En effet, il faut utiliser des raisins sains car le mycellium de *Botrytis cinerea* dégrade les substances pectiques (DUBOURDIEU, 1978).

Deux lots de vendange récoltés selon les modalités de BENARD et JOURET (1963) subissent l'un un foulage éraflage suivi d'un chauffage à 65 °C à l'aide d'un appareil à chauffage indirect (BENARD et *al.*, 1980) et d'une stabulation à cette température pendant 40 minutes, l'autre un foulage suivi d'une cuvaison classique. Les vendanges sont ensuite pressurées sur un pressoir horizontal à vis et à rebêchage automatique.

Les marcs sont ensuite lavés à l'eau chaude (75 °C pendant 30 minutes) dans un rapport marc/eau de 1/5, pressurés sur un pressoir hydraulique de laboratoire, triés pour éliminer les rafles et les pépins, puis conservés congelés jusqu'au début de l'expérimentation. Le lavage à l'eau chaude se pratique couramment sur les sous-produits utilisés pour l'extraction industrielle des pectines : marc de pomme, albedo des agrumes, capitules de tournesol et pulpes de betterave (DOESBURG, 1965).

II. — EXTRACTION DES PECTINES

Elles sont solubilisées à chaud en milieu acide selon les données de BALTAGA et YAROTSKAYA (1975) : rapport marc/eau de 1/5, durée d'hydrolyse 4 heures à 70 °C avec des agitations périodiques de la masse amenée à pH 1,3 — 1,4 avec de l'acide chlorhydrique.

Après extraction et refroidissement, le jus pectique est récupéré par soutirage et pressurage, puis clarifié par centrifugation 15 minutes à 5000 g. Les pectines sont ensuite précipitées en amenant le milieu à 50 °GL par addition d'éthanol, puis purifiées par trois lavages à l'éthanol à 60 °GL acidifié par 0,5 p. 100 d'HCL et trois lavages à l'éthanol à 96 °GL.

Elles sont ensuite séchées à 40 °C sous vide et broyées dans un broyeur à hélice.

III. — ANALYSES CHIMIQUES

La teneur en acide anhydrogalacturonique (AGA) est déterminée par colorimétrie au moyen du métahydroxydiphényl (THIBAULT, 1979), celle des polyosides neutres au moyen de l'orcinol sulfurique (SOUTY et *al.*, 1980), le résultat étant exprimé en équivalent arabinose après correction de l'interférence due aux acides uroniques.

Le méthanol est dosé par la méthode colorimétrique de WOOD et SIDDIQUI (1971), les groupements acétyles par la méthode titrimérique de SCHULTZ (1965). Les degrés d'estérification et d'acétylation sont donnés en nombre de fonctions méthoxyles ou acétyles pour 100 unités d'acide anhydrogalacturonique.

L'azote (N) est déterminé par la méthode de KJELDAHL et la teneur en protéines est estimée par N x 6,25.

IV. — ANALYSES PHYSIQUES

La solubilité dans l'eau se fait à partir d'une suspension de pectine à 1 p. 100 ; après 30 minutes d'agitation magnétique, on mesure la masse de pectine dissoute.

La viscosité intrinsèque ($[\eta]$ en dl/g) et la masse moléculaire moyenne viscosimétrique ($\bar{M}_v$) sont estimées par la méthode d'OWENS et *al.*, (1946) à l'aide d'un viscosimètre capillaire d'OSTWALD (temps de chute du solvant 160 s).

Le pouvoir gélifiant est évalué par la méthode visuelle en tube de verre de JAKOVLIV (1947) reprise récemment par MEURENS (1979) pour la détermination de l'indice pectogélimétrique des jus de pomme. Elle consiste à déterminer visuellement dans un tube de verre transparent la gélification limite que forme à 15 °C une solution pectique avec une solution de saccharose et de méthanol acidifiée par l'acide tartrique. Elle est exprimée en degrés JAKOVLIV, dont la valeur est double de celle du degré SAG utilisé au niveau international pour mesurer le pouvoir gélifiant des pectines commerciales hautement méthylées. Le degré SAG est déterminé par une méthode pénétrométrique ; il représente le rapport du poids de sucre convenablement gélifié sur le poids minimal de pectine nécessaire à cette gélification.

V. — CHROMATOGRAPHIE D'ECHANGE D'IONS SUR DEAE-SEPHAROSE CL-6B

Une colonne (1,6 x 12 cm) est remplie de DEAE-Sepharose CL-6B sous forme acétate. Le gel est équilibré par du tampon acétate 0,05 M, pH 4,8. Les pectines (10 mg), solubilisées dans ce tampon, sont injectées en tête de colonne. La colonne est lavée avec ce même tampon à l'aide d'une pompe ayant un débit de 40 ml/h pour éluer les substances non retenues par le gel ; les molécules fixées sont ensuite éluées par un gradient linéaire d'acétate 0,05 M à 0,8 M à pH 4,8 (90 ml en tout). On recueille des fractions de 5 ml sur lesquelles on dose l'acide galacturonique et les polyosides neutres à l'aide de la chaîne de dosage automatique.

VI. — CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION SUR GEL DE SEPHAROSE CL-2B

Le gel est placé dans une colonne (2,6 x 87 cm) préalablement équilibrée dans le tampon acétate 0,1 M, pH 4. L'échantillon (10 mg dans 2 ml) est injecté au bas de la colonne. L'élution se fait par le même tampon à un débit de 18 ml/h.

On recueille des fractions de 3 ml analysées sur la chaîne de dosage automatique.

RESULTATS

Les pectines subissent des dégradations au cours de la cuvaison dans la vinification traditionnelle en vendange foulée car la quantité et la qualité de ces pectines sont inférieures à celles obtenues à partir du marc de vendange chauffée (Tableau I). En effet, les rendements d'extraction rapportés à la matière sèche de marc sont respectivement pour ces deux techniques de vinification de 2,6 et 5,4 p. 100, la viscosité intrinsèque de 1,55 et 1,84 dl/g (figure 1), la teneur en acide anhydrogalacturonique de 58 et 77 p. 100, celle des polyosides neutres 26 et 17 p. 100, le degré d'estérification de 45 et 52 p. 100.

TABLEAU I

Influence des techniques de vinification sur la qualité des pectines extraites de marcs provenant d'une vendange de Carignan

	Marc de vendange chauffée	Marc de vendange foulée en vinification traditionnelle
pH d'extraction	1,4	1,3
Rendement (en p. 100 de la matière fraîche)	1,33	0,75
Rendement (en p. 100 de la matière sèche)	5,38	2,62
Composition des pectines (en p. 100)		
• humidité	3,5	4,0
• acide anhydrogalacturonique	77,2	58,0
• polysides neutres	17,2	25,8
• protéines (N x 6,25)	2,4	2,8
• cendres	1,6	2,3
Degré d'estérification (DE en p. 100)	52,4	45,2
Degré d'acétylation (DA en p. 100)	0,23	0,22
Solubilité (en p. 100)	99,9	99,9
Viscosité intrinsèque ([7] en dl/g)	1,84	1,55
Masse moléculaire moyenne viscosimétrique ($\bar{M}_v$)	38 312	32 400
Pouvoir gélifiant (° JAKOVLIV)	63	NM*

* Pouvoir gélifiant non mesurable

Seule, la pectine extraite du marc de vendange chauffée a un pouvoir gélifiant mesurable (63 ° JAKOVLIV soit 31 ° SAG). Le marc de vendange chauffée est visqueux et se presse mal après lavage à l'eau chaude contrairement à celui de vendange foulée vinifiée de façon traditionnelle (les humidités de ces marcs après pressurage au laboratoire sont respectivement de 84 et 71 p. 100).

La pectine extraite du marc de vendange chauffée est moins colorée en rouge que celle provenant d'un marc de vendange foulée et fermentée ;

il n'est pas possible d'éliminer complètement la coloration par des lavages successifs par l'éthanol avant séchage.

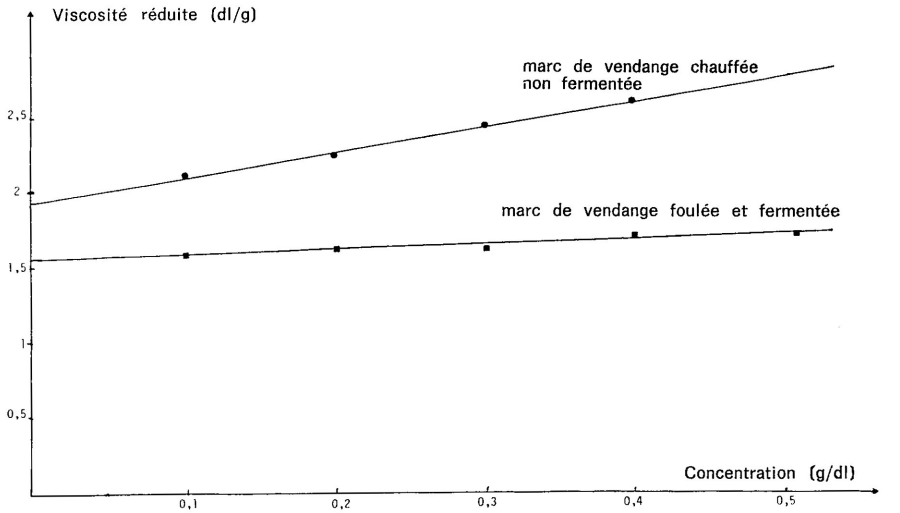


Fig. 1. — Variation de la viscosité réduite des pectines extraites d'un marc de vendange chauffée de *Carignan* (solubilisation dans NaCl 0,155 M et EDTA 0,005 M dans H_2O).

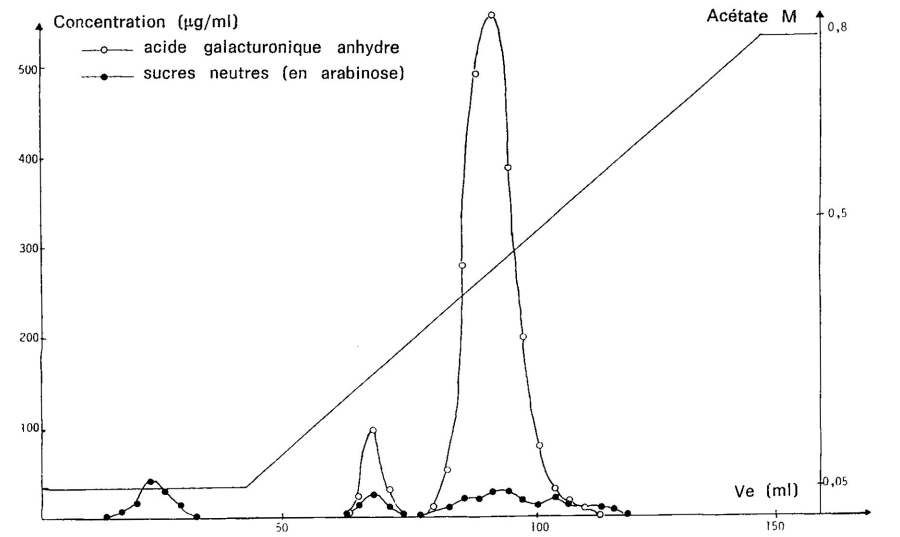


Fig. 2. — Chromatographie d'échange d'ion sur DEAE Sepharose CL - 6B (1,6 x 12 cm) d'une pectine de marc de vendange chauffée de *Carignan*. Après injection de l'échantillon pH 4,8. Les substances fixées sont éluées par un gradient linéaire en concentration d'acétate de 0,05 M à 0,8 M à pH 4,8 (90 ml en tout). Les concentrations en sucres neutres et en acide galacturonique anhydre des fractions (3 ml) sont déterminées respectivement par les méthodes à l'orcinol et au m-hydroxydiphényl.

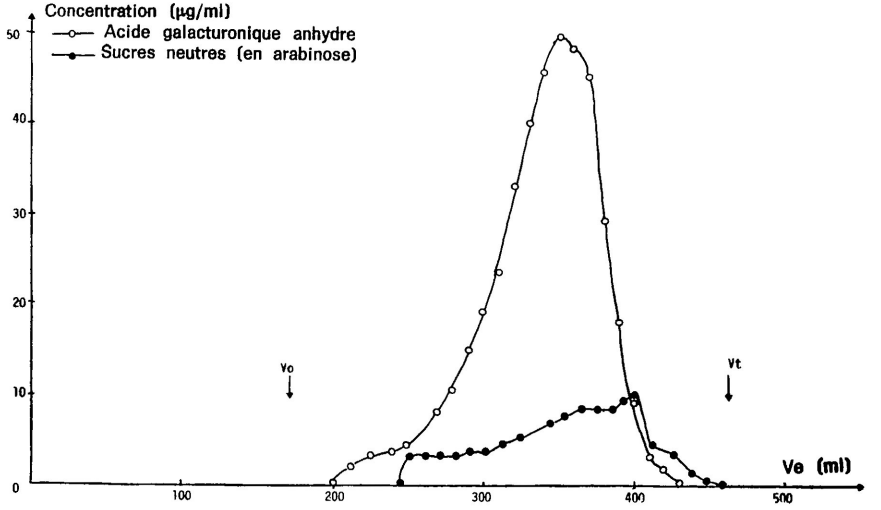


Fig. 3. — Chromatographie sur Sepharose CL-2 B (2,6 × 87 cm) d'une pectine de marc de vendange chauffée de *Carignan*. L'échantillon (10 ml) est introduit au bas de la colonne et élué par un tampon acétate 0,1 M à pH 4,0. Les concentrations en sucres neutres et en acide galacturonique anhydre des fractions (3 ml) sont déterminées respectivement par les méthodes à l'orcinol et au m-hydroxydiphényl.

Le profil d'élution de la pectine extraite du marc de vendange chauffée sur DEAE-Sepharose CL-6B montre que la fraction galacturonique est éluée en deux pics, chaque fraction étant associée à des polyosides neutres (figure 2). Par contre, l'élution se fait en un seul pic au cours du tamisage moléculaire sur Sepharose CL-2B (figure 3).

DISCUSSIONS ET CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours d'essais comparatifs de vinification confirment les observations faites par DANGERFIELD (1981) sur la dégradation des pectines au cours de la cuvaison dans des marcs d'origines diverses. Les dégradations se font vraisemblablement par voie enzymatique par suite d'une élévation de température dans le chapeau de marc au cours de la cuvaison. Cette dégradation se produit également au cours de la vinification par macération carbonique ; pendant la première phase de cette technique de vinification, elle est d'autant plus importante que la température d'anaérobiose est élevée (MOURGUES, 1983 ; MOURGUES et *al.*, 1983).

Au contraire, le chauffage de la vendange surtout lorsqu'il est effectué à une température de 70 °C et au-dessus, inhibe les enzymes pectolytiques (OLIVIERI, 1975) et évite les dégradations.

Aussi, nous discuterons uniquement des caractéristiques de la pectine extraite du marc de vendange chauffée. Le rendement d'extraction (5,4 p. 100 de la matière sèche) est comparable à ceux (4 à 6,6 p. 100) de BALTAGA et YAROTSKAYA (1975) mais inférieur à ceux des autres

sous-produits utilisés pour l'extraction des pectines (teneur supérieure à 15 p. 100 selon THIBAULT et PETIT, 1979) ; ce n'est pas cependant un obstacle, car on peut concentrer les solutions de pectines à faible coût par ultrafiltration (DAVIES, 1972).

Au point de vue qualitatif, le pourcentage d'acide galacturonique (77 p. 100) est comparable à celui des pectines commerciales mais par contre le degré d'estérification est relativement bas (52 p. 100) ce qui classe ces pectines à la limite inférieure des pectines hautement méthylées (DE compris entre 53 et 77 p. 100). Le degré d'estérification dépend des conditions d'extraction ; il varie selon BALTAGA et YAROTSKAYA (1975) de 23 à 61 p. 100, la valeur la plus basse étant obtenue à pH 0,92 à une température de 80 °C maintenue pendant 6 heures, la plus haute à un pH 1,51 à une température de 70 °C maintenue également 6 heures. Il varie aussi en fonction des solvants d'extraction ; les valeurs trouvées par LAPSKER et *al.* (1970) en utilisant successivement l'eau, le citrate d'ammonium et l'acide chlorhydrique sont respectivement de 56, 45 et 28 p. 100.

Les autres auteurs ayant travaillé sur les pectines des raisins et des moûts mentionnent des degrés d'estérification de 60 à 75 p. 100 (CARTER, 1968), de 45 à 65 p. 100 (ISHII et YOKOTSUKA, 1973), 70 p. 100 (YOKOTSUKA et *al.*, 1982), les valeurs les plus élevées concernant les pectines de raisins de *Vitis labrusca.*

Comme dans toute pectine commerciale, on retrouve des polyosides neutres (17 p. 100) ; d'après DANGERFIELD (1981), les polyosides neutres d'une pectine de marc de *Carignan* provenant d'une vendange chauffée contiennent 28 p. 100 de rhamnose, 27 p. 100 d'arabinose et 23 p. 100 de galactose. Les pectines de marcs de vinification traditionnelle en vendange foulée se différencient par la présence de mannose (22 p. 100) provenant des levures.

Le degré d'acétylation est bas (0,23 p. 100) et inférieur à celui des pectines du *Concord,* un cépage de *Vitis labrusca* (0,6 à 1,4 p. 100 du poids des pectines selon CARTER, 1968).

La richesse en protéines est faible et le taux des cendres inférieur à la limite légale de 5,5 p. 100.

Le profil d'élution sur Sepharose CL-2B est conforme à celui obtenu par MICHEL et *al.* (1981) sur une pectine commerciale hautement méthylée *slow-set ;* par contre, la chromatographie sur DEAE Sepharose CL-6B montre que la fraction galacturonique est éluée en deux pics au lieu d'un.

La viscosité intrinsèque est peu élevée (1,84 dl/g) comparativement à celle des pectines commerciales (2,15 à 5,12 dl/g selon KAWABATA,

1975) ; les pectines du raisin « Koshu » extraites par l'eau chaude ont selon YOKOTSUKA et *al.*, 1982, une viscosité intrinsèque encore plus basse (0,6 dl/g).

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique (38.312) est bien inférieure à celle d'une pectine commerciale hautement méthylée *slow-set* analysée par MICHEL et *al.* (1981), soit 60.600 pour une viscosité intrinsèque de 3,59 dl/g.

Cette valeur peu élevée de la masse moléculaire pourrait expliquer le mauvais pouvoir gélifiant de cette pectine (63 ° JAKOVLIV soit 31,5 ° SAG) comparativement aux pectines commerciales standardisées à 150 ° SAG. Le pouvoir gélifiant des pectines extraites du même cépage vinifié par chauffage de la vendange peut atteindre 184 ° JAKOVLIV soit 92 ° SAG (DANGERFIELD, 1981). Il reste à vérifier le pouvoir gélifiant des autres cépages. Cependant diverses observations paraîssent confirmer le mauvais pouvoir gélifiant des raisins.

C'est ainsi que lors de l'élaboration de moûts concentrés (MOURGUES, 1983) on n'observe jamais de début de gélification comme dans le cas des jus de pomme concentrés même dans les conditions optimales d'extraction des pectines (moût de vendange thermo-traitée concentré immédiatement après son obtention sans dépectinisation). En outre, DOESBURG (1965) classe le raisin comme un fruit à faible pouvoir gélifiant pour l'élaboration de confitures.

La récupération éventuelle de pectines ne peut se concevoir qu'à partir de marcs de vendange thermotraitée non attaquée par la pourriture grise, envoyés à l'extraction pectique immédiatement après diffusion à l'eau chaude en distillerie et triage.

Dans l'état actuel de nos connaissances il n'est pas possible de l'envisager compte tenu du faible pouvoir gélifiant des pectines extraites à partir de marc de *Carignan.*

Manuscrit reçu le 4 octobre 1983 ; accepté pour publication de 7 novembre 1983.

Remerciements

Les auteurs remercient tout particulièrement M. P. BENARD, Directeur de la Station Expérimentale INRA de PECH ROUGE, pour la fourniture des marcs.

RÉSUMÉ

Les pectines extraites en milieu acide (pH 1,4) et à chaud (70 °C pendant 4 h) à partir de marcs de **Carignan** lavés à l'eau chaude (75 °C, 30 min), épépinés et éraflés sont différentes selon le mode de vinification. Dans le cas de la vinification traditionnelle en vendange foulée, il y a des altérations au cours de la

cuvaison (diminution du rendement d'extraction et de la qualité des pectines). La pectine extraite du marcs de vendange thermotraitée (5,4 p. 100 de la matière sèche) renferme 77 p. 100 d'acide galacturonique estérifié à 52 p. 100 et possède un pouvoir gélifiant de 63 ° JAKOVLIV soit 31 ° SAG. A cause de la faiblesse de ce pouvoir gélifiant, il n'est pas possible d'envisager une récupération industrielle sur les marcs de ce cépage.

SUMMARY

The pectins extracted in a hot acid medium (pH 1,4 at 70 °C for 4 hours) from Carignan pomace washed in hot water (75 °C, 30 mn) desceded and pipped stemmed are different according to the vinification methods. In traditional vinification with crushed grapes, there are changes during the fermentation on skins (reduction in the amount extracted and in the quality of the pectins). The pectin extract from marc of heat-treated vintage (5,4 % dry weight) contains 77 % galacturonic acid esterified to 52 %, with a jellying power of 63 ° JAKOVLIV or 31 ° SAG. Due to its poor jellying power, it is not possible to forsee and industrial recuperation from the pomace of this variety.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Pektinen die aus einer säurigen Umgebung (PH 1,4) und heiss (70 °C während vier Stunden) ausgezogen werden sind verschieden je nach der Methode der Weinherstellung.

Der Turb stammt von der Weinsorte « CARIGNAN » und wurde im Heisswasser gewaschen, und die Stiehle und Kerne entfernt. Im Fall einer traditionellen Weinherstellung mit verdrückten Trauben findet man eine Verschlechterung während der Gärungsdauer. (Weniger Extraktionsertrag und schlechtere Qualität der Pektinen). Die Pektine die aus dem Trub einer thermosierten Traubenlesend ausgezogen wird, (5,4 % des Trockstoffes) enthaltet 77 % galakturnische Saüre, die 52 % esterifiert wurde und hat eine Flocken möglichkeit von 63°° JAKOVLIV das heisst 31 ° SAG. Wegen dieser schwachen Möglichkeit, ist ees unmöglich eine industrielle Wiedergabebehandlung des Trubes dieser Weinsorte zu unternehmen.

RESUMEN

Las pectinas extraidas en medio acido (pH = 1,4) y en caliente (70 ° durante 4 n) a partir de orujos de cariñena lavados en agua caliente (75 °C, 30 min), sin pepitas y sin raspón son diferentes según el modo de vinificación. En el caso de vinificación tradicional de vendimia « pisada », hay ciertas alteraciones durante el tiempo de la estancia en cuva (disminución del rendimiento de extracción y de la calidad de las pectinas). La pectina extraida de orujo de vendimia tratada termicamente (5,4 por 100 de la materia seca) encierra un 77 % de ácido galacurónico esterificado en un 52 % y posee un poder gelificante de 63 ° JAKOVLIV o sea 31 ° SAG. A causa de este débil poder gelificante, no es posible considerar la recuperación industrial de los orujos de esta cepa.

RIASSUNTO

Le pectine estratte in ambiente acido (pH 1,4) e con caldo (70 °C durante 4 ore) a partire di vinaccie di Carignan lavate con acqua calda (75 °C, 30 minuti)

senza vinaccioli e diraspate, sono differenti secondo il modo di vinificazione. Nel caso della vinicazione tradizionale con vendemmia pigiata, ci sono alterazioni durante la fermentazione con vinaccie (diminuzione del rendimento d'estrazione e della qualità delle pectine). La pectina estratta dalla vinaccia di vendemmia termotrattata (5,4 p. 100 della materia secca) contiene 77 p. 100 d'acido galatturonico esterificato a 52 p. 100 ed ha un potere di gelificazione di 63°° JAKOVLIV, sia 31 ° SAG. Per causa della debolezza di quel potere di gelificazione, non è possibile esaminare una ricuperazione industriale sulle vinaccie di questoi vitigno.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BALTAGA S.V. et YAROTSKAYA L.V., 1975. Le marc de raisin source de pectine gélifiante (en russe). *Sadov. Vinograd. Vinodelie Moldavii,* 30, 4 (264), 52-55.

BENARD P., BOURZEIX M., et FLANZY C., 1980. *La vinification par chauffage de la vendange. Résultats de 10 années d'expérimentation.* Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.

BENARD P. et JOURET C., 1963. Essais comparatifs de vinification en rouge. *Ann. Technol Agric.,* **12**, 85-102.

CARTER G.H., 1968. Pectic substances in « Concord » grapes with relation to maturation in 1963. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.,* **92**, 319-322.

DANGERFIELD A., 1981. *Possibilités d'extraction de pectines sur les marcs de raisin.* Mémoire de fin d'études ENITA, Bordeaux.

DAVIES R.J., 1982. *Pectin extraction from New Zealand fruit wastes.* Report n° IPD/TSO/2004. Department of Scientific and Industrial Research. Private bag, Petone, New Zealand.

DOESBURG J.J., 1965. *Pectic substances in fresh and preserved fruits and vegetables.* Inst. Res. Proc. Hort. Prod. Wageningen, Netherlands.

DUBOURDIEU D., 1978. Etude des polysaccharides secrétés par *Botrytis cinerea* dans la baie de raisin. Incidence sur les difficultés de clarification des vins de vendange pourrie. *Thèse de Docteur-Ingénieur.* Université de Bordeaux II.

ISHII S. et YOKOTSUKA T., 1973. Susceptibility of fruit juice to enzymatic clarification by pectin lyase and its relation to pectin in juice. *J. Agr. Food Chem.,* **21** (2), 269-272.

JAKOVLIV G., 1947. Méthode d'appréciation et de classification des marcs de pommes. *Ind. Alim. Agric.,* **47**, 389-391.

KAWABATA A., 1977. Studies on chemical and physical properties of pectic substances from fruits. *Thèse.* Université d'Agriculture de Tokyo, vol. XIX, Décembre.

KERTESZ L., 1959. *The pectic substances.* Intersc. Publ., New-York.

LAPSKER Z.I., BALTAGA S.V. et TROFIMENKO N.M., 1970. Substances pectiques du raisin (en russe). *Savodov. Vinograd. Vinod. Moldav.*, 25 (5), 25-26.

MEURENS M., 1978. Les substances pectiques dans la technologie du jus de pomme. *Rev. Ferm. Ind. Alim.*, **33**, 3-13 ; 35-43 ; 67-75 ; 95-104.

MICHEL F., THIBAULT J.F. et DOUBLIER J.L., 1981. Caracterization of commercial pectin purified by cupric ions. *Sci. Aliments*, **1** (4), 569-576.

MOURGUES J., 1983. Les substances pectiques et les polyosides neutres non cellulosiques des raisins, des moûts concentrés, des vins rouges jeunes et des marcs. Incidences technologiques. *Thèse de Docteur-Ingénieur.* Université Paul Sabatier, Toulouse.

MOURGUES J. et BENARD P., 1982. Effets du chauffage de la vendange sur la solubilisation des polyosides et sur la clarification des moûts, des mutés et des vins. *Sci. Aliments*, **2**, 83-98.

MOURGUES J., FLANZY C. et BOURZEIX M., 1983. Les polyosides non cellulosiques au cours du métabolisme anaérobie de la baie de raisin. *Sci. Aliments* (à paraître).

OLIVIERI C., 1975. Considération sur l'évolution des activités enzymatiques à différents pH. *Prog. Agr. Vitic.*, **92**, 225-230.

OWENS H.S., LOTSKAR H., SCHULTZ T.H. et MACLAY W.D., 1946. Shape and size of pectinic acid molecules from viscosimetric measurements. *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1628-1632.

SCHULTZ H., 1965.*Determination of acetin in pectin,* in « Methods in carbohydrate chemistry », Academic Press. New-York, X, 187-189.

SOUTY M., LAPIZE F. et BREUILS L., 1980. Possibilité de dosage simultané sur autoanalyseur de l'acide galacturonique et des oses neutres lors de la détermination des substances pectiques. *Ann. Technol. Agric.*, **29** (1), 89-98.

THIBAULT J.F., 1979. Automatisation du dosage des substances pectiques par la méthode au metahydroxydiphenyl. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **12**, 247-251.

THIBAULT J.F. et PETIT R., 1979. Les substances pectiques : généralités et domaine d'application dans les industries alimentaires. *Ind. Alim. Agric.*, **12**, 1231-1240.

WOOD P.J. et SIDDIQUI I.R., 1971. Determination of methanol and its application of measurement of pectin ester content and pectin methylesterase activity. *Anal. Biochem.*, **39**, 418-428.

YOKOTSUKA K., ITO K. et NOZAKI K., 1982. Koshu grape pectins : isolation, chemical composition and precipitation. *J. Inst. Enol. Vitic., Yamanashi Univ.*, **17**, 59-63.