

Centro di Ricerche Viticole ed Enologiche, Sezione Enologica, Università degli Studi, Bologna
Dipartimento di Protezione e Valorizzazione Agro-Alimentare, Sezione di Chimica e Tecnologia
degli Alimenti, Università degli Studi, Bologna
Servizio Vigilanza e Repressione delle Frodi, Ministero Agricoltura e Foreste, Istituto di Chimica
Agraria, Bologna, Italia

Effets de la formation de la pourriture acide sur la composition de la fraction lipidique des différentes parties du grain de *Vitis vinifera* cv. Fortana

par

R. ZIRONI, N. FREGA, L. S. CONTE et G. LERCKER

Effects of sour rot on the composition of the lipid fraction of different parts of grapevine berries (*Vitis vinifera* cv. Fortana)

S u m m a r y . — The composition of the lipid fraction of the various parts of berries of *Vitis vinifera*, healthy and infected by sour rot, have been compared.

Notable differences became evident among the extracts of the various samples of pulp + skin with respect to the following parameters: lipid contents, composition of triglycerides and composition of fatty acids. The composition of the lipid fraction of the two samples of grape seeds, however, turned out to be very similar.

The principal components and their quantitative distribution characteristics corresponded with the results reported in a preceding work. Oleanoic aldehyde has been identified which, together with the corresponding acid and erythrodiol, was only present in the samples of pulp + skin.

Introduction

Au cours des dernières années on a pu constater le développement important de la maladie connue sous le nom de «pourriture acide» dans les vignobles italiens. Cette forme de pourriture de la grappe, selon certains auteurs (1, 12, 20) est provoquée par la prolifération de levures appartenant à l'espèce *Kloeckera apiculata*, *Saccharomyces vini* et *Torulopsis stellata*, ainsi qu'à *Candida* spp., plus rarement de bactéries acétiques, qui passent à l'intérieur du grain par des micro-lésions produites par d'autres parasites végétaux ou animaux. Après introduction les micro-organismes mentionnés ci-dessus se développent dans la pulpe au détriment des éléments constituant le grain. Dans la phase finale, la peau devient de plus en plus mince et fragile, les grains se vident de manière plus ou moins complète et souillent les grains au-dessous.

La prolifération de cette maladie comporte des modifications profondes de la composition des différents éléments constituant le grain (12, 20). Cependant, la littérature ne fait pas mention de travaux visant à étudier les modifications éventuelles provoquées par la pourriture acide sur la fraction lipidique, aussi bien la partie utilisée en tant que source oléagineuse (pépin) que la partie servant à un emploi strictement oenologique (pulpe + peau), étant donné le rôle important que joue la fraction lipidique dans la production d'un vin ayant de bonnes caractéristiques (3, 17).

Dans une étude précédente (10), on avait mis en évidence les différences de la composition de la fraction lipidique dans les différentes parties anatomiques du grain du cultivar Fortana. Dans la présente étude on analyse les différences entre les grains sains et les grains attaqués par la pourriture acide.

Matériel et méthodes

On a cueilli, à maturité industrielle, 750 g de grains sains et 750 g de grains attaqués par la pourriture acide du cultivar Fortana. Après congélation à -60°C ils ont été lyophilisés à l'aide d'un appareil Brizio Basi Mod. BVF8/RB. Les pépins ont ensuite été séparés des baies de deux échantillons. On a ainsi obtenu: les pépins et la peau + pulpe attaqués par la pourriture acide et les pépins et peau + pulpe sains (Tableau 1).

Les quatre échantillons ainsi obtenus ont été broyés dans un appareil Janke et Kunkel refroidi par circulation d'eau ($T < 25^{\circ}\text{C}$).

Les matières grasses ont été extraites à l'aide d'un d'extraction Soxhlet, en utilisant n-hexane pendant 6 h, en continu.

Sur l'huile extraite des quatre échantillons on a étudié la composition des glycérides (11) en préparant une solution d'huile dans benzène (10 mg/100 μl); 1 μl de cette

Schema 1

Conditions adoptées pour l'analyse par GLC avec colonne capillaire des différentes fractions lipidiques

Experimental conditions utilized for GLC of the different lipid fractions

Composés analysés	Glycérides	Esters méthyliques des acides gras	Acides terpéniques	Hydrocarbures	Autres fractions de l'insaponifiable ^{1,2)}
Références bibliographiques	(9)		(15)		(15)
Phase stationnaire	SE 52	SE 52	OV ₁₇	OV ₁	OV ₁₇
Ø Intérieur (mm)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Longueur (m)	15	15	15	25	15
Épaisseur du film (μm)	0,10—0,15	0,10—0,15	0,10—0,15	0,10—0,15	0,10—0,15
Injecteur	Split-System 1:40	Split-System 1:40	Split-System 1:40	On column	Split-System 1:40
Débit du gaz vecteur (ml He/min)	1,5	1,5	1,5	2,2	1,5
Température	Program-mée	Program-mée	Isotherme	Program-mée	Isotherme
Température four ($^{\circ}\text{C}$)	250—370 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	80—270 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	235	30—270 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	235
Température détecteur (FID) ($^{\circ}\text{C}$)	370	280	270	280	270
Température injecteur ($^{\circ}\text{C}$)	370	280	270	—	280

¹⁾ Toutes les fractions ont été silanisées avant l'injection de chromatographie gazeuse, suivant la méthode de SWEELEY *et al.* (18).

²⁾ Tocophérols et tocotriénols; alcools linéaires et terpéniques; méthylstérols; stérols + diols triterpéniques.

Schéma 2

Analytical operations adopted · Schéma des opérations suivies

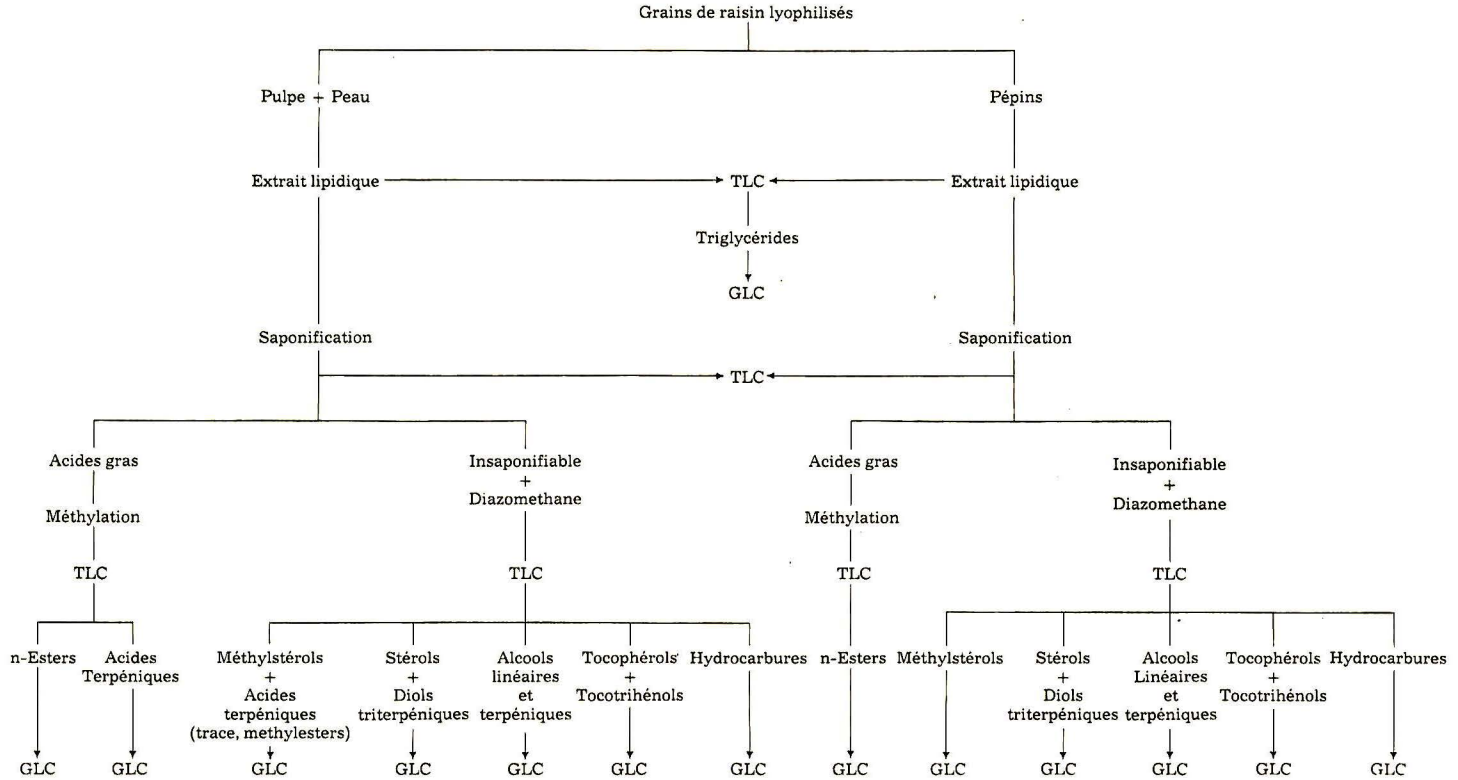


Tableau 1

Poids des différentes parties des échantillons de raisin sain et malade (g et, en parenthèses, %)
Weights of the different parts of both samples of the healthy and diseased grapes (g and, in parentheses, %)

	Grains frais	Grains lyophilisés	Pépins lyophilisés	Pulpe + peau lyophilisés	Lipides totaux	
					Pépins	Pulpe + peau
Raisin sain	750	150 (20,0)	20,6 (13,7)	129,4 (86,3)	3,3 (16,0)	0,6 (0,5)
Raisin malade	750	175 (23,3)	55,5 (31,7)	119,5 (68,3)	5,1 (9,2)	1,4 (1,2)

Tableau 2

Composition des lipides totaux (par élution GLC sur colonne capillaire de SE 52)
Total lipid composition (by GLC elution using a SE 52 capillary column)

	Triglycérides (%)							Triglycérides Matières à ébullition plus basse que les triglycérides
	42 C	44 C	46 C	48 C	50 C	52 C	54 C	
Pépins de raisin sain					1	23	76	200 : 1
Pépins de raisin malade					1	24	75	59 : 1
Pulpe + peau de raisin sain					4	43	53	2 : 1
Pulpe + peau de raisin malade	1	3	7	9	23	26	31	3 : 1

solution a été soumise à chromatographie en phase gazeuse pour des analyses dans les conditions de travail résumées (Schéma 1).

Les acides gras obtenus par saponification suivant les Méthodes Officielles d'Analyse (16) ont été méthylés par diazométhane (7).

Les lipides totaux, les esters méthyliques et la partie insaponifiable ont été séparés, fractionnés et analysés par chromatographie en phase gazeuse (GLC) sur couche mince (TLC) en utilisant des plaques de Silicagel G (Stratocrom) en réfrigérateur à 0 °C en présence de mélange éluant hexane-éther éthylique 60 : 40 v/v (15).

Les bandes des n-esters méthyliques et RF inférieur ont été analysées par GLC dans les conditions de travail.

La fraction insaponifiable obtenue suivant les Méthodes Officielles d'Analyse (16) a été fractionnée en différents composants par TLC, dans les conditions indiquées auparavant, ainsi qu'il a été présenté dans l'étude précédente (9). Les bandes obtenues, à l'exception de celle qui correspond aux hydrocarbures, ont été soumises à GLC en utilisant une colonne capillaire de OV₁₇ (15). Par contre, la bande des hydrocarbures a été fractionnée en utilisant une colonne capillaire de OV₁. Dans les deux cas, on a suivi les conditions d'analyse indiquées (Schéma 1).

Toutes les analyses GLC ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse Carlo Erba HRGC Mod. 4160. Un intégrateur-enregistreur Spectra-Physics Mod. 4100 a été utilisé à 2,5 mV pleine échelle, relié au chromatographe gazeux, il a servi à l'enregistrement des chromatogrammes, au calcul des aires des pics et de leurs pourcentages. Schéma 2 résume les conditions de travail réalisées dans cette analyse.

Résultats et conclusions

Les teneurs en pour cent de la fraction lipidique des deux échantillons (Tableau 1) sont en moyenne en accord avec les données indiquées par la littérature (2, 4). On remarque une augmentation considérable de la teneur en pour cent des lipides de la pulpe + peau de grains malades, ce qui n'est balancé que partiellement par les réductions de poids. En ce qui concerne les pépins, on peut remarquer une forte réduction de la teneur en lipides dans les graines des baies «malades» (Tableau 1).

Le tracé GLC des glycérides (Tableau 2) concernant les pépins des deux échantillons comporte surtout des triglycérides et ne révèle aucune différence. Par contre, le tracé des glycérides de pulpe + peau des échantillons examinés, met en évidence une prépondérance des triglycérides à 54 et 52 atomes de carbone, mais aussi une augmentation, sur l'échantillon malade, des esters présents, dont la rétention GLC correspond à celle des triglycérides à 50, 48, 46, 44 et 42 atomes de carbone.

Les différences dans la répartition des glycérides présentées à la Fig. 1 sont confirmées par les compositions des acides gras fournies dans le Tableau 3.

On peut remarquer en fait que la composition des acides gras du pépin ne révèle pas de différences remarquables entre l'échantillon sain et l'échantillon malade (à sou-

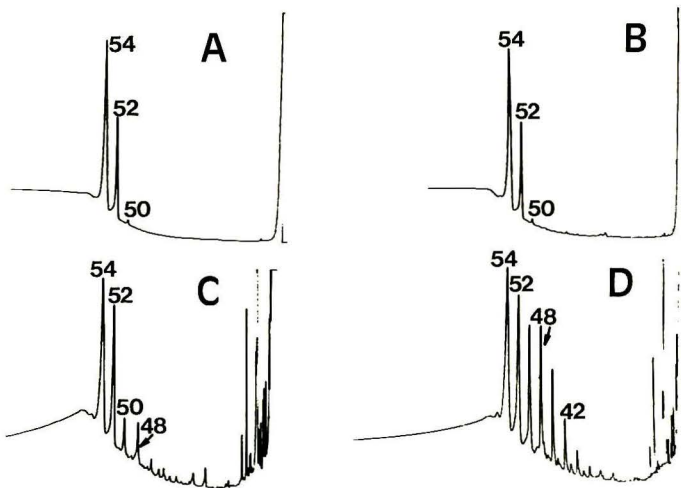


Fig. 1: Tracés GLC des lipides totaux extraits des échantillons de pépins (A: raisin sain; B: raisin malade) et de pulpe + peau (C: raisin sain; D: raisin malade) des raisins étudiés. Les numéros indiqués correspondent au nombre d'atomes de carbone totaux des triglycérides présents (à l'exception de ceux dus à la glycérine).

GLC traces of the total lipids extracted from the studied samples of grape seed (A: healthy grape; B: diseased grape) and of pulp + skin (C: healthy grape; D: diseased grape). The numbers reported correspond to the total carbon atoms of triglycerides (without the three of the glycerin).

ligner tout simplement une baisse de 5 % environ de l'acide linoléique), tandis que des différences appréciables sont enregistrées pour les compositions des acides gras de l'échantillon pulpe + peau. On remarque en particulier une augmentation des acides gras avec une chaîne inférieure à 18 atomes de carbone: +2 % pour l'acide palmitique, +4 % pour l'acide palmitoléique et +2,7 % pour l'acide myristique. Comme ces acides gras sont caractéristiques des levures, ils peuvent prendre leur origine du développement de ces micro-organismes, responsables, en partie, de cette altération de la baie nommée pourriture acide.

En ce qui concerne les acides à 18 atomes de carbone, il convient de remarquer que dans la pulpe + peau on enregistre une augmentation de l'acide oléique ($C_{18:1}$) accompagné d'une réduction de l'acide linoléique ($C_{18:2}$) dans l'échantillon malade: la valeur du rapport $C_{18:1}/C_{18:2}$ va de 0,56 (sain) à 1,01 (malade).

Par contre, la valeur du rapport entre les acides gras insaturés et les acides gras saturés reste constante dans le pépin (env. 0,20) mais diminue dans la pulpe du grain malade (de 1,27 à 0,96).

La Fig. 2 montre la séparation TLC des esters méthyliques et de la partie insaponifiable des deux échantillons. L'examen de la séparation des esters méthyliques révèle

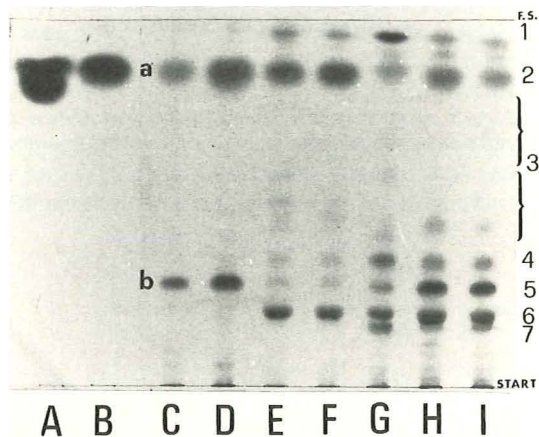


Fig. 2: Etude comparative TLC entre les esters méthyliques totaux des acides des échantillons de pépins (A: raisin sain; B: raisin malade), des échantillons de pulpe + peau (C: raisin sain; D: raisin malade); comparaison entre les fractions insaponifiables correspondant aux lipides des pépins (E: raisin sain; F: raisin malade) et la fraction insaponifiable du marc d'olives (élution G) et celles des échantillons de pulpe + peau (H: raisin sain; I: raisin malade). — Eluant: hexane : éther éthylique 1,5 : 1 (à 0 °C); analyse avec H_2SO_4 à 80 %, saturé à froid de $K_2Cr_2O_7$ et carbonisé en étuve à 130 °C pendant 25 min.

Identification des bandes:

- | | |
|--------------------------------|--|
| a) n-Esters méthyliques | 4) Alcools linéaires + alcools terpéniques |
| b) Acides terpéniques | 5) Méthylstérols |
| 1) Hydrocarbures | 6) Stérols |
| 2) Esters méthyliques des AGL | 7) Diols triterpéniques |
| 3) Tocophérols et tocotriénols | |

Composition of the TLC of the total methylesters of the grape seed samples (A: healthy grape; B: diseased grape) and of the pulp + skin samples (C: healthy grape; D: diseased grape); comparison between the insaponifiable fractions corresponding to grape seed lipids (E: healthy grape; F: diseased grape) and both the insaponifiable fraction of a foot olive oil (G elution) and of the pulp + skin samples (H: healthy grape; I: diseased grape). — Elution mixture: hexane : ethyl ether 1,5 : 1 (at 0 °C); detection by charring (at 130 °C, 25 min) with 80 % H_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$ saturated at room temperature.

Tableau 3
Composition en acides totaux (%)
Total fatty acids composition (%)

Identification ¹⁾	Pulpe + peau		Pépins	
	Sain	Malade	Sain	Malade
Acide oléanoïque	13,8	16,4	—	—
Acide laurique (C ₁₂)	Tr.	0,5	—	—
Acide myristique (C ₁₄)	0,6	3,3	Tr.	Tr.
Acide myristoléique (C _{14:1})	—	0,6	—	—
Acide palmitique (C ₁₆)	9,5	11,4	9,7	10,6
Acide palmitoléique (C _{16:1})	0,8	4,7	0,1	0,1
Acide heptadécanoïque (C ₁₇)	0,1	0,1	—	—
Acide stéarique (C ₁₈)	2,4	2,9	6,8	6,9
Acide oléique (C _{18:1})	15,6	23,1	20,5	23,8
Acide linoléique (C _{18:2})	27,7	22,8	62,2	58,1
Acide linoléniq (C _{18:3})	Tr.	Tr.	Tr.	Tr.
Acide arachidique (C ₂₀)	1,5	0,8	—	—
Acide uncosanoïque (C ₂₁)	0,2	0,2	—	—
Acide docosanoïque (C ₂₂)	2,3	1,3	—	—
Acide tricosanoïque (C ₂₃)	0,3	0,5	—	—
Acide tetracosanoïque (C ₂₄)	2,3	1,3	—	—
Acide pentacosanoïque (C ₂₅)	0,4	0,2	—	—
Acide hexacosanoïque (C ₂₆)	3,7	1,8	—	—
Acide heptacosanoïque (C ₂₇)	0,7	0,3	—	—
Acide octacosanoïque (C ₂₈)	7,0	3,5	—	—
Acide nonacosanoïque (C ₂₉)	0,5	0,3	—	—
Acide contanoïque (C ₃₀)	4,1	2,3	—	—
Acide uncontanoïque (C ₃₁)	0,3	0,2	—	—
Acide docontanoïque (C ₃₂)	2,7	1,2	—	—
Acide tricontanoïque (C ₃₃)	0,2	0,3	—	—

¹⁾ Identification effectuée en fonction des temps de rétention des standards correspondants et des données indiquées dans la littérature (4).
Tr. = <0,1 %.

la présence d'une bande à Rf = 0,29 (b) dans les échantillons de pulpe + peau (C et D), qui est d'ailleurs absente dans les séparations correspondantes des pépins (A, B). Une bande analogue est également présente dans la fraction insaponifiable (tracés H et I, bande 5) et elle correspond à celle des méthylstérols.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a mis en évidence que les bandes b des éluions C et D de la Fig. 2 consistent principalement en acide oléanoïque et acide ursolique, identifiés en comparant les temps de rétention de ces composés à ceux analysés dans l'extrait lipidique des olives, suivant les données obtenues par d'autres auteurs (13, 14) et par des chercheurs de notre groupe (8, 15).

Dans la bande des méthylstérols (bandes 5 des éluions H et I de la Fig. 2) on a constaté non seulement la présence de quantités intéressantes du méthylester de l'acide oléanoïque, mais aussi l'aldéhyde oléanoïque qui avait déjà été remarqué dans d'autres substrats (5) et identifié au moyen de traitements de dérivatisation et par la

Tableau 4
Composition (%) de la fraction des stérols + diols triterpéniques
Composition (%) of the sterols and triterpenic diols fraction

Identification ¹⁾	Cholestérol	Campestérol	Stigmastérol	β -Sitostérol	Fucostérol	Δ^5 -Avenastérol	Δ^7 -Stigmastérol	Erythrodiol ²⁾	Uvaol ²⁾
Pic N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RRT/ β -sitostérol	0,60	0,80	0,87	1,00	1,06	1,13	1,18	1,36	1,51
Pépins de raisin sain	1,5	12,6	12,2	72,0	Tr.	1,8	Tr.	—	—
Pépins de raisin malade	1,4	15,4	13,8	67,9	Tr.	1,5	Tr.	—	—
Pulpe + peau de raisin sain	0,6	5,0	3,8	88,1	Tr.	Tr.	2,5	11,4	2,6
Pulpe + peau de raisin malade	0,8	6,7	3,0	64,8	Tr.	Tr.	2,6	20,7	0,20

¹⁾ Identification d'après les temps de rétention relatifs au β -sitostérol des standards correspondants et des données rapportées dans la littérature (4, 15).

²⁾ Pourcentage calculé en utilisant la formule suivante (6):

$$\frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + \Sigma A} \times 100$$

A_1 = Aire pic érythrodiol, A_2 = Aire pic uvaol, ΣA = Somme aire des pics des stérols, Tr. = <0,1 %.

comparaison des caractéristiques TLC et GLC des produits par rapport à l'échantillon témoin (voir Tableau 2).

Encore sur la Fig. 2 on peut noter que pour la fraction insaponifiable des échantillons pulpe + peau (tracés H et I) la bande 7 est très évidente (Rf = 0,17), elle est absente dans la fraction insaponifiable des pépins (tracés E et F), très visible dans celle du marc d'olive (tracé G prévu sur la plaque en tant que fraction insaponifiable de référence); cette bande correspond à celle des diols triterpéniques.

L'analyse successive par GLC de cette bande et de la bande 6 (Rf = 0,21) prélevées de la plaque a confirmé qu'il s'agit d'érythrodiol (RRT/ β -sitostérol = 1,36) et uvaol (RRT = 1,51) (2, 7).

Le Tableau 4 regroupe la composition en pour cent de la fraction des stérols ainsi que les diols triterpéniques: il est clair que l'érythrodiol et l'uvaol sont concentrés dans l'échantillon pulpe + peau.

Si on compare la composition en stérols du pépin sain et celle du pépin malade, on ne remarque qu'une différence de 4 points en pour cent dans la teneur en β -sitostérol, alors que les pourcentages des autres stérols sont plus réduits et négligeables.

Pour les échantillons sain et malade de pulpe + peau on peut remarquer qu'il y a une uniformité dans tous les stérols, à l'exception du β -sitostérol. Dans ce cas, la variation

est beaucoup plus grande, car l'échantillon malade comporte 23,3 % moins de ce composé.

Des variations importantes sont également constatées pour les diols triterpéniques dans l'échantillon pulpe + peau malade où nous constatons 8 % en plus d'érythrodiol et 2 % en moins d'uvaol.

En ce qui concerne la répartition des diols triterpéniques dans les différentes parties anatomiques du grain de *Vitis vinifera*, il faut faire référence à l'étude déjà publiée (10).

Le Tableau 5 présente la composition en pour cent de la bande des méthylstérois (Rf P 0,28, bande 5) pour les quatre échantillons analysés.

En ce qui concerne la répartition des acides ursolique et oléanoïque dans les différentes parties anatomiques du grain, il faut encore faire référence à l'étude mentionnée ci-dessus (10).

Les composants de la bande TLC des méthylstérois du pépin sain et du pépin malade ne révèlent pas de différences, ainsi que pour la même bande les deux échantillons de pulpe + peau, qui de toute façon n'ont qu'un seul composant. Cette substance, identifiée comme aldéhyde oléanoïque par DAGNA *et al.* (5) sur la peau de nombreuses cultivars de raisin, a été constaté également sur la peau de la drupe d'olivier (8). Comme l'acide oléanoïque (8, 13, 15) et l'érythrodiol sont présents dans ces deux supports naturels différents, et qu'ils pourraient être considérés comme les produits d'oxy-

Tableau 5
Composition (%) de la bande TLC correspondent aux méthylstérois
Composition of the TLC band corresponding to the methylsterol components

Identification ¹⁾									
					Dihydrobut- sifoliol	31-Nor- cycloarténol			
Pic N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RRT/β-sitostérol	0,48	0,54	0,64	0,67	0,96	1,05	1,50	1,83	2,05
Pépins de raisin sain	1,4	7,0	14,0	25,3	20,5	3,7	8,1	20,1	—
Pépins de raisin malade	1,4	7,1	13,8	25,4	20,3	3,6	8,2	20,2	—
Pulpe + peau de raisin sain	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0
Pulpe + peau de raisin malade	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0

¹⁾ Identification effectuée en fonction des temps de rétention relatifs au β-sitostérol et des données présentées dans la littérature (15).

²⁾ Identification réalisée d'après le comportement TLC et GLC des produits de réduction avec NaBH₄ dans du méthanol, en comparaison avec l'érythrodiol et l'acide oléanoïque et d'après les indications de la littérature (5). Dans la même bande on trouve, comme impureté de l'insaponifiable, l'ester méthylique de l'acide oléanoïque (RRT = 1,96).

Tableau 6
Composition (%) de la fraction des alcools linéaires + alcools terpéniques
Composition of the linear + terpenic alcohols fraction

Identification ¹⁾	Linéaires							Terpéniques						
	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆	C ₂₈	C ₃₀	C ₃₂	Autres pics linéaires	Cycloartanol	β-Amyrine	Cyclolaudénol	24-Méthylène cycloartanol	Autres pics terpéniques	$\frac{\text{Linéaires (C}_{22}\text{-C}_{32})}{\text{Terpéniques}}$	
RRT/β-sitostérol								0,98	1,03	1,18	1,29	1,31		
Pépins de raisin sain	19,3	2,5	59,4	9,8	6,5	—	2,5	21,0	—	10,7	—	47,1	21,2	1,0
Pépins de raisin malade	23,9	2,4	59,4	7,2	4,7	—	2,5	7,0	—	19,2	—	54,2	19,6	2,1
Pulpe + peau de raisin sain	3,5	3,9	51,8	31,5	5,4	3,9	—	46,8	13,5	33,7	6,1	—	—	1,0
Pulpe + peau de raisin malade	3,0	4,3	52,4	31,1	6,6	2,5	—	53,7	10,9	28,1	5,2	—	—	1,2

¹⁾ Identification d'après les temps de rétention et les données présentées dans la littérature (15).

Tableau 7
Composition (%) de la fraction des hydrocarbures
Hydrocarbures fraction composition (%)

Identification ¹⁾	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	Squa- lène	Autres pics	% Pair	% Impair
Pépins de raisin sain	0,4	0,3	0,4	0,6	0,8	0,8	0,9	0,5	0,7	0,6	0,9	1,0	1,7	0,9	2,3	0,7	3,1	2,0	1,5	—	55,2	24,7	62,6	12,7
Pépins de raisin malade	0,4	0,4	0,5	0,9	0,9	0,8	0,6	0,5	1,6	0,6	1,2	1,1	1,6	0,9	1,8	0,5	1,6	Tr.	Tr.	Tr.	65,2	18,9	70,9	10,2
Pulpe + peau de raisin sain	—	—	Tr.	0,4	0,5	0,5	2,4	2,5	0,6	0,8	2,5	1,4	5,1	1,2	6,9	0,5	4,8	5,0	Tr.	Tr.	49,5	15,4	61,8	22,8
Pulpe + peau de raisin malade	—	Tr.	Tr.	0,5	1,3	0,7	0,7	0,7	1,6	1,6	2,0	2,0	2,4	1,5	4,5	0,8	3,0	2,2	1,1	Tr.	43,4	31,1	53,4	15,5

¹⁾ Identification d'après les temps de rétention et la température d'élution.
Tr. = <0,1 %.

dation et de réduction de l'aldéhyde oléanoïque, on peut en déduire qu'une relation existe entre ces dérivés des alcools triterpéniques.

La composition en pour cent de la bande 4 (Fig. 2) correspondant aux alcools linéaires + terpéniques, est illustrée dans le Tableau 6. La composition des alcools linéaires ne semble pas être affectée par l'attaque de la pourriture acide, alors que pour la composition en pour cent des alcools terpéniques il est possible de remarquer des différences intéressantes.

Dans la pulpe du grain malade on peut constater une augmentation de la teneur en cycloartanol, s'accompagnant d'une légère baisse des composants ayant un temps de rétention relatif au β -sitostérol de 1,03 (β -amyrine) et de 1,18 (non identifié).

Dans le pépin malade on constate une réduction très marquée du cycloartanol, une augmentation du composant non identifié pour RRT/ β -sitostérol = 1,18 et du 24-méthylèncycloartanol.

Aussi bien dans la pulpe + peau que dans le pépin on peut remarquer une hausse du rapport entre les alcools linéaires et les alcools terpéniques.

Dés variations intéressantes peuvent être remarquées aussi pour la composition de la fraction des hydrocarbures (Tableau 7); en ce qui concerne le pépin malade on a une augmentation de C_{21} , C_{23} et de squalène et une diminution de C_{29} , C_{30} et C_{31} . La quantité totale d'hydrocarbures à nombre pair d'atomes de carbone est considérablement augmentée, alors que la diminution de la quantité totale des hydrocarbures à nombre impair d'atomes de carbone est moins importante.

Dans la pulpe + peau du grain malade on constate par contre une faible augmentation des seuls C_{17} , C_{21} et C_{22} , alors que tous les autres diminuent.

Contrairement à ce qui se passe dans le pépin, le squalène et les autres hydrocarbures à nombre pair d'atomes de carbone dans la pulpe + peau du grain malade diminuent.

Résumé

On a étudié par comparaison la composition de la fraction lipidique des différentes parties de grains de *Vitis vinifera* sains et attaqués par la pourriture acide.

Des différences considérables ont été révélées entre les extraits des différents types d'échantillons de pulpe + peau en ce qui concerne les paramètres suivants: teneur en lipide, composition des triglycérides, composition des acides gras. Par contre, la fraction lipidique des deux échantillons de pépins était très semblable.

Les composants principaux ainsi que leur répartition quantitative caractéristique correspondent aux résultats publiés dans une étude précédente. On a mis en évidence l'aldéhyde oléanoïque qui n'était présente que dans quelques échantillons de pulpe + peau en même temps que l'acide correspondant et l'erythrodiol.

Bibliographie

1. BISIACH, M., MINERVINI, G. et SALOMONE, O., 1981: Pourriture grise et pourriture acide de la grappe: symptômes et biologie. Symp. Intern. Pourriture Grise, Colmar (France), 24—26 mars.
2. BAUMAN, J. A., GALLANDER, J. F. and PENG, A. C., 1977: Effect of maturation on the lipid content of Concord grapes. Amer. J. Enol. Viticult. **28**, 241—244.
3. BRECHOT, P., CHAUVET, J., DUPUY, P., CROSON, M. et RABATU, A., 1971: Acide oléanolique, facteur de croissance anaérobie de la levure de vin. Ann. Technol. Agric. **20**, 103—110.
4. CAPELLA, P., LERCKER, G. and TISCORNIA, E., 1979: The chemical composition of the grapeseed oil. Note I: Fatty acids composition and structure of glycerides. Riv. Ital. Sost. Grasse **56**, 297—299.

5. DAGNÀ, L., GASPARINI, G., ICARDI, M. L. and SESIA, E., 1982: Study of the insaponifiable fraction in the skin of grapes. *Amer. J. Enol. Viticult.* **33**, 201—206.
6. DECRETO MINISTERIALE 14 Maggio 1973 pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, Nr. 134 del 24. 5. 1973.
7. FIESER, L. F. and FIESER, M., 1967: Reagents for organic synthesis, 191—192. John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney.
8. FREGA, N., CONTE, L. S., LERCKER, G. e BONAGA, G.: Composizione della frazione lipidica e sua ripartizione nelle diverse parti della drupa di olivo. *Riv. Ital. Sost. Grasse* (in stampa).
9. — — — — — e CAPELLA, P., 1982: Composizione della drupa di *Laurus nobilis*. *Riv. Ital. Sost. Grasse* **59**, 329—334.
10. — — — — — et 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.
11. GROB, K. JR, NEUKOM, H. P. and BATTAGLIA, R., 1980: Triglyceride analysis with glass capillary chromatography. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **57**, 282—286.
12. GUERZONI, M. E. e MARCHETTI, R., 1982: Microflora associata al marciume acido della vite e modificazioni indotte dalla malattia sulla composizione delle uve e dei mosti. *La Difesa Pianta* **4**, 231—246.
13. JACINI, G. e FEDELI, E., 1972: Acidi triterpenici dell'olio di oliva. *Ist. Lomb. Accad. Sci. Lett., Estr. Rend. Cl. Sci. (A)* **106**, 446—454.
14. KOTAKIS, G., 1967: Sur quelques constituents terpéniques de l'huile d'olive. *Rev. Franç. Corps Gras* **14**, 143—149.
15. LERCKER, G., FREGA, N., CONTE, L. S. e CAPELLA, P., 1981: La gascromatografia su colonne capillari (HRGC) nello studio dell'insaponificabile degli oli vegetali. *Riv. Ital. Sost. Grasse* **58**, 324—330.
16. MINISTERO AGRICOLTURA E FORESTE, 1967: Metodi Ufficiali di Analisi. Istituto Poligrafico dello Stato, Roma.
17. PALLOTTA, U., 1983: Criteri di valutazione della qualità del vino. *Vignevini* **10**, (5) 15—22.
18. SWEELEY, C. C., BENTLEY, R., MAKITA, M. and WELLS, W. W., 1963: Gasliquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugar and related substances. *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2497—2504.
19. VIOQUE, E. and MORRIS, L. J., 1961: Minor components of olive oils: I. Triterpenoid acids in an acetone-extracted orujo oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **38**, 485—488.
20. ZIRONI, R., RIPONI, C., FERRARINI, R. e AMATI, A., 1982: Effetti del «marciume acido» sui costituenti delle uve e sulle caratteristiche dei mosti e dei vini. *Vignevini* **9**, (10) 39—46.

Eingegangen am 5. 12. 1983

R. ZIRONI
 Centro di Ricerche Viticole
 ed Enologiche
 Sezione Enologica
 Università degli Studi
 Via S. Giacomo, 7
 40126 Bologna
 Italia

N. FREGA
 G. LERCKER
 Dipartimento di Protezione e
 Valorizzazione Agro-Alimentare
 Sezione di Chimica e
 Tecnologia degli Alimenti
 Università degli Studi
 Via S. Giacomo, 7
 40126 Bologna
 Italia

L. S. CONTE
 Servizio Vigilanza e Repressione delle Frodi
 Ministero Agricoltura e Foreste
 Istituto di Chimica Agraria
 S. Giacomo, 7
 40126 Bologna
 Italia