

Evolution et localisation des principaux cations au cours du développement du raisin

par

B. DONÈCHE et C. CHARDONNET

Institut d'Enologie, Université de Bordeaux II, Talence, France

Résumé : L'évolution des principaux cations de la baie de Cabernet Sauvignon a été étudiée de la floraison à la maturation. Les teneurs en calcium, potassium et magnésium ont été déterminées dans la pulpe et la pellicule et au niveau des parois et du contenu intracellulaire des cellules de ces deux tissus. Au cours du développement du raisin, les quantités de cations par baie augmentent; à maturité, les baies présentent 15 fois plus de potassium et deux fois plus de calcium et de magnésium par rapport aux baies vertes. En conséquence, le rapport K/Ca augmente et les proportions respectives de magnésium et de calcium restent relativement constantes. Au cours de la maturation, les cellules de la pellicule s'enrichissent en potassium et en calcium tandis que les cellules de la pulpe accumulent essentiellement du potassium. La répartition du magnésium dans les différentes parties de la baie varie peu. A maturité, les parois cellulaires de la pellicule sont riches en calcium; les cellules de la pulpe sont caractérisées par des quantités importantes de potassium intracellulaire et de faibles teneurs en calcium pariétal.

Evolution and localisation of the main cations during grape berry development

Summary : The evolution of the main cations was studied in developing grape berries (*Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon) from anthesis to ripeness. The calcium, potassium and magnesium contents of the skin and the fruit flesh and their distribution within cell wall and cell compartment were determined. The concentrations of these cations on per berry basis increased during the entire period of berry development. The ripe berry showed a potassium level 15 times more than green berries but calcium and magnesium increased only twofold. It resulted in an increase of the K/Ca ratio since Mg/Ca ratio remained constant during berry ontogeny. In contrast to the flesh cells which overall accumulated potassium, skin cells grew richer in potassium and calcium during ripening. There was little change in the magnesium distribution within the different parts of the berry. At maturity, a high calcium content characterised the skin cell wall; the flesh cells contained large quantities of potassium and little wall-calcium.

Key words : potassium, calcium, magnesium, berry, growth, cell wall.

Introduction

La maturation du raisin a fait l'objet de nombreux travaux afin de déterminer une date de récolte correspondant à une maturité technologique optimale de la baie. Les premiers travaux ont porté sur l'évolution des sucres et des acides (RIBÉREAU-GAYON *et al.* 1975), sur l'accumulation des composés phénoliques (PRIÉ et MULLINS 1980) et de certaines substances aromatiques (TERRIER 1972). Mais l'évolution des principaux cations a été peu étudiée dans la mesure où leur teneur n'a pas une influence directe sur le processus de vinification. Seule l'accumulation du potassium au cours de la maturation est particulièrement bien connue en raison de la relation existant avec les teneurs en acides tartrique et malique (HALE 1977) et avec le pH des moûts (MORRIS *et al.* 1983). Peu de travaux ont été réalisés sur le calcium et ils sont souvent contradictoires. Ainsi, HRAZDINA *et al.* (1984) ont constaté une diminution importante de la teneur en calcium au cours de la maturation chez le cépage hybride variété de Chaucan, tandis que POSSNER et KLIEWER (1985) ont observé que la concentration en calcium

restait relativement constante pendant la maturation des raisins du cépage Chardonnay. Ces derniers auteurs ont également montré que la pellicule du raisin est plus riche en calcium que la pulpe.

Or le calcium joue un rôle régulateur important dans le processus de la maturation des fruits (FERGUSON 1984). C'est un facteur essentiel de la cohésion des parois des cellules végétales (INANAGA *et al.* 1988); sa disparition participe à la désorganisation des parois cellulaires entraînant l'assouplissement des tissus au cours de la maturation des fruits (POOVAIAH *et al.* 1988; FILS-LYCAON et BURET 1990).

Chez le raisin, la maturation s'accompagne de profondes modifications structurales des cellules notamment au niveau de la pulpe (HARRIS *et al.* 1968). C'est la conséquence de la solubilisation des pectines, vraisemblablement favorisée par la migration du calcium (JONA *et al.* 1983).

Le présent travail a pour but de préciser l'évolution comparée des teneurs en calcium, potassium et magnésium au cours de la maturation du Cabernet Sauvignon, important cépage rouge du Bordelais et actuellement très répandu dans le monde. Les concentrations de ces cations ont été mesurées dans les différents tissus de la baie et les proportions respectives entre les fractions pariétale et intracellulaire ont été déterminées.

Matériel et méthodes

Cette étude a été réalisée en 1991 sur du Cabernet Sauvignon greffé sur Fercal, cultivé sur une parcelle de sol de graves appartenant au domaine expérimental de Couhins (I.N.R.A., France). Trente baies de même taille ont été prélevées avec leur pédicelle tous les 10 à 12 d et divisées en lots de 5 baies. Au laboratoire, les baies ont été rincées à l'eau ultrapure puis essuyées. Après pesée et mesure exacte du diamètre, les pépins ont été éliminés et les baies broyées à l'ultraturax, entières ou après séparation pulpe/pellicule. Pour la détermination des concentrations des différents cations par baie, une extraction acide a été effectuée sur le broyat après addition de 2 volumes de HCl 1 % pendant 4 h sous faible agitation. Le dosage a été réalisé ensuite sur le surnageant obtenu après centrifugation à 9000 r.p.m. pendant 15 min.

Pour la détermination des cations des parois cellulaires, le même principe a été suivi mais l'extraction acide a été effectuée sur le culot obtenu après centrifugation et plusieurs lavages à l'eau ultrapure du broyat des pulpes et des pellicules. Le calcium et le magnésium ont été dosés par absorption atomique et le potassium par photométrie de flamme.

Résultats et discussion

La véraison s'est produite normalement à partir du 58ème d après la mi-floraison. La maturation s'est déroulée ensuite dans des conditions climatiques favorables conduisant à une accumulation des sucres (234 mg/baie) et à une forte diminution de l'acidité (133 µéq/baie) dans des baies bien développées (poids moyen à maturité: 2 g/baie).

1. Evolution et répartition des principaux cations

Le développement du raisin s'accompagne d'une augmentation de la quantité par baie des principaux cations étudiés (Tab. 1). Cette évolution résulte de l'intensité des migrations, elle-même dépendant de nombreux facteurs climatiques, édaphiques et

Tableau 1

Evolution et répartition des principaux cations dans les différentes parties de la baie au cours du développement du raisin (les résultats sont exprimés en mg par baie; nd: non déterminé; {} : début d'attaque de pourriture)

Evolution and distribution of the main cations within the different parts of the berry during its development (results are expressed as mg per berry; nd: not determined; {} : start of grey mold attack)

Jours après floraison	Calcium		Potassium		Magnésium	
	Pulpe	Pellicule	Pulpe	Pellicule	Pulpe	Pellicule
16	0,044	0,021	0,13	0,04	nd	nd
25	0,049	0,039	0,17	0,04	0,038	0,023
37	0,062	0,049	0,25	0,09	0,055	0,027
46	0,046	0,061	0,47	0,13	0,054	0,011
58	0,024	0,089	0,54	0,27	0,024	0,014
67	0,027	0,099	0,86	0,46	0,053	0,012
79	0,029	0,088	1,24	0,68	0,047	0,031
88	0,031	0,102	1,37	0,77	0,055	0,034
100	0,032	0,106	1,29	0,83	0,069	0,036
109	{0,035}	{0,062}	{0,82}	{0,57}	{0,056}	{0,041}

biologiques. Elle est en conséquence irrégulière ce qui explique en partie les contradictions apparentes soulevées dans l'introduction (HRAZDINA *et al.* 1984; POSSNER et KLEWER 1985).

L'augmentation est particulièrement importante pour le potassium dont la teneur dans le raisin à maturité est 15 fois supérieure à celle du raisin vert; la vitesse d'accumulation de ce cation après la véraison est doublée et elle atteint 0,04 mg par baie et par jour. Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure où le cépage choisi (Cabernet Sauvignon) est considéré comme l'un des cépages les plus riches en potassium (CHAMPAGNOL 1986). Cette accumulation porte à la fois sur les cellules de la pulpe et de la pellicule. A maturité, la pellicule renferme environ 38 % du potassium de la baie, confirmant ainsi les observations faites par ILAND et COOMBE (1988) sur le raisin de Shiraz.

L'afflux des deux autres cations est plus limité, passant environ du simple au double du début à la fin du cycle de développement de la baie. En début de développement, la pulpe est plus riche en calcium que la pellicule; la véraison est caractérisée par une diminution brutale de la teneur en calcium des cellules de la pulpe tandis que ce cation afflue au niveau de la zone pelliculaire. L'évolution du magnésium se fait selon deux phases successives, une concentration minimale caractérisant la période de véraison. La pulpe est toujours plus riche en magnésium que la pellicule. Finalement, les concentrations en calcium et magnésium diminuent par suite de la dilution résultant de l'augmentation du volume de la baie par grandissement des cellules.

En conséquence, un déséquilibre se crée entre les trois cations (Fig. 1). Le rapport potassium/calcium augmente fortement en début de maturation, tandis que les proportions respectives de calcium et de magnésium restent relativement constantes pendant la totalité du cycle.

2. Répartition au niveau cellulaire des cations étudiés

La proportion des cations par rapport au matériel cellulaire dans la pulpe et dans la pellicule va évoluer fortement au cours du développement de la baie (Tab. 2). On

retrouve au niveau des parois cellulaires une quantité relativement faible de potassium; elle augmente au cours du cycle mais elle représente à maturité moins de 25 % du potassium qui s'accumule à l'intérieur des cellules.

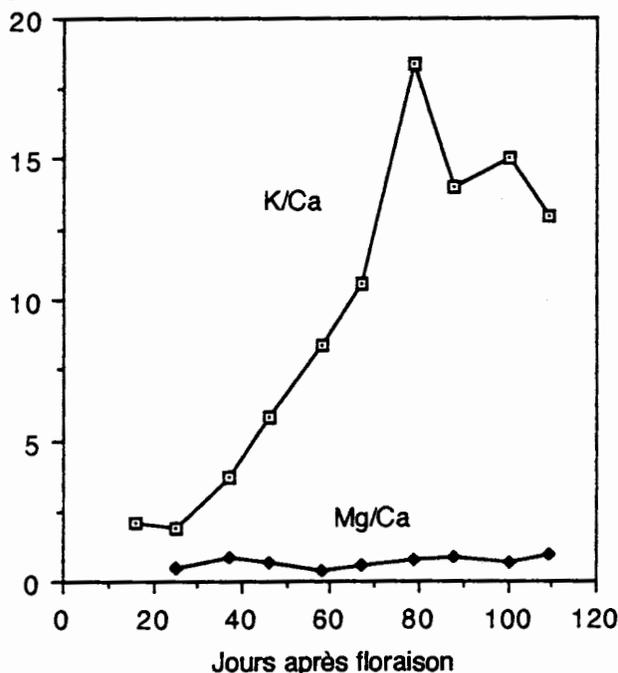


Fig. 1: Evolution des rapports K/Ca et Mg/Ca dans la baie entière au cours du développement du raisin.

Evolution of K/Ca and Mg/Ca ratios in the whole berry during grape berry development.

Tableau 2

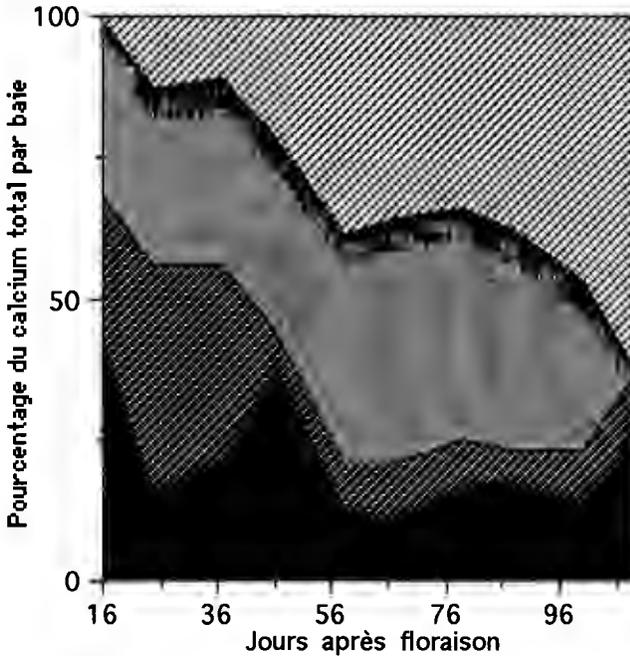
Evolution des fractions pariétales du potassium et du magnésium dans la pulpe et la pellicule au cours du développement du raisin (les résultats sont exprimés en mg par baie; tr: traces; nd: non déterminé; { } : début d'attaque de pourriture)

Evolution of potassium and magnesium in the flesh and the skin cell walls during grape berry development (results are expressed as mg per berry; tr: traces; { } : start of grey mold attack)

Jours après floraison	Potassium pariétal		Magnésium pariétal	
	Pulpe	Pellicule	Pulpe	Pellicule
16	tr	tr	tr	tr
25	0,012	0,004	0,016	0,018
37	0,033	0,013	0,023	0,019
46	0,031	0,027	0,038	nd
58	0,058	0,062	0,017	0,007
67	0,059	0,119	0,002	0,005
79	0,099	0,071	0,005	0,003
88	0,169	0,149	0,015	0,012
100	0,301	0,211	0,014	0,011
109	{0,112}	{0,101}	{0,022}	{0,023}

Au début du développement du raisin, une partie importante du magnésium se trouve au niveau des parois cellulaires de la pulpe et de la pellicule. En effet, le magnésium entre dans la constitution de la chlorophylle et se trouve en conséquence lié en partie aux membranes cellulaires. La véraison entraîne la disparition de cette fraction du magnésium pariétal et il ne reste que le magnésium libre qui sert de cofacteur à de nombreuses enzymes intracellulaires. Cette fraction du magnésium reste ensuite relativement constante au cours de la maturation.

Le calcium affluant dans la baie est essentiellement retenu au niveau des parois cellulaires; ce phénomène est particulièrement net sur la Fig. 2 représentant l'évolution des proportions respectives du calcium entre la pulpe et la pellicule d'une part et les fractions pariétale et intracellulaire d'autre part. En début de développement, les quantités de calcium pariétal de la pulpe et de la pellicule augmentent en relation avec la multiplication cellulaire, c'est-à-dire avec une surface plus importante de parois cellulaires (HARRIS *et al.* 1968). Après la véraison, le grandissement des cellules de la pulpe s'accompagne d'une diminution de la teneur en calcium de ces cellules. La migration de ce cation va favoriser la solubilisation des pectines de la lamelle moyenne par l'action des enzymes pectinolytiques (FILS-LYCAON et BURET 1990).



- ▨ Calcium pariétal de la pellicule - Cell walls-calcium of the skin
- ▩ Calcium intracellulaire de la pellicule - Intracellular calcium of the skin
- ▧ Calcium pariétal de la pulpe - Cell-walls-calcium of the flesh
- Calcium intracellulaire de la pulpe - Intracellular calcium of the flesh

Fig. 2: Evolution des proportions respectives du calcium pariétal et intracellulaire de la pulpe et de la pellicule au cours du développement du raisin.

Evolution of the calcium distribution between cell wall and cell compartment in the skin and the fruit flesh during grape berry development.

L'augmentation du rapport potassium/calcium, déjà observée par POSSNER et KLIEWER (1985) sur la baie entière, porte essentiellement sur la pulpe. L'évolution opposée de ces deux cations après véraison résulte d'une modification des flux traversant le phloème et le xylème (DURING *et al.* 1987; FINDLAY *et al.* 1987). L'accumulation de calcium dépend alors de l'intensité de la transpiration (DURING et OGGIONI 1986). Ce déséquilibre contribue à augmenter la perméabilité des parois des cellules de la pulpe, facilitant ainsi l'accumulation des sucres et la migration de l'acide malique au cours de la maturation (STEFFAN et RAPP 1979). Inversement, l'enrichissement en calcium pariétal des cellules de la pellicule freine le processus de leur sénescence (BRADY 1987). Le maintien, plus ou moins prolongé, de la cohésion des parois cellulaires de l'exocarpe est un des facteurs de la résistance aux parasites après récolte chez de nombreux fruits (POOVAIAH 1986; CHEOUR *et al.* 1990). Il sera d'un grand intérêt de poursuivre ce travail par l'étude comparée de l'évolution du calcium pariétal de la pellicule chez les variétés de vigne et des clones de sensibilité différente aux attaques de pourriture grise.

Références

- BRADY, C. J.; 1987: Fruit ripening. *Ann. Rev. Plant Physiol.* **38**, 155—178.
- CHAMPAGNOL, F.; 1986: Acidité des moûts et des vins. Facteurs physiologiques et agronomiques de variations. *Progr. Agric. Vitic.* **103**, 361—374.
- CHEOUR, F.; WILLEMOT, C.; ARUL, J.; DESJARDINS, Y.; MAKHLOUF, J.; CHAREST, P. M.; GOSSELIN, A.; 1990: Foliar application of calcium chloride delays postharvest ripening of strawberry. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* **115**, 789—792.
- DURING, H.; LANG, A.; OGGIONI, F.; 1987: Patterns of water flow in Riesling berries in relation to developmental changes in their xylem morphology. *Vitis* **26**, 123—131.
- — ; OGGIONI, F.; 1986: Transpiration und Mineralstoffeinlagerung der Weinbeere. *Vitis* **25**, 59—66.
- FERGUSON, I. B.; 1984: Calcium in plant senescence and fruit ripening. *Plant Cell Environ.* **7**, 477—489.
- FILS-LYCAON, B.; BURET, M.; 1990: Loss of firmness and changes in pectic fractions during ripening and overripening of sweet cherry. *HortScience* **25**, 777—778.
- FINDLAY, N.; OLIVER, K. J.; NII, N.; COOMBE, B. G.; 1987: Solute accumulation by grape pericarp cells. IV. Perfusion of pericarp apoplast via the pedicel and evidence for xylem malfunction in ripening berries. *J. Exp. Bot.* **38**, 668—679.
- HALE, C. R.; 1977: Relation between potassium and the malate and tartrate contents of grape berries. *Vitis* **16**, 9—19.
- HARRIS, J. M.; KRIEDEMANN, P. E.; POSSINGHAM, J. V.; 1968: Anatomical aspects of grape berry development. *Vitis* **7**, 106—119.
- HRAZDINA, G.; PARSONS, G. F.; MATTICK, L. R.; 1984: Physiological and biochemical events during development and maturation of grape berries. *Amer. J. Enol. Viticult.* **35**, 220—227.
- ILAND, P. G.; COOMBE, B. G.; 1988: Malate, tartrate, potassium and sodium in flesh and skin of Shiraz grapes during ripening: Concentration and compartmentation. *Amer. J. Enol. Viticult.* **39**, 71—76.
- INANAGA, S.; ISHIMOTO, Y.; NISHIHARA, T.; 1988: Ca-binding compounds in cell wall of peanut shell. *Soil Sci. Plant Nutr.* **34**, 319—326.
- JONA, R.; VALLANIA, R.; ROSA, C.; 1983: Cell wall development in the berries of two grapevines. *Sci. Hort.* **20**, 169—178.
- MORRIS, L. R.; SIMS, C. A.; CAWTON, D. L.; 1983: Effects of excessive potassium levels on pH, acidity and color of fresh and stored grape juice. *Amer. J. Enol. Viticult.* **34**, 35—39.
- PIRIE, A. J. G.; MULLINS, M. G.; 1980: Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening. *Amer. J. Enol. Viticult.* **31**, 34—36.
- POOVAIAH, B. W.; 1986: Role of calcium in prolonging life of fruits and vegetables. *Food Technol.* **40**, 86—89.
- — ; GLENN, G. M.; REDDY, A. S. N.; 1988: Calcium and fruit softening: Physiology and biochemistry. *Hort. Rev.* **10**, 107—152.

- POSSNER, D. R. E.; KIEWER, W. M.; 1985: The localisation of acids, sugars, potassium and calcium in developing grape berries. *Vitis* **24**, 229—240.
- RIBÉREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; RIBÉREAU-GAYON, P.; SUDRAUD, P.; 1975: Etude de la maturation du raisin. In: Sciences et Techniques du Vin. Tome 2. Caractère des Vins, Maturation du Raisin, Levures et Bactéries, 117—175. Dunod, Paris.
- STEFFAN, H.; RAPP, A.; 1979: Ein Beitrag zum Nachweis unterschiedlicher Malatpools in Beeren der Rebe. *Vitis* **18**, 100—105.
- TERRIER, A.; 1972: Les composés terpéniques dans l'arôme des raisins et des vins de certaines variétés de *Vitis vinifera*. Thèse de troisième cycle, Bordeaux.

Reçu le 3. 3. 1992

B. DONÈCHE
C. CHARDONNET
Institut d'œnologie
Université de Bordeaux II
351, Cours de la Libération
F - 33405 Talence Cédex
France