

## Evolution des Aminoacides au Cours de la Maturation des Raisins

par

S. LAFON-LAFOURCADE et G. GUIMBERTEAU

Nous possédons de nombreux documents sur l'évolution globale, pendant la maturation du raisin, des grands groupes azotés : azote total, azote minéral, azote aminé, azote polypeptidique. Les travaux de LABORDE (1), de VENTRE (2), de PEYNAUD et collaborateurs (3, 4) ont décrit les deux ordres principaux de phénomènes dont la baie de raisin est le siège : migration et accumulation de l'azote d'une part, protéosynthèse et édification de molécules de poids moléculaire élevé d'autre part. Dans la période allant de la véraison à la maturité la teneur en azote total peut doubler ou tripler. Par contre le taux d'azote minéral, qui représente la plus importante fraction de l'azote du raisin vert et qui est la forme principale de migration, diminue constamment. L'azote aminé augmente, mais proportionnellement beaucoup moins que l'azote total; il y a surtout une accumulation d'azote polypeptidique. On constate au fur et à mesure que le raisin avance en maturité que les substances azotées de la pulpe sont composées de molécules plus volumineuses. Ces phénomènes sont bien schématisés par le graphique 1, emprunté à PEYNAUD (3).

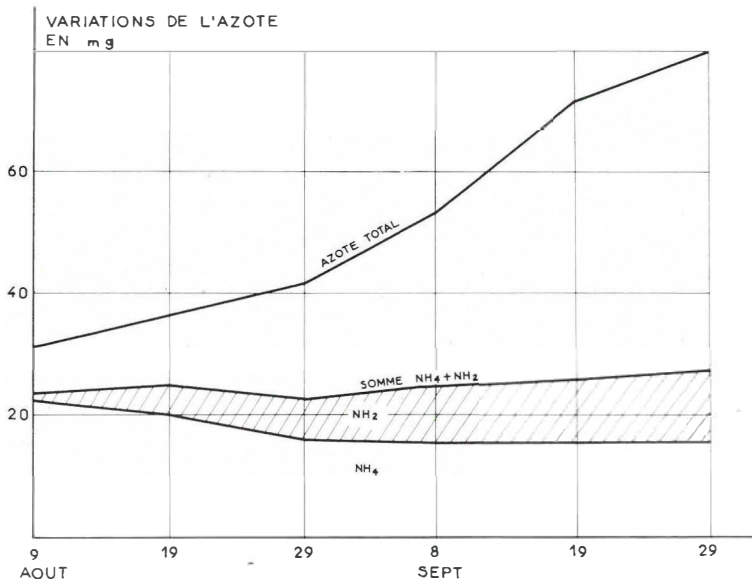


Fig. 1: Evolution des diverses formes de l'azote dans le raisin Malbec (3)

Par contre on ne connaissait pas l'évolution des aminoacides considérés individuellement. Les techniques de chromatographie sur papier et les dosages

microbiologiques avaient été appliquées surtout sur le jus de raisins mûrs. Dans le présent travail, nous avons déterminé les taux de certains aminoacides dans les jus, à divers intervalles de temps, et avons pu dessiner ainsi leur évolution dans le raisin qui mûrit.

### Technique expérimentale

Quelques kilos de raisins des cépages rouges Merlot et Cabernet-Sauvignon sont prélevés à différentes reprises dans deux vignobles du Bordelais, à Pauillac (Haut-Médoc) et à Saint-Caprais (Premières Côtes de Bordeaux), durant les mois d'août et de septembre, à partir de la véraison. Les prélèvements sont effectués sur une centaine de pieds de vigne, par petits fragments de grappes de quelques grains, suivant une technique éprouvée permettant de récolter un échantillon moyen bien exact. Les raisins sont comptés, pesés, foulés, et pressés toujours de la même façon dans un petit presseur à main.

Les jus obtenus sont pasteurisés et conservés jusqu'au moment des analyses.

Les aminoacides ont été déterminés comparativement par voie microbiologique et à l'aide de la chromatographie sur papier. Les méthodes microbiologiques utilisées ont déjà été décrites et ont permis d'établir une documentation dans les moûts et dans les vins (5,6). Ici on a déterminé par voie microbiologique les neuf aminoacides suivants : arginine, acide glutamique, glycocolle, isoleu-

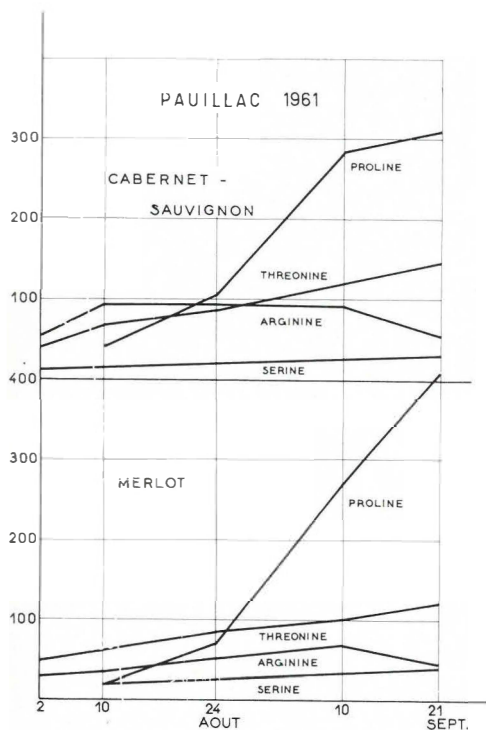


Fig. 2: Evolution de certains aminoacides déterminés par voie microbiologique au cours de la maturation (Pauillac, Haut-Médoc)

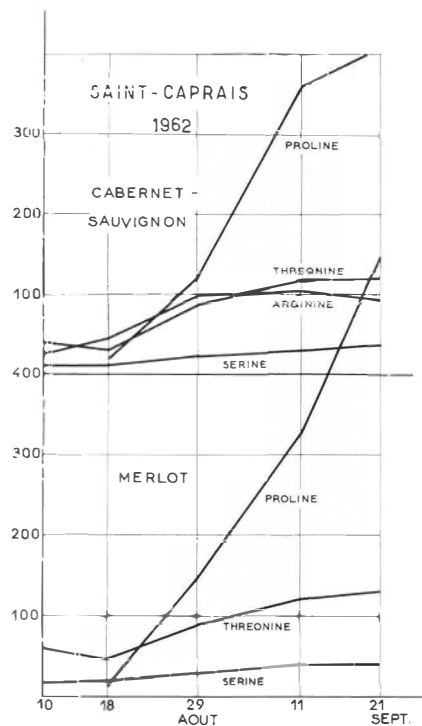


Fig. 3: Evolution de certains aminoacides déterminés par voie microbiologique au cours de la maturation (Saint-Caprais, Premières Côtes de Bordeaux)

Tableau I  
Evolution des aminoacides au cours de la maturation  
Pauillac 1961  
Teneurs par litre de moût

	2 août	10 août	24 août	10 sept.	21 sept.
<b>Cépage Merlot</b>					
Poids moyen 100 grains	88	90	108	130	134
Sucres réducteurs (g)	52	77	156	208	222
Acidité (még)	420	366	243	117	101
Acide tartrique (még)	196	155	134	120	125
Acide malique (még)	264	255	145	47	35
Azote total (mg)	280	322	256	364	322
Azote ammoniacal (mg)	162	140	90	50	45
Azote aminé (mg)	70	88	56	53	46
Arginine (mg)	64	58	71	86	42
Proline (mg)	<10	32	107	356	470
Sérine (mg)	<10	33	37	46	48
Thréonine (mg)	100	100	124	124	144
<b>Cépage Cabernet-Sauvignon</b>					
Poids moyen 100 grains	69	85	87	97	91
Sucres réducteurs (g)	68	108	166	196	208
Acidité (még)	462	303	212	105	94
Acide tartrique (még)	213	145	153	101	120
Acide malique (még)	276	220	115	54	30
Azote total (mg)	435	448	392	378	378
Azote ammoniacal (mg)	218	179	151	79	67
Azote aminé (mg)	119	105	112	67	63
Arginine (mg)	143	172	179	156	86
Proline (mg)	<10	76	182	470	482
Sérine (mg)	39	41	41	46	50
Thréonine (mg)	104	124	124	144	184

cine, leucine, proline, sérine, thréonine, valine. Parallèlement nous avons effectué, après déminéralisation sur colonnes d'échangeurs d'ions, des chromatogrammes à deux dimensions selon la technique courante, employant successivement comme solvants le butanol acétique et une solution de phénol. Les autres constituants principaux des jus de raisin ont été également déterminés, notamment les substances azotées et les acides tartrique et malique.

### Résultats expérimentaux

Ils sont rassemblés dans les tableaux I et II, qui donnent les teneurs par 1 de moût, dans les graphiques 2 et 3 tracés d'après les concentrations calculées pour 1000 baies, et dans la figure 4 qui permet de comparer les chromatogrammes obtenus au début et à la fin de la maturation.

Les tableaux indiquent les teneurs seulement pour l'arginine, la proline, la sérine et la thréonine. Les autres acides aminés se trouvent en concentration trop faibles pour être déterminés avec exactitude.

**Commentaires :** Les tableaux I et II nous donnent une image désormais classique des grandes modifications de constitution du raisin pendant la maturation. Tandis que le grain grossit et que son poids augmente, les sucres s'accumulent et l'acidité diminue, l'acide malique diminuant beaucoup plus vite que l'acide tartrique. De même l'évolution des groupes azotés a la physionomie habituelle et l'azote organique s'accroît continuellement.

L'évolution quantitative des aminoacides dans le grain de raisin révèle surtout un accroissement considérable et inattendu de la proline. Les autres acides aminés augmentent pour leur part nettement. Les chromatogrammes montrent un élargissement marqué des spots des leucines, de la phénylalanine, de l'alanine, de la valine, de la lysine. Cependant l'arginine diminue, dans un deuxième temps, à l'approche de la maturité. Mais la proline présente un comportement particulier, différent de celui des autres aminoacides.

Tableau II

Evolution des aminoacides au cours de la maturation

Saint Caprais 1961

Teneurs par litre de moût

	10 août	18 août	29 août	11 sept.	21 sept.
<b>Cépage Merlot</b>					
Poids moyen 100 grains	83	86	113	128	123
Sucres réducteurs (g)	22	89	144	200	224
Acidité (még)	502	392	209	119	84
Acide tartrique (még)	235	175	130	125	100
Acide malique (még)	300	248	126	50	38
Azote total (mg)	266	280	294	378	490
Azote ammoniacal (mg)	151	146	73	62	50
Azote aminé (mg)	77	77	60	60	63
Arginine (mg)	<45	<45	<45	<45	<45
Proline (mg)	<10	33	204	420	780
Sérine (mg)	36	39	46	51	55
Thréonine (mg)	110	100	124	155	188
<b>Cépage Cabernet-Sauvignon</b>					
Poids moyen 100 grains	58	63	88	97	98
Sucres réducteurs (g)	29	96	151	186	210
Acidité (még)	524	410	199	139	101
Acide tartrique (még)	222	174	141	129	108
Acide malique (még)	368	285	117	51	42
Azote total (mg)	392	322	392	392	433
Azote ammoniacal (mg)	257	207	123	95	89
Azote aminé (mg)	130	123	88	77	81
Arginine (mg)	68	130	161	173	151
Proline (mg)	<10	62	192	670	670
Sérine (mg)	33	41	41	47	55
Thréonine (mg)	100	100	144	188	194

Le raisin vert n'en possède que quelques mg par litre; lorsque le raisin est à demi-mûr la proline représente déjà 100 à 200 mg par l ; à la maturité complète sa teneur atteint et dépasse le demi-gramme.

Cette évolution est singulière et n'avait pas été signalée. Il faut admettre que vers la fin de la maturation, la migration de la proline ou sa synthèse dans le fruit s'accélère fortement et spécifiquement. Des déterminations récentes ont montré que la proline représente la forme principale d'accumulation de l'azote rencontrée dans les raisins, puis dans les vins (5). On peut dire que l'azote, qui, se fixant au niveau de l'acide  $\alpha$ -cétoglutarique du cycle de Krebs, donne d'abord naissance à l'acide glutamique, puis à l'arginine, puis à la proline, aboutit fina-

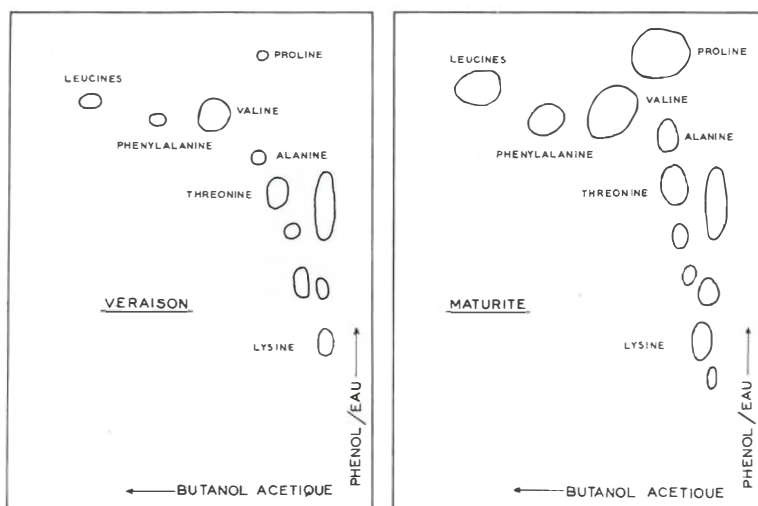


Fig. 4: Chromatogrammes obtenus, à gauche au moment de la véraison, à droite à la maturité, à partir de raisins Merlot, à Pauillac

lement à une forme mal utilisable. La proline est en effet peu assimilable par les levures (6). Il en est de même de la thréonine, autre aminoacide important du vin, issu de l'acide oxaloacétique par l'acide aspartique. L'arginine seule est bien utilisée au cours de la fermentation.

On peut donc faire cette remarque qu'au fur et à mesure que le raisin mûrit, son azote soluble passe sous des formes de moins en moins assimilables par les levures. Il peut en résulter certaines difficultés de fermentation pour des vendanges très mûres.

Ce travail a été réalisé sous la direction de E. PEYNAUD.

### Résumé

Pour compléter nos connaissances sur le métabolisme azoté du raisin et mieux déterminer les formes les plus utiles à la nutrition des microorganismes, nous avons suivi l'évolution des aminoacides du raisin au cours de sa maturation à l'aide de la chromatographie sur papier et des techniques de dosage microbiologique. La teneur de la plupart des aminoacides augmente, mais la

proline est l'objet d'une accumulation considérable surtout accusée dans les jours qui précèdent la maturité.

Nous avons fait cette remarque, importante par ses conséquences œnologiques, qu'au cours de la maturation, l'azote du raisin passe progressivement sous des formes de moindre valeur pour l'alimentation des levures.

### Références bibliographiques

1. LABORDE, J. et G. DESPAGNE: Contribution à l'étude des variations de l'azote dans le jus de raisin pendant le développement de la grappe. Rev. de Vitic. **13**, 89 (1900).
2. VENTRE, J.: Traité de vinification pratique et rationnelle. I. p. 36, Coulet, Montpellier, 1931.
3. PEYNAUD, E.: Sur les variations de l'azote du raisin au cours de la maturation. Rev. de Vitic. **90**, 189 et 213 (1939).
4. PEYNAUD, E. et A. MAURIÉ: Sur l'évolution de l'azote dans les différentes parties du raisin au cours de la maturation. Ann. Technol. agric. **2**, 15 (1953).
5. PEYNAUD, E. et Mme. S. LAFON-LAFOURCADE: Dosage microbiologique des acides aminés des moûts de raisin et des vins. Vitis **2**, 53 (1959).
6. PEYNAUD, E. et Mme. S. LAFON-LAFOURCADE: Composition azotée des vins en fonction des conditions de vinification. Ann. Technol. agric. **10**, 143 (1961).

*eingegangen am 18. 10. 1962*

Mme. Suzanne LAFON-LAFOURCADE  
G. GUIMBERTEAU  
Stat. Agron. et Oenologique  
Bordeaux  
Frankreich