

Laboratoire Interrégional de la Répression des Fraudes et du Contrôle de la Qualité, Montpellier,  
France

Laboratoire des Arômes et des Substances Naturelles, Institut des Produits de la Vigne, I. N. R. A.,  
Montpellier, France

## **Etude de la composition lipidique du raisin, *Vitis vinifera* L.: Evolution au cours de la maturation et localisation dans la baie**

par

M. ROUFET, C. L. BAYONOVE et R. E. CORDONNIER

### **Lipid composition of grapevine berries, *Vitis vinifera* L.: Changes during maturation and localization in the berry**

**S u m m a r y :** Quantitative determinations in four grapevine varieties, *Vitis vinifera* L., gave evidence that the level of fatty acids in mature berries was around 0.045 %, for the main part unsaturated acids. Linoleic, palmitic, linolenic and oleic acids were the most abundant, followed by stearic and behenic acids. No free fatty acids were found. Phospholipids formed the largest fraction prior to neutral and glycolipids. Glycolipids showed a high level of linolenic acid, while in phospho- and neutral lipids linoleic acid was highest. In the three fractions, polyunsaturated acids made up more than half of total fatty acids. No differences were found between grape varieties. During grape maturation, changes in fatty acid levels were low, except for linolenic acid, which decreased consistently, this decline was concerned with neutral and glycolipids. Consequently, the potential of herbaceous flavour decreased progressively during berry maturation. Fatty acids were 1.5—3 times lower in pulp than in skin; thus, the skin can contribute to a large enrichment of fatty acids in juice, polyunsaturated derivatives, especially linolenic acid, being highest. In consequence, the presence of a large part of grape herbaceous flavour potential in the skin was confirmed. Fatty acid patterns were similar in pulp and in skin, with more than half consisting of polyunsaturated compounds. There were also identical patterns for other lipids such as phospholipids, which were the most abundant, followed by neutral and glycolipids.

**K e y w o r d s :** variety of vine, berry, lipid, carboxylic acid, maturation.

### **Introduction**

Les lipides du raisin jouent un rôle important en vinification comme facteur nutritionnel de la levure (ANDREASEN et STIER 1954; BRECHOT *et al.* 1971; ROSE 1977) mais aussi sur la qualité du vin.

Ils sont en particulier à l'origine de la production d'alcools et d'aldéhydes à six atomes de carbone considérés en partie responsables de la flaveur herbacée et amère rencontrée parfois dans le vin (WILDENRADT *et al.* 1975; RAPP *et al.* 1976). Ce sont les acides gras insaturés linoléique et linoléinique qui jouent le rôle de précurseurs (DRAWERT *et al.* 1966). Ils sont les substrats d'une lipoxygénase (CAYREL *et al.* 1983) et d'une lyase (CROUZET 1986) contenues dans le raisin. Ce dernier possède également une alcool dés-hydrogénase (MOLINA *et al.* 1985) qui assure la transformation des aldéhydes en alcools. On est donc assez bien renseigné sur l'équipement enzymatique du raisin responsable de la production de ces substances de même que sur les conditions technologiques de leur formation (JOSLYN et OUGH 1978; CORDONNIER et BAYONOVE 1981). Par contre, les données quantitatives sur les lipides de la baie de raisin, ceux en particulier précur-

seurs des saveurs herbacées sont encore peu nombreuses et concernent pour la plupart des variétés américaines (HIGGINS et PENG 1976; BAUMAN *et al.* 1977; GALLANDER et PENG 1980) ou bien ont trait à la composition de la cire cuticulaire (pruine) de la pellicule (RADLER 1965; GRNCAREVIC et RADLER 1971), du pépin (GALOPPINI et LOTTI 1963; MATTICK et RICE 1976; LAVAUD et CHERRAD 1980; LAVAUD 1982) ou encore de la feuille et du sarment de vigne (CHERRAD et BOUARD 1974; SFAYEH et BOUARD 1983). La pulpe et la pellicule ont seulement fait l'objet de quelques travaux ayant trait à différentes variétés surtout d'origine américaine: le Concord (HIGGINS et PENG 1976; BAUMAN *et al.* 1977), divers hybrides de *Vitis labrusca* (GALLANDER et PENG 1980) et quelques *Vitis vinifera*, Riesling et Cabernet-Sauvignon (GALLANDER et PENG 1980), Fortana (FREGA *et al.* 1982).

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude d'autres variétés de *Vitis vinifera* pour apporter davantage d'informations sur les lipides du raisin. Dans ce but, aussi nous avons étudié leur évolution dans la baie au cours de la maturation et leur localisation (pulpe et pellicule).

## Matériels et méthodes

### 1. Préparation des échantillons

Les raisins des variétés étudiées proviennent des collections du Domaine expérimental de l'I. N. R. A. de Montpellier. Après cueillette, les baies sont congelées dans l'azote liquide et conservées à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Elles sont préparées pour l'analyse après élimination des pépins, et séparation éventuelle en leurs différents éléments pulpe et pellicule, par broyage sous azote liquide dans un broyeur à bille de type Danguomau jusqu'à obtention d'une poudre homogène que l'on maintient à  $-20^{\circ}\text{C}$ .

### 2. Extraction des lipides

La technique utilisée est une adaptation de la méthode de HIGGINS et PENG (1976). Des échantillons, en double, de 50 g de poudre de pulpe, pellicule ou baies épépinées sont additionnés de 150 ml de réactif de FOLCH *et al.* (1957) (méthanol-chloroforme 1 : 2 v/v) et homogénéisés 2 min à l'aide d'un Ultra-Turrax à la température ambiante. Le mélange est ensuite filtré sur Büchner à l'aide d'un papier sans graisse et le résidu repris par 150 ml du même solvant puis par deux fois 100 ml et enfin 50 ml de chloroforme.

Les extraits combinés sont transférés quantitativement dans une ampoule à décanter et agités avec 100 ml de NaCl 0,1 M. Puis, après séparation en deux phases, la couche inférieure chloroformique est recueillie et la couche supérieure méthanolique extraite par 50 ml de chloroforme. Les extraits chloroformiques sont ensuite rassemblés, séchés sur sulfate de sodium anhydre, filtrés sur filtre sans graisse puis le solvant éliminé dans un évaporateur rotatif à  $30^{\circ}\text{C}$  sous pression réduite et dans un courant d'azote.

L'extrait lipidique est, avant analyse, repris dans du chloroforme et ajusté à un volume de 50 ml.

Les conditions d'extraction, pour obtenir le meilleur rendement, ont été déterminées expérimentalement en faisant varier la température, le volume de solvant et le nombre d'extractions. La technique utilisée permet d'extraire 98 % des lipides.

### 3. Séparation des lipides

#### a) Chromatographie sur colonne

Les lipides des extraits bruts sont séparés en trois fractions: lipides neutres, glycolipides et phospholipides, par chromatographie d'adsorption sur colonne de gel de silice: une partie aliquote de l'extrait lipidique correspondant à 20 g de raisin, concentré à 2 ou 3 ml sous courant d'azote, est introduite dans une colonne (45 × 1,5 cm) contenant 8 g de Silica gel 60 (70—230 mesh Merck, préalablement activé à 120 °C pendant 2 h et compacté dans la colonne par 40 ml de chloroforme); puis les lipides neutres, les glycolipides et les phospholipides sont élués respectivement par 150 ml de chloroforme, 500 ml d'acétone et 150 ml de méthanol aux vitesses de 1,5 ml/min, 3,0 ml/min et 1,5 ml/min.

Les extraits correspondant à ces fractions sont évaporés sous pression réduite à 30 °C, repris par du chloroforme et conservés à -30 °C dans un mélange chloroforme-méthanol.

En vue d'éviter les risques d'oxydation au cours de l'extraction et de la séparation des fractions lipidiques, le réactif de FOLCH *et al.* (1957) et les divers solvants d'extraction et d'éluion chromatographique sont désaérés par barbotage d'un courant d'azote et additionnés de 50 mg/l de 2,6 di-tert-butyl-p-crésol (BHT).

#### b) Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur plaques (20 × 20 cm) imprégnées d'une couche (0,25 mm) de Silica gel 60 (Merck) prêtes à l'emploi, a été utilisée pour l'étude des fractions lipidiques avec comme solvants de développement: l'éther de pétrole, éther diéthylique, acide acétique (80 : 20 : 1 v/v), pour les lipides neutres (MANGOLD 1969), le chloroforme-méthanol-eau (65 : 25 : 4 v/v) pour les phospholipides (LEPAGE 1967), et le chloroforme-méthanol-eau (65 : 20 : 2 v/v) pour les glycolipides. Les lipides sont révélés par pulvérisation d'une solution d'acide sulfurique à 40 % puis chauffage des plaques 15 min à 180 °C. Dans quelques cas, des réactifs spécifiques ont été utilisées: 1'- $\alpha$ -naphtol pour les glycolipides; la rhodamine 6G pour les glycolipides et les phospholipides; la 2,7 dichlorofluorescéine pour les lipides neutres; le mélange acide sulfurique-acide acétique (1 : 1 v/v) pour les stérols (KATES 1972).

#### c) Analyse des lipides

Les lipides après saponification et estérification de leurs acides gras sous forme d'esters méthyliques par catalyse acide (HCl) selon la technique de GLASS (1971) sont analysés sous cette forme par chromatographie en phase gazeuse en présence de l'ester méthylique de l'acide heptadécanoïque introduit comme étalon interne. L'appareil utilisé est un Carlo Erba Fractovap 4160 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un injecteur à diviseur, couplé à un intégrateur Intersmat ICR1. Il est équipé d'une colonne capillaire de verre (25 m × 0,3 mm) imprégnée de Carbowax 20 M. Les conditions opératoires sont les suivantes: températures de l'injecteur 250 °C, du détecteur 240 °C, du four en isotherme 170 °C ou selon un gradient de 75 °C à 170 °C à 3 °C/min, débit du gaz vecteur, l'hydrogène, 2 ml/min.

La méthode permet de doser les acides gras saturés et polyinsaturés à partir de l'acide palmitique (C<sub>16:0</sub>). La technique d'injection utilisée en chromatographie gazeuse (injecteur diviseur) ne permet pas une analyse quantitative précise des acides gras à courtes chaînes jusqu'à l'acide myristique (C<sub>14:0</sub>). Avec un étalon interne et application

Tableau 1

Composition en acides gras du raisin à maturité (mg/100 g de baies) · Les chiffres entre parenthèses expriment les résultats en p. 100 du total des acides gras

Fatty acid composition of mature grape berries (mg/100 g berries) · Figures in parentheses: per cent from total level of fatty acids

Acides			Ugni blanc	Syrah	Carignan	Cabernet-Sauvignon
Acides	Palmitique	C <sub>16:0</sub>	11,3 (23,4)	9,1 (17,5)	7,9 (19,6)	12,4 (24,8)
	Stéarique	C <sub>18:0</sub>	2,1 (4,4)	1,3 (2,5)	1,6 (4,0)	1,5 (3,0)
	Arachidique	C <sub>20:0</sub>	1,0 (2,1)	0,6 (1,2)	0,7 (1,7)	0,5 (1,0)
	Béhénique	C <sub>22:0</sub>	0,7 (1,4)	1,1 (2,1)	1,1 (2,7)	0,5 (1,0)
Total Acides saturés			15,1 (31,3)	12,1 (23,3)	11,3 (28,0)	14,9 (29,8)
Acides	Palmitoléique	C <sub>16:1</sub>	0,1 (0,2)	0,3 (0,6)	0,4 (1,0)	0,3 (0,6)
	Oléique	C <sub>18:1</sub>	6,2 (12,9)	9,8 (18,9)	3,0 (7,4)	7,1 (14,2)
	Linoléique	C <sub>18:2</sub>	20,4 (42,3)	21,5 (41,4)	19,2 (47,6)	19,3 (38,6)
	Linoléénique	C <sub>18:3</sub>	6,4 (13,3)	8,2 (15,8)	6,4 (15,9)	8,4 (16,8)
Total Acides insaturés			33,1 (68,7)	39,8 (76,7)	29,0 (72,0)	35,1 (70,2)
Total Acides gras			48,2 (100)	51,9 (100)	40,3 (100)	50,0 (100)

des corrections des coefficients de réponse pour chaque acide gras on obtient une bonne précision de dosage (3 %). Il a été aussi vérifié que la séparation des lipides en leurs différentes fractions n'entraînait pas de pertes supérieures à 10 %.

### Résultats et discussion

#### 1. Composition lipidique de la baie de raisin à maturité

##### a) Composition en acides gras

L'examen des résultats du dosage des acides gras de quatre variétés de raisin *Vitis vinifera* à maturité donne une idée sur leur composition en acides gras (Tableau 1).

La baie de raisin à maturité renferme 0,04—0,05 % d'acides gras parmi lesquels prédominent les acides gras insaturés qui représentent 70—75 % de l'ensemble des acides gras dosés.

Les acides les plus abondants sont l'acide linoléique (40—50 %), l'acide palmitique (17—25 %), l'acide linoléique (13—17 %), l'acide oléique (7—19 %). Viennent ensuite les acides stéarique (2—4 %), béhénique (1—3 %) et arachidique (1—2 %). Les cinq premiers de ces acides sont aussi les acides principaux constitutifs des lipides de la feuille et du rameau de vigne (CHERRAD et BOUARD 1974) et du moût de raisin (BERTRAND et MIELE 1984).

Tableau 2

Evolution des fractions lipidiques au cours de la maturation (mg d'acides gras/100 g de baies)  
Changes in lipid fractions during grape maturation (mg fatty acids/100 g berries)

Cépages		Lipides neutres	Glyco-lipides	Phospho-lipides	Total lipides
Ugni blanc	Vert	9,2	5,2	30,8	45,2
	Véré	7,9	4,2	31,3	43,4
	Mûr	11,5 (23,9 %)	4,0 (8,3 %)	32,7 (67,8 %)	48,2 (100 %)
Syrah	Vert	10,4	8,0	27,9	46,3
	Véré	14,3	6,9	34,2	55,4
	Mûr	11,2 (21,6 %)	7,5 (14,4 %)	33,2 (64,0 %)	51,9 (100 %)
Carignan	Vert	9,2	9,7	26,9	45,8
	Véré	8,1	5,2	26,6	39,9
	Mûr	8,4 (20,8 %)	4,8 (11,9 %)	27,1 (67,3 %)	40,3 (100 %)
Cabernet-Sauvignon	Vert	10,4	9,9	24,7	45,0
	Véré	8,3	6,1	33,6	48,7
	Mûr	8,8 (17,6 %)	5,4 (10,8 %)	35,8 (71,6 %)	50,0 (100 %)

Il ne paraît pas y avoir de différences variétales nettes en ce qui concerne les teneurs en acides gras de la baie et l'importance relative de chaque acide dans l'ensemble des acides étudiés; tout au plus peut-on faire observer que le cépage Carignan semble proportionnellement le plus riche en acide linoléique et le plus pauvre en acide oléique. On peut remarquer aussi que deux bons substrats de la lipoxgénase, les acides polyinsaturés linoléique (C<sub>18:2</sub>) et linoléique (C<sub>18:3</sub>) représentent plus de la moitié des acides gras de la baie dans les quatre variétés étudiées, 63,5 % dans le cas du Carignan. On retrouve aussi l'importance des acides polyinsaturés dans le pool des acides gras du rameau et de la feuille de vigne (CHERRAD et BOUARD 1974).

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus par ailleurs sur différentes variétés de *Vitis labrusca* et de *Vitis vinifera* (GALLANDER et PENG 1980), en prenant en compte les mêmes acides gras nous constatons quelques différences: la baie est plus riche en acides gras (0,06—0,10 %) et les acides gras insaturés représentent une proportion moins importante, 40 % dans le meilleur des cas. Ce n'est pas non plus l'acide linoléique qui domine mais l'acide palmitique. Les acides gras polyinsaturés ne représentent chez les deux variétés étudiées de *Vitis vinifera* que 30 % des acides gras.

Tableau 3

Répartition des acides gras dans les fractions lipidiques du raisin à divers stades de maturité (mg/100 g de baies) · Moyenne des résultats trouvés chez les quatre cépages étudiés Ugni blanc, Syrah, Carignan, Cabernet-Sauvignon

Distribution of fatty acids in grape lipid fractions at different stages of maturation (mg/100 g berries) · Averages drawn from determinations on the four cultivars studied: Ugni blanc, Sirah, Carignane, Cabernet-Sauvignon

Acides	Lipides neutres			Glycolipides			Phospholipides		
	Vert	Véré	Mûr	Vert	Véré	Mûr	Vert	Véré	Mûr
Acides									
Palmitique	1,10	1,65	1,80	0,95	0,80	0,85	7,20	7,70	7,50
Stéarique	0,25	0,40	0,45	0,30	0,30	0,30	0,30	0,90	0,90
Arachidique	0,15	0,25	0,40	Tr	0,05	0,10	0,20	0,35	0,25
Béhénique	0,20	0,25	0,30	Tr	0,05	0,15	0,30	0,45	0,45
Total									
Acides saturés	1,70	2,55	2,95	1,25	1,20	1,40	8,50	9,40	9,10
Acides									
Palmitoléique	0,15	0,30	0,20	0,10	0,05	Tr	0,10	0,10	0,10
Oléique	0,90	1,80	1,75	0,30	0,50	0,80	1,50	4,00	4,00
Linoléique	4,70	3,50	3,50	1,40	1,10	1,50	13,50	14,20	15,10
Linoléique	2,40	1,60	1,60	5,10	2,70	1,80	4,00	3,80	3,90
Total									
Acides insaturés	4,15	7,20	7,05	6,90	4,35	4,10	19,10	22,10	23,10
Total									
Acides gras	5,85	9,75	10,00	8,15	5,55	5,50	27,60	31,50	32,20

Comme dans notre étude, il n'apparaît pas de différences entre les variétés de *vinifera* étudiées, il semblerait donc que les différences observées dans les teneurs et les profils en acides gras soient davantage le fait de facteurs édaphiques que génétiques.

Cependant, les variétés américaines se distinguent par une moindre teneur en acides polyinsaturés et un profil en acides gras assez différent dans lequel dominant par ordre d'importance les acides palmitique, stéarique, arachidique, béhénique (BAUMAN *et al.* 1977; GALLANDER et PENG 1980).

Si l'on prend en compte tous les acides gras dosés, on constate que les profils définis dans les travaux cités sont plus complexes: dans les variétés de *Vitis vinifera* aussi bien que dans les hybrides de *Vitis labrusca*, une vingtaine d'acides ont été dosés et les acides inférieurs à 16 atomes de carbone et supérieurs à 22 représentent une part non négligeable des lipides totaux. Parmi eux, les acides pélargonique (C<sub>9,0</sub>), myristique (C<sub>14,0</sub>) et lignosérique (C<sub>24,0</sub>) occupent une place importante (BAUMAN *et al.* 1977; GALLANDER et PENG 1980).

#### b) Répartition des acides gras dans les différentes classes de lipides

Il n'a pas été trouvé d'acides gras libres dans la baie. Ils sont d'ailleurs très peu abondants dans le moût de raisin (TORRES-ALEGRE 1982). Les acides gras sont engagés dans les fractions lipidiques. Au stade mûr (Tableau 2), l'importance relative de chacune des fractions est la suivante: les phospholipides représentent la classe la plus importante, 65—70 % des lipides totaux, puis les lipides neutres 17—25 % et, enfin, les glycolipides 8—14 %. Ces trois fractions ont des teneurs en acides gras respectivement de 27—36 mg, 8—12 mg et 4—8 mg/100 g de baies fraîches. Selon les travaux déjà cités (GALLANDER et PENG 1980), les fractions lipides neutres représenteraient une proportion plus importante des lipides totaux. Par contre, on retrouve dans la baie le même profil lipidique (phospholipides > lipides neutres > glycolipides) que dans le rameau de vigne (SPAYEH et BOUARD 1983). Dans les pépins, ce sont les lipides neutres qui dominent et les phospholipides qui sont les moins abondants (LAVAUD 1982).

La répartition des acides gras dans ces trois fractions est variable suivant le stade de maturité (Tableau 3). Au stade mûr intéressant sur le plan technologique, le profil en acides gras des fractions lipides neutres et phospholipides est sensiblement le même: les acides majeurs y sont par ordre décroissant d'importance, l'acide linoléique, puis palmitique, oléique, linoléique et stéarique; par contre, la fraction glycolipide a un profil différent dans lequel prédominent les acides linoléique, linoléique puis palmitique, oléique et stéarique.

Dans la baie de raisin à maturité on trouve donc les acides gras polyinsaturés majoritaires dans les trois fractions lipidiques isolées. Plus de la moitié des acides gras est représentée par des acides polyinsaturés. Les glycolipides se distinguent par une teneur relativement importante en acide linoléique tandis que dans les phospholipides et les lipides neutres, c'est l'acide linoléique qui domine.

Une autre information intéressante est donnée par l'examen chromatographique des extraits lipidiques de ces trois fractions. Celui-ci révèle un grand nombre de bandes qui témoignent de la complexité, notamment des glycolipides et des lipides neutres, en lipides de différentes natures et donc de l'intérêt qu'il y aurait à poursuivre des recherches dans la voie de l'identification des lipides du raisin en vue de mieux préciser leurs fonctions dans la vinification. Les premiers travaux réalisés dans ce domaine sur la prune (RADLER 1965) ou la pulpe et la pellicule (GALLANDER et PENG 1980; FREGA *et al.* 1982) nous confortent d'ailleurs dans cette opinion.

Tableau 4

Evolution des acides gras du raisin au cours de la maturation (mg/100 g de baies) · Moyenne des résultats trouvés chez les quatre cépages étudiés Ugni blanc, Syrah, Carignan, Cabernet-Sauvignon

Changes in fatty acid levels during grape maturation (mg/100 g berries) · Averages drawn from determinations on the four cultivars studied: Ugni blanc, Sirah, Carignane, Cabernet-Sauvignon

Acides		Vert	Véré	Mûr
Acides	Palmitique	9,25	10,15	10,15
	Stéarique	1,35	1,60	1,65
	Arachidique	0,35	0,65	0,75
	Béhénique	0,50	0,75	0,90
Total Acides saturés		11,45	13,15	13,45
Acides	Palmitoléique	0,35	0,45	0,30
	Oléique	2,75	6,30	6,55
	Linoléique	19,60	18,80	20,10
	Linoléinique	11,50 (68,1 %)	8,10 (57,5 %)	7,30 (57,4 %)
Total Acides insaturés		34,20	33,65	34,25
Total Acides gras		45,65 (100 %)	46,80 (100 %)	47,70 (100 %)

## 2. Evolution au cours de la maturation

Elle a été étudiée sur quatre cépages: Ugni blanc, Syrah, Carignan et Cabernet-Sauvignon à trois stades de développement de la baie: vert, véraison, maturité.

Au cours de la maturation, la teneur en acides gras de la baie de raisin varie peu (Tableau 4). Elle augmente du stade vert au stade mûr de 45 à 50 mg/100 g chez l'Ugni blanc, la Syrah et le Cabernet-Sauvignon, mais diminue de 45 à 40 mg chez le Carignan (Tableau 2).

L'enrichissement est surtout le fait des acides palmitique et oléique. Il est intéressant de remarquer que, au cours de la maturation, la baie s'appauvrit en acides gras polyinsaturés: leur pourcentage voisin de 70 % au stade vert diminue chez tous les cépages pour atteindre une valeur de l'ordre de 57 % au stade vére et mûr. C'est essentiellement l'acide linoléinique qui est concerné par cette diminution, l'acide linoléique restant pratiquement inchangé.

Au cours de la maturation, la hiérarchie entre les différentes classes de lipides reste la même que la baie soit verte ou mûre (Tableau 2). Les phospholipides sont toujours les plus abondants, viennent ensuite les lipides neutres puis les glycolipides. On observe, le plus souvent, un enrichissement en phospholipides, un appauvrissement en glycolipides, les lipides neutres restant inchangés.

L'évolution des acides gras est intéressante à analyser à l'intérieur des différentes fractions lipidiques (Tableau 3). L'acide oléique croît dans toutes les fractions lipidiques; l'acide linoléique le plus souvent diminue dans les lipides neutres et augmente dans les phospholipides, mais ses variations sont en général peu importantes; l'acide linoléinique diminue fortement dans les lipides neutres et glycolipides, il varie peu dans les phospholipides.

Au total, la baie au cours de la maturation s'appauvrit en acide linoléinique, s'enrichit en acide oléique, sa teneur en acide linoléique reste pratiquement inchangée. C'est



Tableau 5

Localisation des lipides dans la baie de raisin à maturité · Composition en acides gras de la pulpe et de la pellicule (mg/100 g de matériel frais) · Les chiffres entre parenthèses expriment les résultats en p. 100 du total des acides gras

Lipid localization in mature grape berries · Fatty acid composition of pulp and skin (mg/100 g of fresh weight) · Figures in parentheses: per cent from total level of fatty acids

Acides	Cabernet-Sauvignon		Carignan	
	Pellicule	Pulpe	Pellicule	Pulpe
Acides Palmitique	20,2 (25,7)	11,2 (23,8)	15,4 (16,0)	6,7 (21,9)
Stéarique	3,3 (4,2)	1,4 (3,0)	7,3 (7,6)	1,6 (5,2)
Arachidique	0,5	0,4	2,6	0,4
Béhénique	1,1	0,5	4,0	0,7
Total Acides gras saturés	25,1 (31,9)	13,5 (28,7)	29,3 (30,4)	9,4 (30,7)
Acides Palmitoléique	0,9	0,6	0,8	0,2
Oléique	6,9 (8,8)	5,6 (11,9)	16,2 (16,8)	2,1 (6,9)
Linoléique	33,7 (42,9)	19,6 (41,7)	36,3 (37,6)	14,5 (47,4)
Linoléinique	12,0 (15,3)	7,7 (16,4)	13,8 (14,3)	4,4 (14,4)
Total Acides gras insaturés	53,5 (68,1)	33,5 (71,3)	67,1 (69,6)	21,2 (69,3)
Total Acides gras	78,6 (100)	47,0 (100)	96,4 (100)	30,6 (100)

dans les fractions lipides neutres et glycolipides que les variations en acide linoléinique sont les plus importantes. La baie perd donc une partie de ses acides gras polyinsaturés, ce qui pourrait expliquer le fait qu'elle perd aussi une partie de son potentiel de production des aldéhydes et des alcools en C<sub>6</sub> du stade vert au stade mûr (CORDONNIER et BAYONOVE 1981).

Les quatre variétés de raisin se comportent sensiblement de la même façon au cours de la maturation.

La maturation a été étudiée également chez le Concord dans deux situations différentes du vignoble de l'Ohio (BAUMAN *et al.* 1977). La teneur en lipides totaux varie peu du stade vert au stade mûr. Les lipides neutres tendent à augmenter durant la maturation, les lipides polaires qui renferment l'essentiel des acides polyinsaturés diminuent. De ce point de vue, il y a donc une certaine analogie avec nos résultats, mais il est difficile de pousser plus loin la comparaison. Les auteurs, en effet, n'ont pas fait la différence dans la fraction polaire entre les glycolipides et les phospholipides; de plus, le profil lipidique du Concord comme celui des variétés issues de croisement avec *Vitis labrusca* (GALLANDER et PENG 1980) est différent de celui des *Vitis vinifera* étudiés.

### 3. Localisation dans la baie à maturité

Elle a été étudiée sur deux cépages à maturité, le Carignan et le Cabernet-Sauvignon (Tableau 5).

La pellicule est 1,5—3 fois plus riche en acides gras que la pulpe. Cette grande richesse en acides gras de la pellicule par rapport à la pulpe a été trouvée aussi chez le Concord (HIGGINS et PENG 1976). Dans la baie épépinée, la pellicule représente 18—20 %. Si l'on calcule à partir de ces chiffres leur participation à la teneur de la baie

Tableau 6

Localisation des lipides dans la baie à maturité · Profil lipidique de la pellicule et de la pulpe (mg/100 g de matériel frais) · Moyenne des résultats trouvés chez deux cépages Cabernet-Sauvignon et Carignan

Lipid localization in mature grape berries · Lipidic pattern of skin and pulp (mg/100 g of fresh weight) · Averages drawn from determination on the two varieties Cabernet-Sauvignon and Carignane

Acides	Pellicule			Pulpe		
	Lipides neutres	Glyco-lipides	Phospho-lipides	Lipides neutres	Glyco-lipides	Phospho-lipides
Acides						
Palmitique	4,0	2,20	11,75	1,85	0,55	1,65
Stéarique	2,40	0,90	2,05	0,35	0,20	1,00
Arachidique	0,60	0,20	0,70	0,15	Trace	0,25
Béhénique	0,80	0,40	5,00	0,15	Trace	0,45
Total Acides saturés	7,80	3,70	19,50	2,50	0,75	3,35
Acides						
Palmitoléique	0,30	0,35	0,20	0,15	Trace	0,25
Oléique	4,30	2,50	4,80	1,10	0,65	2,15
Linoléique	5,70	4,25	25,00	3,75	0,85	12,50
Linoléinique	2,05	4,00	6,85	1,75	0,85	5,00
Total Acides insaturés	12,35	11,10	36,85	6,75	2,35	19,90
Total Acides gras	20,15	14,80	56,35	9,25	3,10	23,25

en acides gras, on voit que la pellicule apporte 30—40 % des acides gras bien que ne représentant que 20 % du poids de la baie.

La pellicule et la pulpe ont sensiblement la même composition en acides gras: le plus abondant est l'acide linoléique (37—48 %), puis l'acide palmitique (16—25%), l'acide linoléinique (14—16%), l'acide oléique (7—17 %), l'acide stéarique (3—5 %); les acides insaturés représentent 70 % de l'ensemble des acides gras dosés aussi bien dans la pellicule que dans la pulpe et les polyinsaturés, plus de 50 %.

Dans le Concord les acides insaturés et polyinsaturés représentent une proportion moindre aussi bien dans la pellicule que dans la pulpe (HIGGINS et PENG 1976).

La pellicule et la pulpe ont le même profil lipidique (Tableau 6). Ce sont les phospholipides qui prédominent dans l'une et l'autre, puis les lipides neutres et les glycolipides. Comme dans le cas de la baie entière, la fraction glycolipide se distingue par une teneur relative élevée en acide linoléinique et les fractions lipides neutres et phospholipides par une teneur relative élevée en acide linoléique. Il faut noter aussi l'importance des glycolipides de la pellicule par rapport à ceux de la pulpe qui montre que la pellicule est responsable de plus de la moitié des glycolipides de la baie.

Chez le Concord (HIGGINS et PENG 1976), la pulpe et la pellicule ont l'une et l'autre aussi le même profil mais inverse de celui des *vinifera*: les glycolipides y prédominent suivis des lipides neutres et des phospholipides. Comme chez les *vinifera* la pellicule du Concord renferme la plus grande partie des glycolipides et des acides polyinsaturés. Il faut toutefois noter que ces données concernant la composition lipidique du Concord ne sont pas tout-à-fait en accord avec celles trouvées par ailleurs (BAUMAN *et al.* 1977) sur le même cépage.

Quoi qu'il en soit, il est clair que la pellicule constitue une source importante d'enrichissement du jus en acides gras dans lesquels sont toujours prépondérants les polyinsaturés mais avec une modification de leur profil au bénéfice de l'acide linoléique venant des glycolipides pelliculaires.

Une bonne part du potentiel herbacé de la baie se trouve donc concentré dans la pellicule et il serait intéressant de voir quels sont les facteurs technologiques de son passage dans le jus durant les opérations unitaires de la vinification, de la phase préfermentaire plus particulièrement durant laquelle on a montré que se formaient les substances volatiles responsables des saveurs herbacées (CORDONNIER et BAYONOVE 1981).

On a, en effet, très peu d'informations sur le sort des acides gras du raisin en vinification. On sait seulement qu'après pressurage du raisin, le moût pulpeux renferme une quantité d'acides gras de l'ordre de quelques 100 mg/l dont plus de 90 % sont éliminés par centrifugation (BERTRAND et MIELE 1984). L'essentiel des acides gras libres et des lipides du vin ont pour origine la levure et sont différents, notamment les polyinsaturés à l'origine des saveurs herbacées. Ces derniers importants chez le raisin, disparaissent dans le vin (TORRES-ALEGRE 1982; FERRARI 1985).

### Résumé

L'analyse de quatre variétés de raisin *Vitis vinifera* a montré que la baie à maturité renferme 0,04—0,05 % d'acides gras parmi lesquels prédominent les acides insaturés. Les acides les plus abondants sont: l'acide linoléique, palmitique, linoléique, oléique, puis les acides stéarique et béhénique. Il n'a pas été trouvé d'acides gras libres. Les phospholipides représentent la fraction la plus importante puis les lipides neutres et les glycolipides.

Les glycolipides se distinguent par une teneur relative élevée en acide linoléique tandis que dans les phospholipides et les lipides neutres, c'est l'acide linoléique qui domine. Dans les trois fractions, plus de la moitié des acides gras est représentée par les acides polyinsaturés. Il n'a pas été trouvé de différence entre variétés.

Au cours de la maturation la teneur en acides gras varie peu; seul l'acide linoléique diminue fortement et cette diminution est concentrée dans les lipides neutres et les glycolipides. Le potentiel de formation de saveurs herbacées du raisin diminue donc au cours de la maturation.

La pellicule est 1,5—3 fois plus riche en acides gras que la pulpe. Elle peut donc être une source importante d'enrichissement du jus en acides gras dans lesquels sont prépondérants les acides gras polyinsaturés et plus particulièrement l'acide linoléique. Une bonne part du potentiel de formation de saveurs herbacées de la baie se trouve ainsi concentrée dans la pellicule. Pellicule et pulpe ont le même profil en acides gras dont plus de la moitié est représentée par les polyinsaturés; elles ont aussi le même profil lipidique; ce sont les phospholipides les plus abondants puis les lipides neutres et les glycolipides.

### Références bibliographiques

- ANDREASEN, A. A.; STIER, T. Y. B.; 1954: Anaerobic nutrition of *Saccharomyces cerevisiae*. II. Unsaturated fatty acid requirement for growth in a defined medium. J. Cell. Comp. Physiol. 43, 271—282.

- BAUMAN, J. A.; GALLANDER, J. F.; PENG, A. C.; 1977: Research note: Effect of maturation on the lipid content of Concord grapes. *Amer. J. Enol. Viticult.* **28**, 241—244.
- BERTRAND, A.; MIELE, A.; 1984: Influence de la clarification du moût de raisin sur la teneur en acides gras. *Connaiss. Vigne Vin* **18**, 293—297.
- BRECHOT, P.; CHAUVET, S.; DUPLY, P.; CROSON, M.; RABATL, A.; 1971: Acide oléanolique, facteur de croissance anaérobie de la levure du vin. *C. R. Acad. Sci.* **272 D**, 890—893.
- CAYREL, A.; CROUZET, J.; CHAN, H. W. S.; PRICE, K. R.; 1983: Evidence of the occurrence of lipoygenase activity in grapes (variety Carignane). *Amer. J. Enol. Viticult.* **34**, 77—82.
- CHERRAD, M.; ATALAY, D.; ALSAIDI, I.; BOUARD, J.; 1974: Sur la composition et la teneur en acides gras des racines et des divers constituants des rameaux de *Vitis vinifera* L. var. Ugni blanc avant le début de l'aouûtment. *C. R. Acad. Sci.* **279 D**, 987—990.
- — ; BOUARD, J.; 1974: Les acides gras des feuilles adultes de *Vitis vinifera* L. var. Ugni blanc. *Connaiss. Vigne Vin* **8**, 233—237.
- CORDONNIER, R.; BAYONOVE, C.; 1981: Etude de la phase préfermentaire de la vinification: Extraction et formation de certains composés de l'arôme; cas des terpénols, des aldéhydes et des alcools en C<sub>6</sub>. *Connaiss. Vigne Vin* **15**, 269—286.
- CROUZET, J.; 1986: Les enzymes et l'arôme des vins. *Rev. Franc. Oenol.* **102**, 42—49.
- DRAWERT, F.; HEIMANN, W.; EMBERGER, R.; TRESSL, R.; 1966: Über die Biogenese von Aromastoffen bei Pflanzen und Früchten. II. Enzymatische Bildung von Hexen-(2)-al(1), Hexanal und deren Vorstufen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **694**, 200—208.
- FERRARI, G.; 1985: Contribution à l'étude des lipides du vin. Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Dijon.
- FOLCH, J.; LEES, N.; SLOANE STANLEY, G. H.; 1957: A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. *J. Biol. Chem.* **226**, 497—509.
- FREGA, N.; CONTE, L. S.; LERCKER, G.; ZIRONI, R.; 1982: Composition de la fraction lipidique et sa répartition dans les différentes parties du grain de *Vitis vinifera* cv. Fortana. *Rev. Franç. Corps Gras* **29**, 363—368.
- GALLANDER, J. F.; PENG, A. C.; 1980: Lipid and fatty acid composition of different grape types. *Amer. J. Enol. Viticult.* **31**, 24—27.
- GALOPPINI, C.; LOTTI, G.; 1963: La composizione dell'olio di vinaccioli nel corso della maturazione dell'uva. *Ann. Ist. Chim. Agrar., Univ. Pisa*, 24—28.
- GLASS, R. L.; 1971: Alcoholysis, saponification and the preparation of fatty acid methyl esters. *Lipids* **6**, 919.
- GRNCAREVIC, M.; RADLER, F. 1971: A review of the surface lipids of grapes and their importance in the drying process. *Amer. J. Enol. Viticult.* **22**, 80—86.
- HIGGINS, P. A.; PENG, A. C.; 1976: Lipid composition of 'Concord' grapes. *Amer. J. Enol. Viticult.* **27**, 32—35.
- JOSLIN, W. S.; OUGH, C. S.; 1978: Cause and fate of certain C<sub>6</sub> compounds formed enzymatically in macerated grape leaves during harvest and wine fermentation. *Amer. J. Enol. Viticult.* **29**, 11—17.
- KATES, M.; 1972: Techniques of lipidology, analysis and identification of lipids. In: WORK, T. S.; WORK, E. (Eds.): *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, American Elsevier Publishing Co., Inc., New-York, 610 pp.
- LAVAUD, J. J.; 1982: Les lipides des différentes catégories de pépins d'Ugni blanc lors de la maturité des baies. *Connaiss. Vigne Vin* **16**, 79—85.
- — ; CHERRAD, M.; 1980: Les lipides des différentes catégories de pépins de Cabernet-Sauvignon au moment de la véraison. *Connaiss. Vigne Vin* **14**, 147—153.
- LEPAGE, M.; 1967: Identification of turnip root lipids. *Lipids* **2**, 244—250.
- MANGOLD, H. K.; 1965: Aliphatic lipids. In: STAHL, E. (Ed.): *Thin Layer Chromatography*, 137—186. Springer Verlag, New-York.
- MATTICK, L. R.; RICE, A. C.; 1976: Fatty acid composition of grape seed oil from native American and hybrid grape varieties. *Amer. J. Enol. Viticult.* **27**, 88—90.
- MOLINA, I.; NICOLAS, N.; CROUZET, J.; 1986: Grape alcohol dehydrogenase. I. Isolation and characterization. *Amer. J. Enol. Viticult.* **37**, 169—173.
- RADLER, F.; 1965: The main constituents of the surface waxes. *Amer. J. Enol. Viticult.* **16**, 159—167.
- RAPP, A.; HASTRICH, H.; ENGEL, L.; 1976: Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung. *Vitis* **15**, 29—36.
- ROSE, A. H.; 1977: Lipid composition and plasma membrane function in anaerobically grown *Saccharomyces cerevisiae*. *Euchem. Conf. Metabolic Reactions in the Yeast Cell in Anaerobic and Aerobic Condition*, Helsinki (Finland), 27—28.

- SEAYEH, A.; BOUARD, J.; 1983: Influence de la nutrition minérale de la vigne sur les lipides des rameaux principaux dans le cas de plusieurs associations porte-greffes/greffons. *Connaiss. Vigne Vin* **17**, 259—268.
- TORRES-ALEGRE, V. M.; 1982: Formation des acides gras et autres produits secondaires au cours de la vinification. Thèse Docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux.
- WILDENRADT, H. L.; CHRISTENSEN, E. N.; STACKLER, B.; CAPUTI, A., JR.; SLINKARD, K.; SCUTT, K.; 1975: Volatile constituents of grape leaves. I. *Vitis vinifera* variety Chenin blanc. *Amer. J. Enol. Viticult.* **24**, 148—153.

*Eingegangen am 6. 6. 1986*

M. ROUFET  
Laboratoire Interrégional  
de la Répression des Fraudes  
et du Contrôle de la Qualité  
BP2042 — 2, rue St. Pierre  
34024 Montpellier Cedex  
France

C. BAYONOVE, R. CORDONNIER  
Laboratoire des Arômes et des Substances  
Naturelles  
Institut des Produits de la Vigne  
I. N. R. A.  
9, place Viala  
34060 Montpellier Cedex  
France