



## Identification quantitative et qualitative des flavonoïdes de trois variétés de raisin de table cultivés sous un climat méditerranéen par HPLC-DAD

Farida Benmeziane<sup>1,\*</sup>, Yves Cadot<sup>2</sup>, Mahmoud Soltane<sup>1</sup>, Lynda Djermoune-Arkoub<sup>3</sup>

<sup>1,\*</sup> Université Chadli Bendjedid, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. Département d'Agronomie, El-Tarf. BP 73. El-Tarf 36000. Algerie

<sup>2</sup> INRA, UE 1117 Vigne Vin, UMT Vinitera, 42 rue Georges Morel, 49071 Beaucouzé Cedex. France.

<sup>3</sup> Université A. Mira de Bejaia, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. Département des Sciences Alimentaires, Laboratoire 3BS, Bejaia 06000, Algerie

\* Corresponding author: [benmezianefarida@yahoo.fr](mailto:benmezianefarida@yahoo.fr) Tel: 0775613108

Received: 23/01/2016

Revised: 08/03/2016

Accepted: 09/04/2016

DOI:10.1025/ajnp.2016.4.2.261

**Résumé :** Les flavonoïdes sont une classe des composés phytochimiques polyphénoliques la plus étudiée, en raison de l'importance relative de leur activité antioxydante et d'autres activités biologiques. Ils constituent une partie intégrante de l'alimentation humaine, et au cours des dernières années, plusieurs études ont généré des données analytiques sur le profil de flavonoïdes, ainsi que sur les facteurs qui peuvent l'affecter. Des extraits de pellicule de trois cultivars de raisin *Vitis vinifera* (Cardinal, Muscat blanc et Victoria) cultivés à El-Tarf (NE Algérien) ont été analysés pour leur composition en flavonoïdes par HPLC-DAD. L'étude a révélé la présence de 19 composés appartenant aux groupes suivants: les flavonols et les anthocyanes. Les résultats montrent que la quercétine 3-O-glucoside est le flavonol dominant (83.32%), alors que la péonidine 3-O-glucoside est l'anthocyane dominante (66.77%).

**Mots clés :** Raisins ; Pellicule ; Flavonols ; Anthocyanes ; HPLC-DAD

### I. Introduction

Le raisin contient différentes classes de polyphénols. Les flavonols et les anthocyanes sont les flavonoïdes que l'on trouve dans la plupart des plantes supérieures, généralement sous des formes glycosidiques. Ils sont des produits de la voie de biosynthèse des flavonoïdes, qui donnent également lieu à des tanins condensés de la vigne. Flavonols sont principalement synthétisée dans la pellicule de raisin blanc et rouges, les anthocyanes, quant à elles, sont présentes uniquement dans les pellicules des raisins rouges, et parfois dans la pulpe des raisins dits teinturiers. Ces composés, par leurs propriétés antioxydantes conséquentes, pourraient diminuer entre autres les risques de thromboses, d'ulcères, d'inflammation, de cancer et d'athérosclérose [1-3]. A notre connaissance, aucune recherche n'a été rapportée sur la détermination des anthocyanes et des flavonols dans les trois cépages étudiés dans cette région de l'Algérie. L'objectif de la présente étude est d'identifier les composés phénoliques (anthocyanes et flavonols) dans les pellicules de trois cépages cultivées en climat méditerranéen. Trois cultivars de raisins appartenant à trois variétés dont deux sont très répandues en Algérie, et partout dans le monde (Cardinal, Victoria et Muscat blanc) ont été analysés et comparés pour leur contenu en anthocyanes et flavonols.

## II. Matériel et Méthodes

Les échantillons analysés (Cardinal, Muscat blanc et Victoria) ont été prélevés au niveau de trois sites différents de la région d'El-Tarf située dans le nord-est de l'Algérie (36 ° 45 '00 "N; 81°10' 00" E) à maturité. La région d'échantillonnage est soumise à un climat méditerranéen. Les caractéristiques des sites échantillonnages sont présentées dans le tableau 1.

Les pellicules de chaque variété ont été séparés manuellement de la pulpe, lavés et séchés dans une étuve à 50°C jusqu'à poids constant. Les pellicules ainsi séchés sont alors broyés jusqu'à obtenir une poudre, pesés et conservés dans des flacons opaques dans un congélateur jusqu'à l'analyse. Sur chaque poudre obtenue, la quantification et l'identification des composés phénoliques présents a été réalisée par le biais de la chromatographie liquide haute performance à barrettes de diodes (HPLC pour High Performanc Liquid Chromatography).

**Tableau 1.** Caractéristiques viticoles et topographiques des parcelles expérimentales

| Site                               | 1               | 2                      | 3                                                                                           |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Système de culture</b>          | Cordon de Royat | Cordon de Royat        | Pergola                                                                                     |
| <b>Port-greffe</b>                 | SO4             | SO4                    | /                                                                                           |
| <b>Age de la vigne (année)</b>     | 32              | 39                     | 5                                                                                           |
| <b>Ecartement x espacement</b>     | 3.0 x 1.0       | 3.0 x 1.0              | 3.0 x 3.0                                                                                   |
| <b>Situation topographique</b>     | Plaine          | Plaine                 | Plaine                                                                                      |
| <b>Texture du sol</b>              | Limono-sableuse | Limono-sablo-argileuse | Limono-sableuse                                                                             |
| <b>Irrigation</b>                  | Non-irrigué     | Non-irrigué            | Goutte à goutte (voie aérienne)                                                             |
| <b>Traitement de fertilisation</b> | /               | Azote foliaire         | Fertilisants azotés et phosphoriques avec les éléments traces (Ca, K) par la fertirrigation |
| <b>Variétés prélevées</b>          | Cardinal        | Muscat blanc           | Victoria                                                                                    |
| <b>Date d'échantillonnage</b>      | 15/07/2012      | 04/08/2012             | 04/08/2012                                                                                  |

### II.1 Extraction à partir des composés phénoliques

L'extraction des composés phénoliques des pellicules a été réalisée, suivant le protocole décrit dans les travaux de **Cadot et al.** [4], par macération de 2 g de poudre dans, successivement 80 ml d'alcool méthylique / eau / TFA (80:20:0.05) et 50 ml d'un mélange acétone / eau (60:40). L'extraction a été répétée deux fois et réalisée dans les mêmes conditions (25°C/15 min sous agitation à 250 rpm). L'extrait ainsi obtenu a été centrifugé (10°C/10 min/10000 rpm), le surnageant récupéré a été filtré sur un papier en microfibre de verre GF / A Whatman ® 1.6 µm. Le solvant a été éliminé par évaporation sous vide (jusqu'à ce que la quantité soit inférieure à 1 ml) à 30°C dans un évaporateur rotatif Buchi ® R-111 (Buchi Labortechnik AG, Flawil, Suisse). Le concentré obtenu a été repris dans 5 ml du méthanol, c'est l'extrait brut de pellicules

### II.2 Caractérisation de la composition phénolique des extraits bruts

Afin de déterminer la composition des pellicules en polyphénols monomères, les extraits polyphénoliques ont été analysés directement par HPLC sur colonne en phase inverse. Le matériel chromatographique se compose d'un module de séparation de marque WATERS 2965 (incluant un système de pompage, un injecteur automatique, un échantillonneur), d'une colonne PHENOMENEX KINETEX 18 RP 100 Å 5 µm (250x4.6), d'un détecteur WATERS 2996 (PDA) à barrette de diodes.

Tous les solvants et échantillons sont filtrés sur une membrane HVLP 0.45µm (Millipore). La température de travail est celle de l'atmosphère ambiante.

Le dosage par HPLC a été effectué suivant les conditions décrites par Roggero *et al.* [5]. Une quantité de 20 µl filtrée de chaque extrait brut de pellicule a été directement injectée dans l'appareil sous les conditions suivantes : débit 0.8ml/min ; la phase mobile est un gradient binaire constitué par deux solvants acide formique/eau (10:90, v/v; solvant B) dans acide formique/eau/acétonitrile (10:60:30, v/v; solvant A), élution suivant un profil linéaire avec 80-15 % du solvant B en 0-26 min et 15-80% en 26-30 min (tableau 2). Le dosage dure 30 minutes.

L'élution a été suivie par un détecteur à barette de photodiodes Waters 2996 (265-650 nm) qui permet d'extraire et de visualiser les chromatogrammes qui nous intéressent : les anthocyanes à 520 nm, les flavonols à 360 nm, les acides phénols à 320 nm  $\pm$  1.2 nm. Toutes les analyses ont été effectuées en double.

**Tableau 2.** Gradient linéaire utilisé pour la séparation des flavonols et anthocyanes

| Temps (min) | % A | %B |
|-------------|-----|----|
| 0           | 20  | 80 |
| 26          | 85  | 15 |
| 30          | 20  | 80 |

Les composés ont été identifiés en fonction de leur temps de rétention et leurs spectres UV-vis par comparaison avec des chromatogrammes de références dans les mêmes conditions de travail. Les résultats sont exprimés en mg.kg<sup>-1</sup> de baies en « équivalent 3-glucoside de malvidol » et en « équivalent 3-glucoside de quercétol » pour les anthocyanes et les flavonols, respectivement.

### III. Résultats et Discussion

#### III.1 Flavonols

Les teneurs en flavonols, pigments jaunes des pellicules du raisin noir et blanc, présentent des différences hautement significatives ( $p < 0.05$ ) ; ces teneurs sont comprises entre 12.32 (Muscat blanc) et 40.61 mg/kg de baies (Victoria) (tableau 3). Cette dernière variété contient 3.3 fois plus de flavonols que le Muscat blanc. Selon **Mattivi et al.** [6], la teneur en flavonols des pellicules de 91 variétés italiennes, dont 64 de raisin rouge et 27 de raisin blanc, varie respectivement entre 3.81 et 80.37 mg/kg de baies et entre 1.36 et 30.21 mg/kg de baies. **Guerrero et al.** [7] ont montré sur 5 variétés de raisin rouge cultivées en Andalousie des teneurs comprises entre 221 et 538 mg/kg de baies. Dans une autre étude, **Mélo et al.** [8] ont noté que les teneurs en flavonols des variétés Italia et Patricia sont respectivement de 2.38 et 8.85 mg/100g du poids frais.

**Tableau 3.** Teneurs en différents flavonols des extraits de pellicules

| Cépages  | Total Flavonols<br>(mg/Kg de<br>baies) | Myricetol-3-<br>O-glucoside  | Quercétol-3-<br>O-glucoside   | Kaempférol-3-<br>O-glucoside | Isorhamnétol-3-<br>O-glucoside |
|----------|----------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Muscat B | 12.32 $\pm$ 1.04 <sup>a</sup>          | nd                           | 10.77 $\pm$ 0.91 <sup>a</sup> | 1.38 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup> | 0.17 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>   |
| Cardinal | 26.71 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>          | 0.00 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup> | 23.22 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup> | 2.32 $\pm$ 0.13 <sup>b</sup> | 1.17 $\pm$ 0.07 <sup>b</sup>   |
| Victoria | 40.61 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup>          | nd                           | 32.37 $\pm$ 0.09 <sup>c</sup> | 8.24 $\pm$ 0.16 <sup>c</sup> | 0.00 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>   |

nd : non-déecté

Les valeurs portant la même lettre dans chaque colonne ne diffèrent pas significativement ( $p < 0.05$ ). Les résultats sont classés par ordre croissant;  $a < b < c$ .

Les différences des teneurs en flavonols par rapport à celles obtenues dans la présente étude sont probablement dues à plusieurs facteurs, parmi lesquels, la technique d'extraction et/ou la sensibilité

de la méthode de dosage, les différences variétales et l'origine géographique des échantillons analysés.

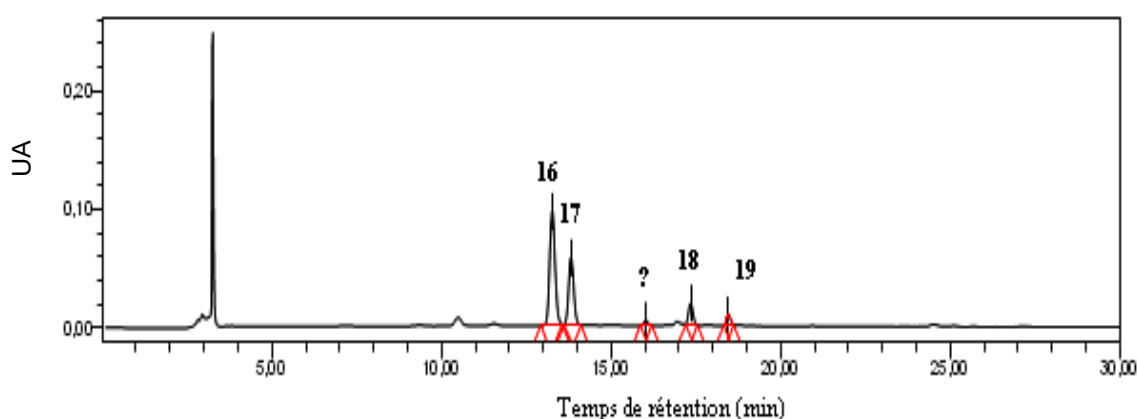
D'après Bogs *et al.* [9] et Castillon-munoz *et al.* [10-12], La teneur totale en flavonols peut être considérée comme une caractéristique d'un cultivar de raisin. Cependant, la quantité totale de flavonols est directement dépendante de l'exposition de la plante au soleil. Tous les cépages analysés ont été cultivés sous les mêmes conditions climatiques, le mode de conduite de la vigne est différent, ce qui dans une large mesure, détermine le degré d'éclairement de la grappe de raisin. C'est le cas de la variété Victoria (raisin blanc) qui présente une teneur en flavonols (40.61 mg/kg de baies) plus élevée que celle du Cardinal (raisin rouge). Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que cette variété a été cultivée en mode pergola, qui permet de mieux exposer les baies au soleil. Le rôle de la lumière dans la synthèse des flavonols dans les baies de raisin semble bien établi. Les baies de Merlot exposés au soleil, présentaient une concentration en flavonols totaux presque 10 fois plus que celles des grappes ombragées [13-14]. En outre, la teneur en flavonol de la variété Victoria pourrait être le résultat de l'expression génétique des gènes correspondant ; et dépend aussi de la variété, de l'épaisseur de la pellicule, la dimension des baies et du rapport pellicule / baie

Les résultats d'analyse chromatographique (Fig.1) ont révélé la présence de quatre flavonols glucosylés suivants : myricétol, kaempférol, quercétol et isorhamnétol. En regardant le profil des flavonols, le quercétol 3-O-glucoside est le flavonol dominant (83.32%) ce qui est en agrément avec les travaux antérieurs [6] ; [11] ; [15]; suivi par le kaempférol 3-O-glucoside (15.24%) puis de l'isorhamnétol-3-O-glucoside (1.68%), notant l'absence du Myricetol-3- O-glucoside.

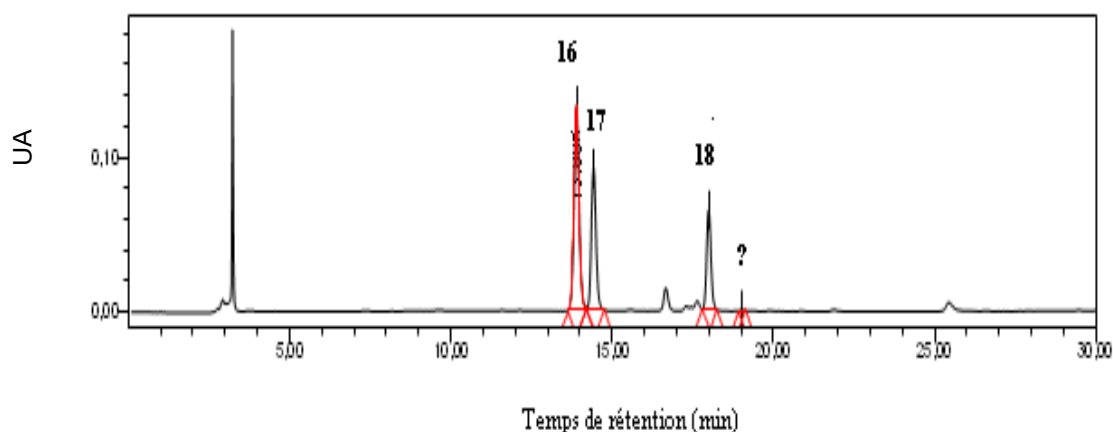
Le myricétol 3-O-glucoside n'a pas été détectée dans les échantillons analysés, ce résultat ne coïncide pas avec ceux de Mattivi *et al.* [6], qui ont détecté le myricétol uniquement dans les cépages blancs, alors que Tarrara *et al.* [14], n'ont pas trouvé de myricétol 3-O-glucoside dans le Merlot (raisin noir), ce qui concorde avec les résultats de cette étude où ce flavonol n'a pas été enregistré dans la variété rouge (Cardinal); ce même flavonol a été trouvé à l'état de traces dans les variétés roses [6]. Ceci pourrait être dû probablement au fait que ces variétés contiennent de faibles quantités d'anthocyanes. D'après Mattivi *et al.* [6], les variétés ayant comme principaux dérivés anthocyaniques la cyanidine-3-O-glucoside et la péonidine-3-O-glucoside, comme par exemple le Cardinal, devraient provenir de cépages blancs à l'origine.

En résumé, l'ensemble des résultats ci-dessus suggèrent que les cépages étudiés dans ce travail ont des profils de flavonols caractéristiques qui ne contiennent que de flavonols de type 3-O-glycosides de quercétol, kaempférol et isorhamnétol, ce qui est en accord avec des résultats antérieurs [6] ; [12]

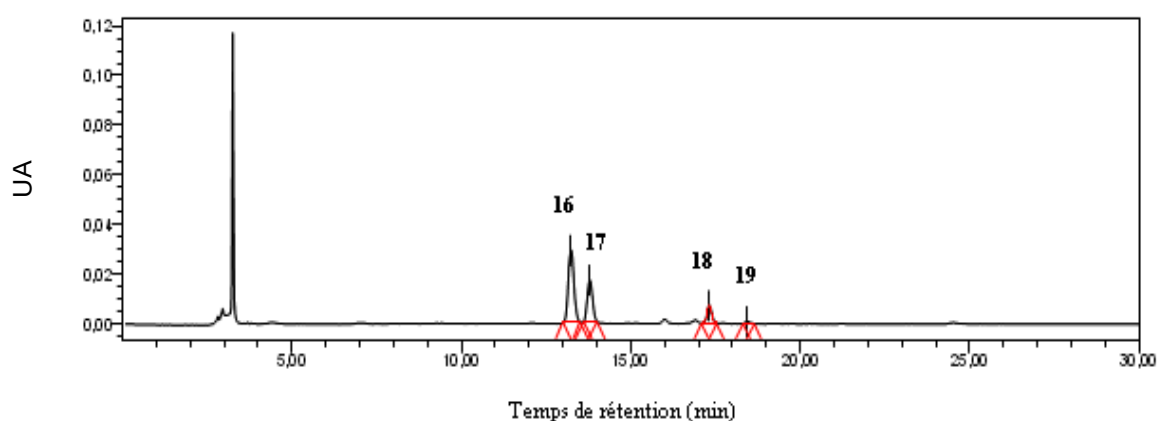
A)



B)



C)



**Figure 1.** Profil chromatographique des flavonols des extraits de pellicules : Cardinal (A), Victoria (B) et Muscat blanc (C) enregistré à 360 nm

\*Pour l'identification des composés voir se référer au tableau 5.

Les points d'interrogation correspondent à des pics qui apparaissent aux cours de l'analyse mais qui n'ont pas pu être identifiés.

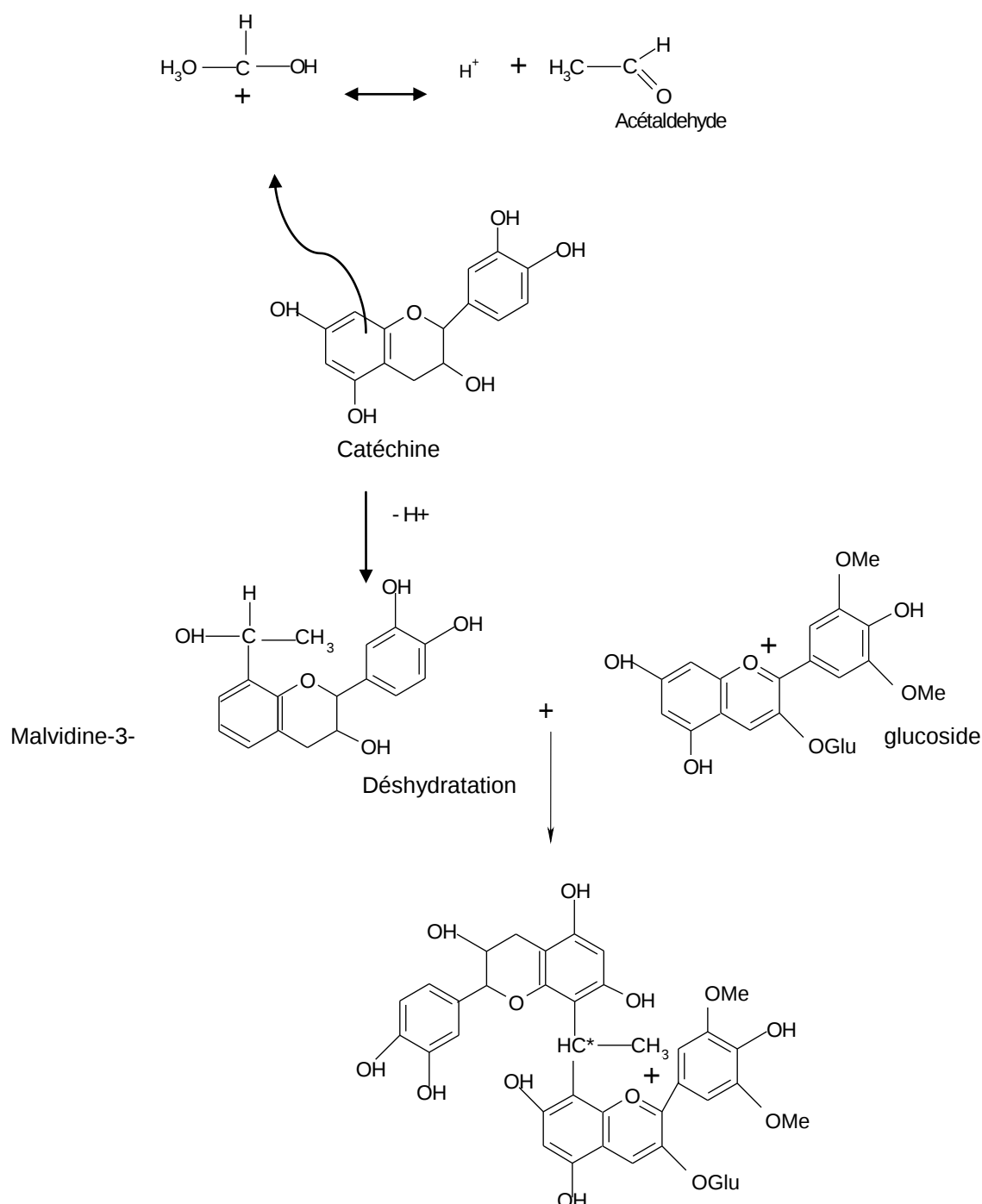
### III.2 Anthocynes

Les anthocyanes sont des pigments qui colorent la pellicule des variétés rouges et noires et sont absents chez les cépages blancs. Parmi les variétés étudiées, seul le Cardinal qui contient les anthocyanes avec une teneur de 12.15 mg/Kg de baies.

Dans une analyse par chromatographie (HPLC), Mattivi *et al.* [6] ont indiqué que la teneur en anthocyanes de 64 variétés italiennes de raisin rouge est comprise entre 25.58 et 6279.37 mg/kg du poids frais. Dans une autre étude, Rockenbach *et al.* [16] ont trouvé que les teneurs en anthocyanes de six variétés de raisin rouge provenant de l'état de Santa Catarina (Brésil) varient entre 289.46 et 934.67 mg/100 g du poids sec. Alors que Guerrero *et al.* [7], ont obtenu sur 5 variétés de raisin rouge cultivées en Andalousie, des teneurs qui fluctuent entre 906 et 2640 mg/kg du poids frais. Ces valeurs sont supérieures à celles de la présente étude.

Selon Adams [17], Mattivi *et al.* [6] et Conde *et al.* [18], le taux d'anthocyanes dépend non seulement des facteurs génétiques, mais aussi des facteurs agronomiques tels que la composition du sol, l'irrigation et les conditions climatiques de l'année de récolte. Les différences observées sont aussi probablement dues à des différences variétales, à l'origine géographique, au solvant et/ou aux

techniques d'extraction et de dosage. De plus, l'effet du séchage que les pellicules des baies de raisin ont subi peut également influencer la teneur en anthocyanes. D'après **Marquez et al. [19]**, le processus du séchage des fruits implique une situation de stress induisant des changements significatifs dans leur métabolisme de l'aérobie à l'anaérobie, ayant pour résultats l'activation de l'enzyme l'alcool déshydrogénase et d'autres enzymes qui peuvent mener à la formation des composés de condensation de l'anthocyane avec les favanols via le pont de méthylméthine (Fig. 2)



**Figure 2.** Formation de composés anthocyanine-méthylméthine-favanol par réaction entre la (+)-catéchine et de malvidine-3-O-glucoside (Marquez et al., 2013)

En outre, d'après Spayd et al. [13], la faible teneur en anthocyanes enregistrée dans cette étude semble être due également à une température élevée, par la dégradation ou l'inhibition de la synthèse, ou plus probablement les deux à la fois. Des températures élevées sont préjudiciables à

l'accumulation des anthocyanes dans les pellicules, mais un certain degré de chaleur est nécessaire pour la synthèse. La température critique de l'accumulation des anthocyanes dans les pellicules des baies de Merlot peut se situer entre 30 et 35 °C.

Enfin, d'après Downey *et al.* [20], la synthèse et la concentration de phénols dans les raisins dépendent du cultivar, la maturité des fruits, les pratiques de gestion du vignoble, les conditions climatiques ainsi que les caractéristiques du sol.

Les résultats d'analyse chromatographique des anthocyanes (Fig. 3 et 4) montrent que la Pn3glu est l'anthocyane majeure des cépages Cardinal [21] ; [11], ce qui indique que la couleur des baies du Cardinal peut être liée à la concentration relative en Pn3glc dans la pellicule.

Les anthocyanes non-acylées sont la principale classe des anthocyanes des raisins (>70%); le même résultat a été trouvé par Cook-Papini *et al.* [22] avec des pourcentages dépassant les 65% pour les trois variétés Albarossa, Barbera et Nebbiolo di Dronero de la région Piedmont (Italie) ; pour Castillo-Munoz *et al.* [11], les données sur la variété espagnole Garnacha tintorera et pour Hernández-Jiménez *et al.* [15], les données sur trois variétés espagnoles Monastrell, Syhra et Cabernet sauvignon et leurs hybrides, donnent des teneurs en anthocyanes non-acylées qui dépassent les 50%.

Pour les dérivés acylés (acétylés et coumaroylés), on a enregistré un pourcentage de 8.14% ; Mizuno *et al.* [23], ont rapporté pour les variétés Cabernet sauvignon, Red port et Pione, des anthocyanes totales qui ont été acylées respectivement à hauteur de 50%, 50% et 75%. L'acylation est considérée un des facteurs importants pour la coloration des pellicules de baies de raisin. D'après Río Segade *et al.* [24], les anthocyanes non acylés peuvent contribuer à la caractérisation variétale, tout comme les anthocyanes acylés.

Les dérivés coumaroylés sont les plus importants des anthocyanes acylés (7.02%). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les dérivés coumaroylés sont hydrolysés pour restaurer les formes non-acylés, bien au fait que l'activité de cinnamoyltransferase pourrait diminuer par rapport aux autres activités intervenant dans la biosynthèse d'anthocyanes.

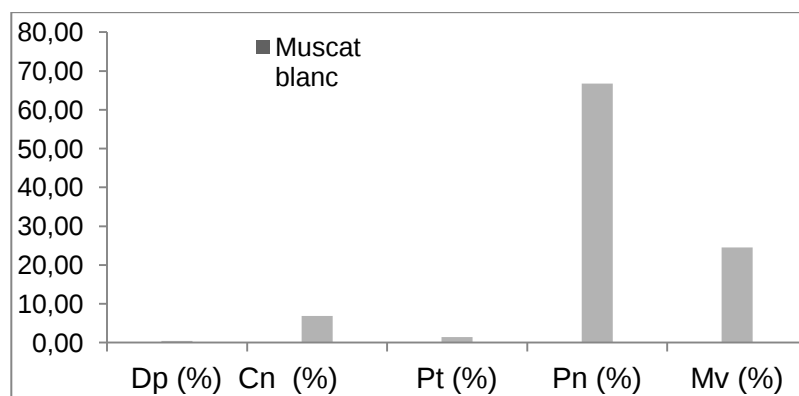
Dans la présente étude, un faible taux d'acétylation a été enregistré de 1.08%, ce qui est en accord avec les travaux de Cook-Papini *et al.* [22] qui ont rapporté des teneurs en anthocyanes acétylés ne dépassant pas 10% pour les trois variétés Albarossa, Barbera et Nebbiolo di Drone.

**Tableau 4.** Teneurs en différentes fractions d'anthocyanes détectées dans l'extrait de pellicules de Cardinal

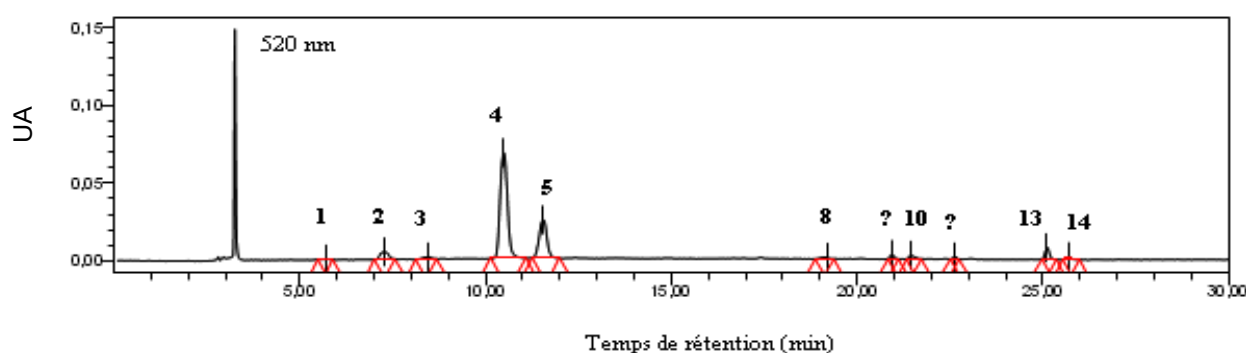
| Cépages         | ATL*<br>(mg/Kg de<br>baies) | Anth. Acét<br>(%) | Anth.<br>Coumar (%) | Anth.Dis/<br>Anth.Tris<br>(%)* | Anth. Coum-<br>acét(%) | Anth. non<br>acylées (%) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Muscat<br>blanc | 0,00±0.00                   | 0,00±0.000        | 0.00±0.000          | 0.00±0.000                     | 0.00±0.000             | 0.00±0.000               |
| Cardinal        | 12.15±0.2                   | 1.08±0.000        | 7.02±0.003          | 26.39±0.005                    | 8.14±0.002             | 91.86±0.002              |
| Victoria        | 0.00±0.00                   | 0.00±0.000        | 0.00±0.000          | 0.00±0.000                     | 0,00±0.000             | 0.00±0.000               |

Les deux variétés Muscat blanc et Victoria font partie des raisins blanc dépourvus d'anthocyanes

Les valeurs sont exprimées comme une moyenne ± DS (n=4). \* Exprimés en équivalent de Malvidine -3- glucoside. ATL : anthocyanes totales libres. Anth. Acet : anthocyanes acétylées Coumar. Anth : anthocyanes coumaroylées. Anth.Dis/Anth.Tris : anthocyanes di-substituées/anthocyanes tri-substituées. Coum-acet. Antho : anthocyanes acétylo-coumaroylées. Antho not acyl : anthocyanes non acylées.



**Figure 3.** Teneurs en différentes anthocyanes (%) des pellicules de différentes variétés de raisin analysées



**Figure 4.** Profil chromatographiques des anthocyanes pelliculaires identifiées dans le Cardinal enregistrés à 520 nm. Pour l'identification des composés voir se référer au tableau 5. Les points d'interrogation correspondent à des pics qui apparaissent aux cours de l'analyse mais qui n'ont pas pu être identifiés

**Tableau 5.** Temps de rétention des flavonols et anthocyanes identifiés dans les trois variétés étudiées

| Anthocyanes |                                                | Temps de rétention (min) |
|-------------|------------------------------------------------|--------------------------|
| 1           | Delphinidine-3-O-glucoside (Dp3glc)            | 5.845 ± 0.080            |
| 2           | Cyanidine-3-O-glucoside (Cn3glc)               | 7.485 ± 0.109            |
| 3           | Petunidine-3-O-glucoside (Pt3glc)              | 8.658 ± 0.112            |
| 4           | Paeonidine-3-O-glucoside (Pn3glc)              | 10.717 ± 0.128           |
| 5           | Malvidine-3-O-glucoside (Mv3glc)               | 11.758 ± 0.130           |
| 6           | Petunidine-3-acetylglucoside (Pt3Acglc)        | 16.829 ± 0.072           |
| 7           | Delphinidine -3-p-coumaroylglucoside           | 19.432 ± 0.196           |
| 8           | Peonidine-3-acetylglucoside (Pn3Acglc)         | 19.406 ± 0.101           |
| 9           | Malvidine-3-acetylglucoside (Mv3Acglc)         | 20.403 ± 0.157           |
| 10          | Cyanidine-3-p-coumaroylglucoside (Cn3Cmglc)    | 21.889 ± 0.188           |
| 11          | Petunidine -3- p-coumaroylglucoside (Pt3Cmglc) | 22.863 ± 0.141           |
| 12          | Malvidine aglycone (MvAgly)                    | 23.412 ± 0.145           |
| 13          | Peonidine-3-p-coumaroylglucoside (Pn3Cmglc)    | 25.501 ± 0.188           |
| 14          | Malvidine-3-p-coumaroylglucoside (Mv3Cmglc)    | 26.055 ± 0.185           |
| Flavonols   |                                                | Rétention time (min)     |
| 15          | Myricetol-3-O--glucoside                       | 10.236 ± 0.064           |
| 16          | Quercetol-3-O-glucuronide                      | 13.610 ± 0.180           |
| 17          | Quercetol -3-O-glucoside                       | 14.150 ± 0.171           |
| 18          | Kaemferol-3-O-glucoside                        | 17.726 ± 0.199           |
| 19          | Isorhamnetol -3-O-glucoside                    | 18.785 ± 0.157           |

Il est important de noter qu'il n'existe pas travaux scientifiques traitant les mêmes cépages étudiés dans ce travail. Il est nécessaire de noter également que d'une manière générale, il existe de grandes variations de valeurs en antioxydants quantifiée et identifiés dans les différents cépages mentionnés dans la littérature en raison des différentes méthodes de mesure utilisées, différents cépages et espèces étudiées, les facteurs caractérisant le millésime et les conditions climatiques.

#### IV. Conclusion

L'étude présentée ici a fourni des données précieuses en ce qui concerne la quantification et l'identification des anthocyanes et des flavonols de trois variétés de raisins de table largement cultivées dans la région d'El-Tarf (NE Algérien) et économiquement importantes. Les résultats montrent la richesse des pellicules de ces trois variétés de raisin en ces composés polyphénoliques connus pour leur activité antioxydante très importante. De ce fait, les raisins et particulièrement, les pellicules peuvent être utilisés comme source d'antioxydants naturels alternatifs aux antioxydants synthétiques utilisés dans l'industrie alimentaire pour prolonger la durée de vie des aliments ou comme ingrédient dans les compléments alimentaires.

#### V. References

- [1] Revilla, E. ; Ryan, J.M. Analysis of several phenolic compounds with potential antioxidant properties in grape extracts and wines by high-performance liquid chromatography–photodiode array detection without sample preparation. *Journal of Chromatography A* 881 (2000) 461–469.
- [2] Freedman, J.F.; Parker C.; Liqing, L.; Perlman, J.A.; Frei, B.; Ivanov, V.; Deak, L.R.; Iafra, M.Z.; Folts, J.D. Select flavonoids and whole juice from purple grapes inhibit platelet function and enhance nitric oxide release. *Circulation* 103 (2001) 2792-2798.
- [3] O'Byrne, D.J.; Devaraj, S.; Grundy, S.M.; Jialal, I. Comparison of the antioxidant effects of Concord grape juice flavonoids and  $\alpha$ -tocopherol on markers of oxidative stress in healthy adults. *American Journal of Clinical Nutrition* 76 (2002) 1367–74.
- [4] Cadot, Y. ; Caillé, S. ; Samson, A. ; Barbeau, G. ; Cheynier, V. Sensory representation of typicality of Cabernet franc wines related to phenolic composition: Impact of ripening stage and maceration time. *Analytica Chimica Acta* 732 (2012) 91–99.
- [5] Roggero, J.P. ; Archier, P.; Coen, S. Etude par CLHP des compositions phénolique et anthocyanique d'un moût de raisin en fermentation. *Sciences des Aliments* 12 (1992) 37-46.
- [6] Mattivi, F.; Guzzon, R.; Vrhovsek, U.; Stefanini, M.; Velasco, R. Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006) 7692 - 7702.
- [7] Guerrero, F.G.; Liazid, A.; Palma, M.; Puertas, B.; González-Barrio, R.; Gil-Izquierdo, A.; García-Barroso, C.; Cantos-Villar, E. Phenolic characterisation of red grapes autochthonous to Andalusia. *Food Chemistry* 112 (2009) 949–955.
- [8] Mélo, E.A.; Lima, V.L.A.G.; Maciel, M.I.S.; Caetano, A.C.S.; Leal, F.L.L. Polyphenol, ascorbic acid and total carotenoid contents in common fruits and vegetables. *Brazilian Journal of Food Technology* 9 (2006) 89-94.
- [9] Bogs, J.; Ebadi, A.; McDavid, D.; Robinson, S. P. Identification of the flavonoid hydroxylases from grapevine and their regulation during fruit development, *Plant Physiology* 140 (2006) 279–291.
- [10] Castillo-Munoz, N.; Gomez-Alonso, S.; Garcia-Romero, E.; Hermosin-Gutierrez, I. Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007) 992–1002.
- [11] Castillo-Munoz, N.; Fernandez-Gonzalez, M.; Gomez-Alonso, S.; Garcia-Romero, E.; Hermosin-Gutierrez, I. Red-color related phenolic composition of Garnacha tintorera (*Vitis vinifera* L.) grapes and red wines *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009) 7883–7891.
- [12] Castillo-Munoz, N.; Gomez-Alonso, S.; Garcia-Romero, E.; Hermosin-Gutierrez, I. Flavonol profiles of *Vitis vinifera* white grape cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis* 23 (2010) 699–705.
- [13] Spayd, S.E.; Tarara, J.M.; Mee, D.L.; Ferguson, J.C. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot Berries. *American Journal of Enology and Viticulture* 53 (2002) 171-182.
- [14] Tarrara, J.M.; Lee, J.; Spayd, S.E.; Scagel, C.F. Berry temperature and solar radiation alter acylation, proportion, and concentration of anthocyanin in Merlot grapes. *American Journal of Enology and Viticulture* 59 (2008) 235 – 247.

- [15] Hernández-Jiménez, A.; Gil-Muñoz, R.; Ruiz-García, Y.; López-Roca, J.M.; Martínez-Cutillas, A.; Gómez-Plaza, E. Evaluating the polyphenol profile in three segregating grape (*Vitis vinifera* L.) populations. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* (2013) 1-9.
- [16] Rockenbach, I.I.; Gonzaga, L.V.; Rizelio, V.M.; de Souza Schmidt Gonçalves, A.E.; Genovese, M.I.; Fett, R. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. *Food Research International* 44 (2011) 897–901.
- [17] Adams, D.O. Phenolics and ripening in grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture* 57 (2006) 249-256.
- [18] Conde, C. ; Silva, P. ; Fontes, N. ; Pires, D.A.C. ; Tavares , R.M. ; Sousa, M.J. ; Agasse, A. ; Delrot, S. ; Gerós, H. Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food* 1 (2007) 1-22.
- [19] Marquez, A.; Dueñas, M. ; Serratos, M.P. ; Merida, J. Identification by HPLC-MS of Anthocyanin Derivatives in raisins. *Journal of Chemistry* 2013 (2013) 1-8.
- [20] Downey, M.; Dokoozlian, N.K.; Krstic, M.P. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoids composition of grapes and wine: a review of recent research. *American Journal of Enology and Viticulture* 57 (2006) 257-268.
- [21] Brar, H.S.; Singh, Z.; Swinny, E. Dynamics of anthocyanin and flavonol profiles in the 'Crimson Seedless' grape berry skin during development and ripening. *Scientia Horticulturae* 117 (2008) 349-356.
- [22] Cook-Papini, P.; Mazza, G.; Gatti, M.; Bavaresco, L. Anthocyanin and aroma profiling of the 'Albarossa' grapevine crossbreed (*Vitis vinifera* L.) and its parent varieties 'Barbera' and 'Nebbiolo di Dronero'. *Vitis* 49 (2010) 121–127.  
Mizuno, H.; Hirano, K.; Okamoto, G. Effect of anthocyanin composition in grape skin on anthocyanic vacuolar inclusion development and skin coloration. *Vitis*. 45 (2006) 173-177.
- [23] Río Segade, S.; Orriols, I.; Gerbi, V.; Rolle, L. Phenolic characterization of thirteen red, grape cultivars from galicia by anthocyanin profile and flavanol composition. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 43 (2009) 189-198.

**Please cite this Article as:**

Farida Benmezziane, Yves Cadot, Mahmoud Soltane, Lynda Djermoune-Arkoub, Identification quantitative et qualitative des flavonoïdes de trois variétés de raisin de table cultivés sous un climat méditerranéen par HPLC-DAD, **Algerian J. Nat. Products**, 4:2 (2016) 261-270.

www.univ-bejaia.dz/ajnp

Online ISSN: 2353-0391

Editor in chief: Prof. Kamel BELHAMEL

| Access this article online                                                    |                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Website: <a href="http://www.univ-bejaia.dz/ajnp">www.univ-bejaia.dz/ajnp</a> | Quick Response Code                                                                 |
| DOI:10.1025/ajnp.2016.4.2.261                                                 |  |