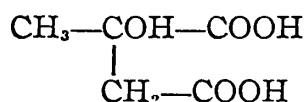


Laboratoire de Physiologie Végétale
Institut Catholique de Toulouse (France)

Sur les décarboxylations dans les vins et l'apparition de l'acide citramalique(*)

par
J. Carles

Parmi les nombreux acides organiques du vin dont on n'a guère parlé jusqu'ici, nous en avons remarqué un qui paraît être tout à fait commun et relativement abondant dans tous les vins que nous avons étudiés : nous l'avons identifié avec l'acide citramalique (1).



Cet acide a été découvert par HULME dans les pommes où il abonde, surtout dans les pelures, tandis qu'il ne s'en trouve pas, ou fort peu, dans la pulpe (2).

HULME a cherché à connaître son rôle et son origine (3). Il est possible d'obtenir à partir de lui, par oxydation, de l'acide acéto-acétique $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$. Or, cet acide est l'un des termes de passage de la synthèse ou de l'hydrolyse des acides gras; homologue inférieur de cette série de β -oxydations qui les construit ou les décompose. Etant donné que toutes les matières grasses de la pomme sont plus ou moins

(*) Comunicación 10-9, a las V Jornadas Bioquímicas Latinas. Barcelona, mayo 1959.

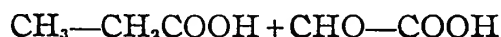
localisées dans la pelure, il a pensé que cet acide est lié au métabolisme des lipides.

Il n'est évidemment pas impossible que la fonction cétonique de l'acide acétoacétique se réduise et se carboxyle pour donner de l'acide citramalique, mais il ne semble pas qu'il en soit ainsi dans le vin où les graisses sont rares, ainsi que les carboxylations. Tant que vit le raisin, il renferme quelques traces de lipides, soit dans ses pépins, soit dans sa cuticule, mais tout ceci disparaît ordinairement avant qu'apparaisse l'acide citramalique.

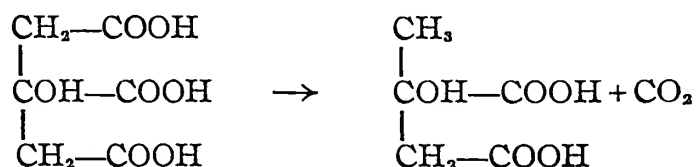
D'autres voies de synthèse sont possibles (4) : l'acide pyruvique pourrait s'unir à l'acide acétique, ou plus exactement à l'acétate actif, et l'union de ces deux acides fournirait l'acide citramalique :



Le même résultat peut être obtenu par l'union de l'acide propionique avec l'acide glyoxylique :



Bien que tous ces acides soient présents dans le vin, et que toutes ces hypothèses soient vraisemblables, il nous semble plus probable que l'acide citramalique tire son origine de l'acide citrique par décarboxylation.



Nous aurions ainsi une réaction à peu près identique à celle qui transforme l'acide malique en acide lactique et qu'on a nommé la fermentation malo-lactique



Il existerait donc une fermentation citramalique, dont l'importance serait évidemment bien moindre que celle de l'acide malique, puisque l'acide citrique est si peu abondant dans le vin que naguère encore on doutait de sa présence régulière.

Les décarboxylations du vin

Le carbone du gaz carbonique entre dans la matière vivante, lors de la photosynthèse, par la désoxydation de l'une de ses 4 valences : $O=C=O$, devient $-COOH$ et le premier corps formé sera fatalement un acide organique. La manière ordinaire et classique pour le carbone de rentrer dans le monde minéral est l'inverse de cette carboxylation : le carbone sort de la matière vivante en oxydant sa quatrième valence, mais nous pouvons distinguer plusieurs types de décarboxylations d'après le sort du carbone d'où s'est détaché le gaz carbonique. En milieu plus ou moins réducteur la situation est assez stable, tandis qu'en milieu oxydant la décarboxylation est assez vite suivie d'une oxydation. L'acide γ -amino-butyrique formé par décarboxylation de l'acide glutamique a une durée de vie beaucoup plus longue que l'aldéhyde succinique formé par décarboxylation de l'acide cétoglutarique : l'oxydation en acide succinique est si rapide que l'on parle d'une décarboxylation oxydative.

Puisque le vin dégage beaucoup de gaz carbonique, il est le siège d'intenses décarboxylations. Considérons ces diverses décarboxylations dans les principaux stades de la vie du vin.

Dans le raisin qui mûrit (5), l'acide tartrique et l'acide malique représentent à eux seuls la presque totalité des acides organiques. Un certain nombre d'autres peuvent tout de même être discernés à côté d'eux, parmi lesquels l'acide succinique, l'acide fumarique et l'acide citrique. En dehors de l'acide citrique qui ne varie guère, tous les autres acides du cycle citrique diminuent au cours de la maturité, l'acide malique, mais surtout les acides fumarique et succinique de plus en plus difficiles à mettre en évidence.

Il semble donc que dans le raisin fonctionne le cycle citrique, et l'on sait que ce cycle est la manière la plus ordinaire pour le vivant de se procurer par les décarboxylations l'énergie chimique nécessaire. L'entrée dans ce cycle s'accomplit par la décarboxylation de l'acide pyruvique transformé en acétate actif qui s'unit à l'oxalo-acétate et donne l'acide citrique ; et le cycle tourne au prix de deux nouvelles décarboxylations qui le font parvenir aux acides tétracarbonés, acide succinique, acide fumarique et acide malique.

Les décarboxylations du cycle citrique ne sont pas les seules à se produire et nous trouvons, parmi les acides aminés libres la β -alanine, produit de décarboxylation de l'acide aspartique, et surtout l'acide γ -amino-butyrique, produit de la décarboxylation de l'acide glutamique.

Dans le moût, les acides organiques et les acides aminés sont évidemment les mêmes que dans le raisin, mais ce liquide dont ils font partie n'est plus vivant et n'évolue plus dans la structure anatomique et l'équipement diastasique caractéristiques de la vie. Le moût est un remarquable milieu de culture pour les levures et les bactéries, et la vie de ces micro-organismes va diriger l'évolution du vin.

Grâce aux glucides du moût se développent les levures dont la prodigieuse multiplication provoque la fermentation alcoolique. Au cours de cette fermentation, les deux principaux acides organiques du raisin, l'acide tartrique et l'acide malique, ne sont guère touchés, mais ils perdent un peu de leur suprématie.

Un acide organique surtout bénéficie de la fermentation alcoolique, l'acide succinique. Cet acide qui se formait vraisemblablement dans le grain au cours du cycle citrique par transformation et double décarboxylation de l'acide citrique a désormais une autre origine, puisque d'ailleurs le cycle citrique ne paraît plus fonctionner depuis la mort du grain. Il semble qu'un autre cycle intervient, le cycle dicarboxylique dont l'acide succinique est la pièce maîtresse : cet acide est formé par l'union de deux molécules d'acide acétique ou bien par l'union d'une molécule d'acétate actif avec une molécule d'acide acétique. Cet acide évolue alors comme dans le cycle citrique et se transforme en acide fumarique, puis en acide malique et enfin en acide oxaloacétique qui, par un double décarboxylation, donne naissance à de l'acide acétique. Cette destruction de l'acide oxalo-acétique diminue encore les possibilités de fonctionnement du cycle citrique et oriente les produits d'oxydation des glucides ou les produits de décarboxylation de l'acide pyruvique vers l'acide succinique, l'acide acétique et l'alcool éthylique.

Les décarboxylations de la fermentation alcoolique se situent, pour la plus grande part, au niveau de l'acide pyruvique qui devient acétate actif et alcool éthylique, ou bien acide acétique, ou même acide succinique.

Parmi les acides aminés, une décarboxylation intéressante paraît se produire qui donnerait naissance à la lysine ; celle-ci proviendrait de la décarboxylation de l'acide diamino-pimèlique qui est un acide aminé assez fréquent chez les micro-organismes.

Après la fermentation alcoolique, plus ou moins tôt suivant les crûs ou les régions, se produit une autre fermentation, la fermentation malo-lactique. L'acide malique disparaît, décarboxylé par une bactérie qui le transforme en acide lactique et

en gaz carbonique. Cette fermentation, connue depuis assez peu de temps, est parfois utilisée pour fabriquer du «vin perlé».

Après la fermentation malo-lactique, aucune autre modification importante ne se produit et le vin vieillit, lentement. Des dépôts se forment, entraînant de l'acide tartrique dont la quantité diminue plus ou moins dans le vin. L'acide succinique demeure inchangé depuis la fin de la fermentation alcoolique, l'acide lactique n'évolue guère plus après la fermentation malo-lactique. L'acide citrique disparaît.

L'origine de l'acide citramalique

Dans le raisin ou le moût nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'acide citramalique. Ceci ne permet pas d'affirmer que cet acide n'existe pas à ce moment-là, mais, puisque, de toute façon, il est beaucoup plus abondant dans le vin que dans le raisin, le problème de son origine au cours des diverses fermentations reste posé.

L'acide citramalique existe dans tous les vins que nous avons analysés, aussi bien dans les vins de Porto que dans les vins de Bordeaux ou dans ceux du midi de la France. La fermentation malo-lactique ne le fait guère varier, mais par contre, il augmente, au moins en proportion, avec le vieillissement du vin, tandis que disparaît l'acide citrique.

Dans la mesure où l'on peut parler de fermentation malo-lactique, on peut aussi parler de fermentation citramalique : il s'agit, dans les deux cas, d'une décarboxylation se produisant dans des conditions chimiques on ne peut plus semblables, et le peu d'abondance de l'acide citrique par rapport à l'acide malique l'empêcherait seule d'avoir la même importance.

Ce peu d'abondance de l'acide citrique expliquerait peut-être aussi la très faible multiplication des bactéries plus ou moins spécialisées qui seraient les acteurs de cette fermentation beaucoup moins apparente et surtout beaucoup plus lente que les autres.

Pour essayer d'augmenter l'acide citramalique, nous avons ajouté de l'acide citrique au vin. Les essais, peu nombreux d'ailleurs, ont eu des résultats divers par suite des difficultés que pose la conservation de petites quantités de vin dans des conditions telles que les fermentations puissent se dérouler sans encombre. Dans un cas bien précis, avec une bouteille de vin mousseux naturel bouché, nous avons, par cet ajoût d'acide citrique, non pas augmenté, mais diminué l'acide citramali-

que, tandis que disparaissait l'acide citrique. Une décarboxylation intense s'était produite, avec une pression très forte de gaz carbonique : tandis qu'avaient beaucoup diminué l'acide aspartique et l'acide glutamique, la β -alanine était devenue le plus important des acides aminés libres, alors qu'il n'existe ordinairement qu'à l'état de traces.

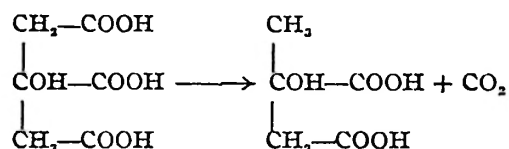
L'apport d'acide citrique augmente considérablement les capacités décarboxylantes du vin. Cet acide est connu pour augmenter la vitalité des graines et favoriser leur germination, en facilitant, semble-t-il la mise en marche du cycle citrique. Serait-il capable de remettre ce cycle en marche dans le vin et de faire ainsi disparaître l'acide citrique ?

S'il est permis de faire une hypothèse, nous dirions que l'acide citramalique doit son origine à l'arrêt du cycle citrique dans le vin ; l'acide citrique se trouve dès lors en dehors de tout cycle et les bactéries de la fermentation malo-lactique paraissent incapables de l'attaquer. Certaines bactéries cependant, mais qui ne sont pas très nombreuses, par le même procédé qui permet la décarboxylation de l'acide malique, attaqueraient l'acide citrique qui disparaîtrait petit à petit, laissant dans le vin qui vieillit un résidu assez stable, l'acide citramalique.

Resume

Le vin est un milieu où s'accomplissent de nombreuses décarboxylations, dont la plus célèbre est la fermentation malolactique.

Nous avons signalé dans le vin l'existence de l'acide citramalique. Cet acide correspond à de l'acide citrique décarboxylé :



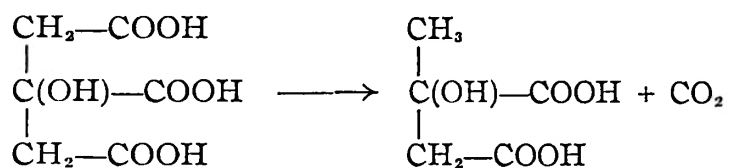
Bien que la réalité de cette décarboxylation n'ait pas été démontré, elle paraît vraisemblable. On ne trouve pas d'acide citramalique dans le raisin ; on en trouve toujours dans le vin. Cet acide devient plus abondant dans les vins vieux, alors que l'acide citrique disparaît.

Summary

On the decarboxylations in wines and the apparition of citramalic acid

Wine is a medium where numerous decarboxylations are accomplished, the most famous being the malolactic fermentation.

We have shown in wine the presence of citramalic acid. This acid corresponds to the decarboxylated citric acid :



However the fact of this decarboxylation has been not proved, it seems very probable. Citramalic acid is never found in grape and it is always present in wine. It becomes more concentrated in olds wines, whilst citric acid decreases.

Bibliographie

- (1) J. CARLES, M. LAMAZOU-BETBEDER et R. PECH : *C. R. Ac. Sc.*, **246**, 2160, 1958.
- (2) A. C. HULME : *Nature*, **172**, 346, 1953, et *Biochem. et Biophys. Acta.* **14**, 36, 1954
- (3) A. C. HULME : *Biochem. et Biophys. Acta.*, **14**, 44, 1954.
- (4) R. M. ZACHARIUS, J. K. POLLARD et F. C. STEWARD : *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1934, 1961 et N. GROBBELAAR, J. K. POLLARD et F. C. STEWARD : *Nature*, **175**, 703, 1955.
- (5) E. PEYNAUD and A. MAURIÉ : *Amer. J. Enol.*, **9**, 32, 1958 et J. CARLES et M. LAMAZOU-BETBEDER : *C. R. Ac. Sc.*, **247**, 2181, 1958.

