ÉVALUATION DE LA STABILITÉ DE LA COULEUR DES ŒNOCYANINES

EVALUATION OF THE COLOUR STABILITY OF ENOCYANINES

Carla DA PORTO[1], R. ZIRONI, E. CELOTTI et Agnese BERTOLO

Département des Sciences des Aliments, Université de Udine,
via Marangoni 97, 33100 Udine (Italie)

Résumé : On étudie la stabilité de la couleur de différentes œnocyanines, provenant de marcs de raisin frais et concentrés sous vide, par ultrafiltration et par osmose inverse, en fonction de la durée et de la température de stockage ainsi que du pH des préparations. Les produits obtenus sous vide présentent une couleur moins intense mais plus stable à des pH plus élevés que ceux concentrés à l'aide de membranes ; la dégradation de la couleur en fonction du temps et de la température semble indépendante de la méthode de concentration. La stabilité de la couleur peut être appréciée, à l'aide de certains paramètres colorimétriques, facile et rapide à déterminer.

Abstract : Probably the oldest natural food colorant was « enocyanin ». It is produced from grape skins as a by-product of the wine industry in a number of countries, particularly Italy. The recovery of pigments from grape by-products has received considerable attention. Since wine grape skins are waste disposal problem, obviously the source material is available at very low cost. The pigments in the *Vitis vinifera* group are 3-monoglucosides of cyanidin, peonidin, malvidin, petunidin, plus the same compounds acylated with acetic, coumaric or caffeic acid. The hybrids may also contain the 3-5-diglucosides of the same aglycones and acylated compounds. Colorants from grapes may be expected to contain a number of other flavonoids, tannin, organic acids, etc. The anthocyanins show greatest stability under acidic conditions, but are generally unstable and degrade easily according to various reaction mechanisms. The degradation is influenced by oxygen, ascorbic acid, light, pH and temperature. Processing conditions used for the extraction and purification of pigments from wine grape skins can influence color stability. The present work was undertaken to study how pH (pH 2, 3, 4, 5), time (15 days, 30 days, 60 days, 90 days) and temperature (4 °C, 24 °C, 36°C) influence the color stability of enocyanins concentrated by ultrafiltration, inverse osmosis and under vacuum. The color of the different samples has been measured both by spectrophotometry and by Hunter L*, a*, b* values. The spectrophotometric (A_{420} ; A_{520} ; T ; I) and colorimetric (L*, a*, b*) data resulted correlated significantly. Therefore colorimetric parameters which can be obtained by using a simple, rapid and easy method were used in order to study the color changes of the different enocyanins in the storage conditions. The obtained results have shown that the concentration techniques by ultrafiltration and inverse osmosis produced enocyanins characterized by a distinct red color, which was intense, but unstable in relation to pH variation. On the contrary, the enocyanins concentrated under vacuum resulted characterized by a poor red color, which was stable in relation to pH changes. In our experimental conditions, the results obtained showed that the degradation of the red color, in relation to time and temperature, proved to be independent of the concentration technique used. A ready visualization of the chromatic evolution of the different enocyanins, with reference to the stability parameters studied, was obtained using the color diagrams.

Mots clés : œnocyanines, couleur, techniques de concentration, stabilité

Key words : enocyanins, color, concentration techniques, stability

INTRODUCTION

Les anthocyanes font partie des additifs alimentaires comme colorants rouges. Dans le cadre de la règlementation communautaire, ils sont désignés sous le sigle E163 (JOURNAL OFFICIEL de la CEE, 1962). Leur utilisation dans les aliments et les boissons est actuellement limitée. En effet, elles sont sensibles à l'anhydride sulfureux et leur pouvoir colorant est faible à des pH supérieurs à 3,5 (TIMBERLAKE, 1980). Cependant, du fait que ce sont des colorants naturels, considérés comme sans danger pour l'homme, leur emploi a tendance à s'accroître tant dans les industries alimentaires, que pharmaceutiques et cosmétiques. BAKKER et TIMBERLAKE (1997) ont récemment isolé et identifié, dans quelques vins rouges, quatre nouvelles anthocyanes, résistantes à l'anhydride sulfureux et à des pH voisins de la neutralité. Les anthocyanes peuvent être extraites des differents fruits et baies (JOURNAL OFFICIEL de la CEE, 1962). Le raisin représente, du moins en Europe, la matière première la plus utilisée. L'œnocyanine commerciale est défini par

1 : correspondance : foodsci @dsa.uniud.it

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°3, 153-161
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

la loi italienne (Journal Officiel de la Republique Italienne, 23 mai 1965, n° 73) comme : « le complexe des matières colorantes extraites de la peau de raisin noir de *Vitis vinifera* avec une solution hydrosulfureuse et successivement concentrée sous vide, ou bien solidifiée au moyen de traitements physiques » ; ce même texte fixe les teneurs en impuretés minérales et organiques. POMPEI *et al.* (1983a ; 1984b) et CASIRAGHI *et al.* (1984a ; 1984b) ont étudié l'influence de certains paramètres (pH, anhydride sulfureux, etc.) sur l'extraction et la conservation de l'œnocyanine. PALLOTTA (1969) rapporte que tous les raisins ne conviennent pas pour obtenir de l'œnocyanine. En effet, certains hybrides producteurs directs (ex. Fogarina), tout en étant riches en substances colorantes, donnent une œnocyanine dont le pouvoir colorant est très faible (peu soluble, couleur bleuâtre, précipitation lors de la dilution avec de l'eau). En Italie, parmi les raisins les plus appropriés pour l'extraction d'œnocyanines, il faut citer la « Ancellotta », le « Raboso du Piave », les « Colorini » et quelques « Lambrusco » de l'Emilie. La production d'œnocyanine représente un très bon exemple de la fabrication d'un produit ayant une valeur élevée à partir du marc de raisin, sous-produit de l'industrie vinicole, sans grand intérêt. L'œnocyanine est constituée d'anthocyanes, d'acide tartrique, de tanins, de sucres, de matières minérales, etc., en proportions variables selons les modalités de fabrication (SILENZI et PASCUCCI, 1980). Différents processus d'extraction et de purification des pigments provenant des pellicules de raisin ont été étudiés afin d'obtenir des œnocyanines riches en anthocyanes, mais pauvres en substances indésirables, pouvant entraîner une instabilité du produit fini (MINIATI, 1978 ; FRANCIS, 1989 ; MAZZA et MINIATI, 1993). La stabilité des anthocyanes est influencée par différents facteurs tels que le pH, la température, la lumière, l'oxygène, la présence de sucres et de leurs produits de dégradation, de métaux, d'acide ascorbique, d'anhydride sulfureux et de co-pigments (MARKAKIS, 1982). De nombreuses études sur la stabilité des anthocyanes, particulièrement sur l'effet des traitements thermiques lors de la stabilisation des boissons, ont été effectuées en solutions modèles (CALVI et FRANCIS, 1978 ; BASSA et FRANCIS, 1987 ; TEH et FRANCIS, 1988 ; MACCARONE *et al.*, 1990 ; MINIATI *et al.*, 1992) et sur des jus de fruits, particulièrement riches en composants de ce type (MACCARONE *et al.*, 1985 ; MACCARONE *et al.*, 1987 ; SKREDE, 1985 ; SKREDE *et al.*, 1992).

Le but du présent travail est de comparer la stabilité d'œnocyanines provenant de marcs frais de raisin, élaborées selon différentes techniques de concentration (sous vide, ultrafiltration, osmose inverse) et soumises à différentes conditions de conservation (durée, température, pH).

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

L'extraction des œnocyanines, conduite à partir de marcs frais a comporté les opérations suivantes : a) macération des marcs dans une solution aqueuse d'anhydride sulfureux à 0,1 - 0,2 p. 100 ; b) séparation de la phase liquide ; c) stabulation pour permettre la sédimentation des substances insolubles ; d) récupération de la phase liquide. Celle-ci a ensuite était soumise à différentes modalités de concentration qui ont conduit à des échantillons différents. Les échantillons A et B ont été obtenus par concentration sous vide à une temperature de 40-45 °C ; cette technique est celle actuellement la plus répandue pour la fabrication des produits commerciaux. Pour cette raison, dans la suite de ce travail, les œnocyanines seront appelées « commerciales ». Les échantillons C, D, E et F ont été concentrés à l'aide de membranes, soit d'ultrafiltration, soit d'osmose inverse. Elles sont, par la suite, dénommées œnocyanines technologiques. Les modalités de ces opérations sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I
Modalités de concentration par utilisation de membranes

Table I - Membrane concentration techniques used

Echantillons	Technologie de concentration	Membrane	Température (°C)	Temps (heures)	Pression (bar)
C	Ultrafiltration	Polyéthersulfone (MWCO 4000)	17	2	30
D	Osmose inverse	Polyamides (caractéristique de rétention 70 % $CaCl_2$)	20	11	40
E	Osmose inverse	Polyamides (caractéristique de rétention 70 % $CaCl_2$)	20	2	40
F	Osmose inverse	Polyamides (caractéristique de rétention 99 % NaCl)	20	4	50

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

II - MÉTHODES ANALYTIQUES

Pour étudier la stabilité de la couleur, chaque échantillon d'œnocyanine a été ensuite subdivisé en quatre parties aliquotes amenées respectivement à pH : 2,0 ; 3,0 ; 4,0 et 5,0 par addition d'HCl ou de NaOH à 20 p. cent (CASIRAGHI *et al.*, 1984b). Chaque lot a été distribué dans des flacons à fermeture hermétique et conservé à l'abri de la lumière aux températures de 4, 24 et 36°C pendant 15, 30, 60 et 90 jours.

Sur les échantillons d'œnocyanine, nous avons déterminé le pH, l'anhydride sulfureux total, l'extrait sec total, les cendres et l'acidité totale selon les méthodes officielles (JOURNAL OFFICIEL CEE, 1990), les sucres réducteurs (ZIRONI *et al.*, 1989), les polyphénols totaux (SINGLETON et ROSSI, 1965), anthocyanes totales (MARGHERI et FALCIERI, 1972), anthocyanes fractionnées (BOURZEIX *et al.*, 1978 ; BOURZEIX *et al.*, 1982), pouvoir colorant ($PC=(A_{420}+A_{520})$ x facteur de dilution) (SUDRAUD, 1958 ; FERENCZI *et al.*, 1983).

La détermination de la stabilité de la couleur a été effectuée sur les échantillons dilués avec des solutions tampons aux valeurs respectives de pH et additionnés de quelques gouttes d'éthanal pour éliminer l'effet de l'anhydride sulfureux (POMPEI *et al.*, 1983), puis soumis aux analyses suivantes :

- Teinte (T) (A_{420}/A_{520}) et intensité colorante (I) ($A_{420}+A_{520}+A_{620}$) (OIV, 1978) : les déterminations de l'absorbance à 420 nm, 520 nm et 620 nm ont été effectuées par spectrophotométrie (Uvikon 860, Kontron Instrument).

- Mesure de la couleur : on a utilisé un Colorimètre (Chromameter-2 Reflectance, Minolta, Japon) doté d'une tête de mesure CR200. On a utilisé les conditions standards de la Commission Internationale d'Eclairage (C.I.E.) avec éclairant C (6774°K) (DURAN, 1978 ; POLESELLO, 1984). L'instrument a été étalonné sur un carreau blanc standard avant chaque mesure (L*= 95,3, a*=-1,0, b*=0,8). La couleur est exprimée en L*(luminosité), a* (point de vert-rouge) et b* (point de blue-jaune) (CLYDESDALE, 1978 ; SKREDE, 1985 ; RIVA, 1984). Avant de mesurer la couleur sur les échantillons d'œnocyanine soumis aux différentes conditions de conservation, on a établi la trajectoire de couleur pour identifier l'épaisseur minimale d'échantillon correspondant à la réponse maximale en terme de couleur (FRANCIS, 1972). Avant toute mesure, on a vérifié que les échantillons étaient parfaitement limpides et sans bulles d'air ; on s'est également assuré que la tête de mesure du colorimètre était positionnée parfaitement en contact avec la surface devant être examinée, au moyen d'un espaceur. Les valeurs obtenues correspondent à la moyenne de trois déterminations.

- Analyse statistique des données : on a utilisé le programme SPSS/W, Version 6.0 de la SPSS Inc., 1989. Ont été appliquées l'analyse de variance (ANOVA) et l'analyse de corrélation linéaire simple entre les variables. Parmi les techniques descriptives, on a appliqué l'analyse discriminante linéaire.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le tableau II sont rassemblées les caractéristiques analytiques des œnocyanines. Les valeurs basses

TABLEAU II
Composition des œnocyanines obtenues avec différentes techniques de concentration.

Table II - Composition of the enocyanins obtained using different concentration techniques.

Mode de concentration	Sous-vide		Ultrafiltration	Osmose inverse		
Échantillons	A	B	C	D	E	F
pH	2,18	2,27	2,73	2,44	2,81	2,98
anthocyanes totales (g/l)	0,56	1,36	13,67	4,62	10,32	6,27
anthocyanes monomères (%)	12,67	17,54	70,70	78,65	83,29	75,17
polymères rouges (%)	32,04	45,76	25,43	15,95	13,02	19,21
polymères jaune-brun (%)	55,28	36,69	3,85	5,38	3,68	5,06
polyphénols totaux (g/l)	40,19	50,22	54,06	35,67	36,26	41,71
pouvoir colorant	1,7	1,8	4,3	1,4	1,7	2,5
sucres (g/l)	29	29	27	23,9	33	32
anhydride sulfureux (mg/l)	140	110	1290	710	1300	1300
acidité totale (meq/l)	809,39	937,63	627,17	658,76	477,88	715,55
extrait sec total (g/l)	321	460	155	335	119	155
cendres (g/l)	41,2	47,6	16,4	11,6	15,2	20,8

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

de pH (2,18 - 2,98) relevées pour toutes les préparations sont à attribuer à l'effet de l'anhydride sulfureux ajouté pendant l'extraction.

Dans les échantillons d'œnocyanines commerciales A et B, le contenu d'anthocyanes totales s'est révélé nettement inférieur (0,56-1,36) par rapport à celui (4,62-13,67) des œnocyanines obtenues par concentration à l'aide de membranes (C, D, E, F). Le fractionnement des anthocyanes en monomères, polymères rouges et polymères jaune-brun met en évidence le fait que les œnocyanines commerciales présentent par rapport aux autres produits un patrimoine polyphénolique différent, caractérisé par un pourcentage élevé de polymères jaune-bruns (37-55 p. cent) et un faible pourcentage d'anthocyanes monomères (12-17 p. cent). Cette différence est probablement due au traitement thermique dans la phase de concentration sous vide qui peut probablement être à l'origine de la formation de composés bruns.

La concentration à pression réduite entraîne un désulfitage, tel qu'on peut le remarquer en confrontant les valeurs de SO_2 des œnocyanines commerciales (110-140 mg/L) avec celles technologiques (710-1300 mg/L). La méthode de détermination du pouvoir colorant utilisée par les fabricants d'œnocyanine est très discutable. En effet, les œnocyanines commerciales malgré leur faible concentration d'anthocyanes totales présentent des valeurs de pouvoir colorant (1,7 et 1,8 respectivement pour les échantillons A et B) quasiment analogues à celles des œnocyanines beaucoup plus riches en anthocyanes (D et E).

En ce qui concerne les données relatives à l'acidité totale, à l'extrait sec total et aux cendres, les œnocyanines technologiques présentent des valeurs plus basses par rapport aux œnocyanines commerciales. Cela montre que l'ultrafiltration et l'osmose inverse permettent d'obtenir une certaine purification du produit.

Sur la base des résultats obtenus par la détermination de la trajectoire de couleur, un volume d'échantillon équivalent à 6 mL (qui correspond à un épaisseur de 0,477 cm dans la cellule de mesure) a été employé dans l'étude colorimétrique de la stabilité de la couleur des œnocyanines.

Sur les échantillons relatifs au temps zéro (0 jours), ont été effectuées des déterminations spectrophotométriques (A_{420} ; A_{520} ; T ; I) et colorimétriques (L*, a* et b*) ; les données ont été soumis ensuite à une analyse discriminante linéaire. Les coefficients de discrimination des deux premières fonctions sont rapportés dans la tableau III ; ils mettent en évidence que pour la

TABLEAU III
Coefficients des fonctions discriminantes

Table III - Coefficients of the discriminant functions

Fonctions	1	2
Variance (%)	67,58	26,80
Variables		
a*	1,91	-1,87
b*	1,62	3,53
A_{420}	-2,75	-1,91
A^{520}	0,14	-6,93
I	0,01	7,65
L*	1,06	1,51
T	0,56	-1,55

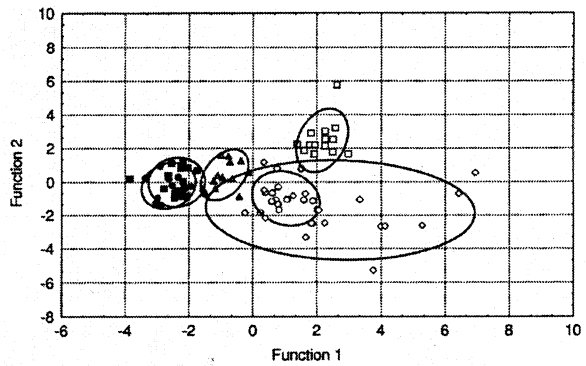


Fig. 1 - Représentation graphique des résultats de l'analyse discriminante linéaire.

Fig. 1 - Graphical representation of the results of the discriminant linear analysis.

première fonction les variables A_{420} , a*, b* et L* se sont révélées très discriminantes et dans la seconde A_{520} , b*et I.

La figure 1 montre la distribution des fonctions discriminantes relatives aux œnocyanines considérées. Il est intéressant d'observer que les échantillons obtenus par osmose inverse (D, E et F) sont nettement différenciables des autres. Le tableau IV montre que les variables spectrophotométriques (A_{420}, A_{520},T, I) et colorimétriques (L*, a*, e, b*) sont toutes correlées significativement. C'est pourquoi l'élaboration statistique qui s'en suit n'a été appliquée qu'aux paramètres a* et b* que l'on obtient à partir d'une analyse rapide, simple et non destructive de l'échantillon pouvant être facilement interprétée par rapport à d'autres modalités de mesure de la couleur. La luminosité (L*) n'a pas été utilisée, n'étant pas un parametre présentant un intérêt dans l'évaluation de la couleur de l'œnocyanine.

Le tableau V montre que pour ce qui est du paramètre a* seule l'œnocyanine C, obtenue par concentration à l'aide d'ultrafiltration, s'est révélée

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU IV
Coefficients de corrélation entre les caractéristiques physicochimiques des œnocyanines.

Table IV - Correlation coefficients among physicochemical characteristics of enocyanins.

Corrélations		1	2	3	4	5	6	7
1	a*							
2	b*	-0,02						
3	L*	-0,77*	-0,10*					
4	I	0,55*	0,45*	-0,78*				
5	T	-0,52*	0,60*	0,23*	0,08			
6	A_{420}	0,16*	0,72*	-0,50*	0,85*	0,50*		
7	A_{520}	0,82*	0,24*	-0,80*	0,86*	- 0,32*	0,51*	
8	A_{620}	0,23*	-0,07*	-0,62*	0,71*	0,05*	0,54*	0,47*

*coefficients significatifs pour p = 0,05

significativement différente par rapport aux autres. Le fait que les échantillons D et E soient significativement différents par rapport à l'échantillon F dépend surtout des caractéristiques de rétention de la membrane et près peu des autres paramètres (température, pression et durée). Les œnocyanines commerciales A et B se sont révélées significativement différentes en ce qui concerne le paramètre a*. Ce résultat met en évidence que, probablement pendant la phase de concentration sous vide, le chauffage n'est pas régulier, entraînant une hétérogénéité du produit fini. La valeur élevée du paramétre b* dans les œnocyanines commerciales (tableau V), peut être dû au traitement thermique, qui est favorable aux réactions de condensation et/ou de polymérisation des polyphénols, ou aux réactions entre produits de dégradation des sucres et les anthocyanes, avec par conséquent la production de polymères bruns (HODGE, 1953 ; DEBICKI-POSPISIL *et al.*, 1983).

La figure 2 montre que seules les œnocyanines commerciales A et B se sont révélées stables lorsque le pH varie en ce qui concerne le paramètre a*. C'est probablement la teneur élevée en polyphénols condensés qui est favorable à une plus grande stabilité de la couleur rouge aux variations de pH (SOMERS, 1971; RIBÉREAU GAYON *et al.*, 1980 ; JACKMAN *et al.*, 1987; MACCARONE et PASSERINI, 1990).

Comme on peut le constater sur la figure 3, l'échantillon C, concentré par ultrafiltration, est la seule œnocyanine présentant des différences significatives de b* lorsque le pH varie. Ce comportement pourrait être mis en relation avec les précipitations des complexes tanins-protéines dont la formation serait favorisée par l'accroissement de la charge positive des protéines, lorsque le pH diminue, et par la sélection, opérée par la membrane de filtration, vis-à-vis des composés phénoliques ayant des dimensions moléculaires favorisant la formation de complexes avec les protéines.

TABLEAU V
Analyse de variance et T-test appliqués aux divers échantillons d'œnocyanine.

Les moyennes marquées en lettres minuscules sont significativement différentes pour p = 0,05 et en lettres majuscules pour p = 0,01.

Table V - Variance analysis and T-test applied to different enocyanin samples.

Averages marked by different lower-case letters are significantly different for p = 0.05 and by upper-case letters for p = 0.01.

Echantillons technologiques (ANOVA)	moyennes a*	moyennes b*
D	18,11 a	6,08 a
E	22,05 a	6,84 ab
C	34,22 c	10,43 b
F	28,50 b	8,83 ab
Echantillons commerciaux (T-test)		
A	14,66 A	19,25 A
B	25,14 B	21,71 A

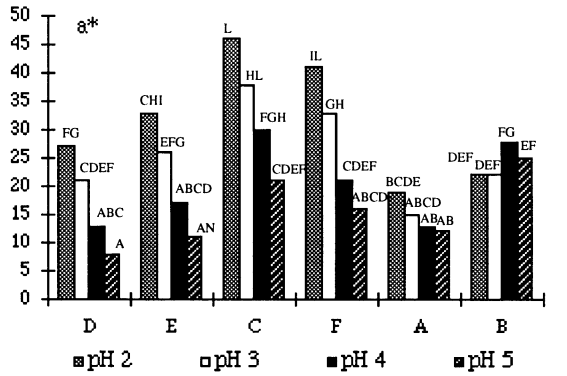


Fig. 2 - Analyse de variance à deux facteurs avec interaction (échantillon*pH) pour le paramètre a* (point de vert-rouge).

Les moyennes marquées de lettres différentes sont significativement différentes pour p = 0,01

Fig. 2 - Variance analysis (sample*pH) for parameter a* (green-red point).

Averages marked by different letters are significantly different for p = 0.01.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

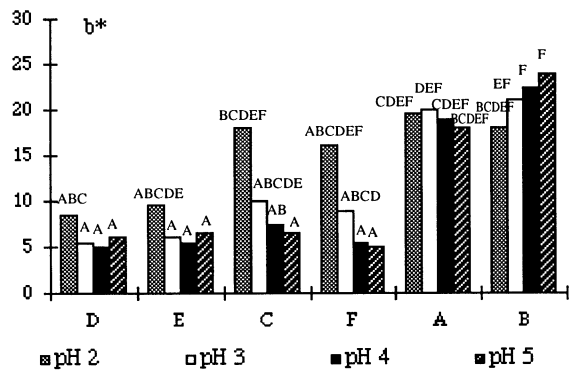


Fig. 3 - Analyse de variance à deux facteurs avec interaction (échantillon* pH) pour le paramètre b*(point de bleu-jaune).

Les moyennes marquées de lettres différentes sont significativement différentes pour p = 0,01.

Fig. 3 - Variance analysis (sample*pH) for parameter b* (blue-yellow point).

Averages marked by different letters are significantly different for p = 0,01.

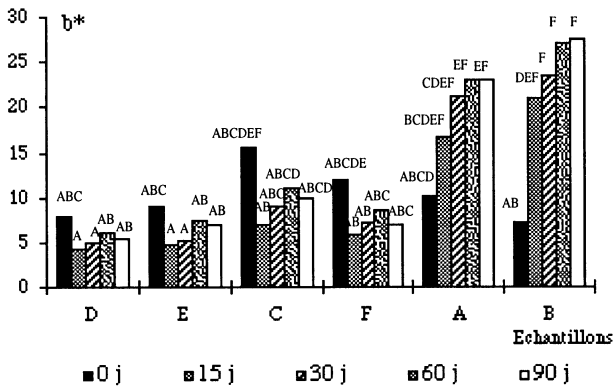


Fig. 4 - Analyses de variance à deux facteurs avec interaction (échantillon* temps) pour le paramètre b* (point de bleu-jaune).

Les moyennes marquées de lettres différentes sont significativement différentes pour p = 0,01.

Fig. 4. Variance analysis (sample*time) for parameter b* (blue-yellow point).

Averages marked by different letters are significantly different for p = 0.01.

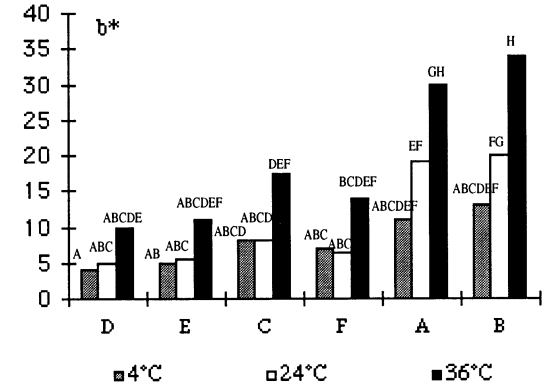


Fig. 5 - Analyse de variance à deux facteurs avec interaction (échantillon* température) pour le paramètre b*(point de bleu-jaune).

Les moyennes marquées de lettres différentes sont significativement différentes pour p = 0,01.

Fig. 5 - Variance analysis (sample*temperature) for parameter b* (blue-yellow point).

Averages marked by different letters are significantly different for p = 0,01.

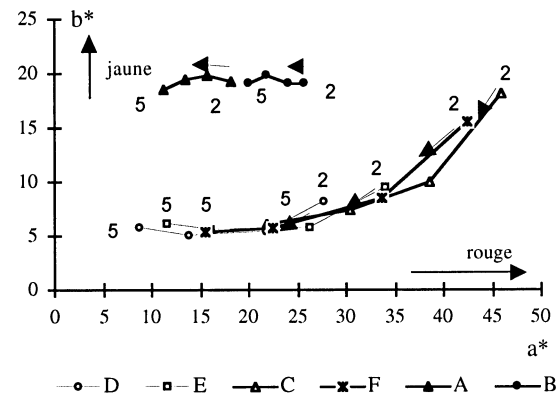


Fig. 6 - Variation de la couleur (a*; b*) dans les différents échantillons d'œnocyanine.

La flèche montre la direction des valeurs de a* et b* en fonction du pH (pH 2, 3, 4, 5).

Fig. 6 - Change in colour (a*, b*) in enocyanin samples.

The arrows give the direction of movement of a* and b* values vs pH (pH 2 , 3, 4, 5).

TABLEAU VI
Résultats de l'effet d'interaction entre les facteurs.

Table VI - Variance analysis applied to interaction among factors.

Interactions (a*)	F	*p*	Degrés de liberté	Variance $\Sigma(x_i-x_m)^2/n-1$	Déviance $\Sigma(x_i-x_m)^2$
échantillon/pH	12,21	0,000	15	541,97	8129,51
échantillon/temps	1,17	0,272	20	108,01	2160,26
échantillon/température	0,80	0,681	15	70,33	1054,95
Interactions (b*)					
échantillon/pH	2,12	0,008	15	166,19	2492,90
échantillon/temps	4,23	0,000	20	303,45	6069,08
échantillon/température	2,81	0,000	15	166,14	2492,15

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

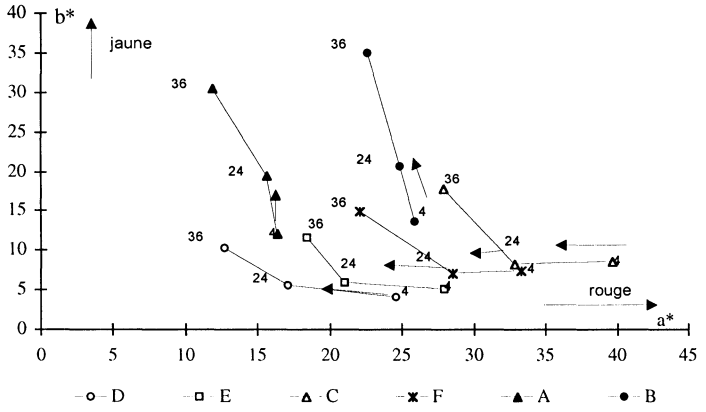


Fig. 7 - Variation de la couleur (a*; b*) dans les différents échantillons d'œnocyanine.
La flèche montre la direction des valeurs de a* et b* en fonction de la température (4 °C, 24 °C, 36 °C).

Fig. 7 - Change in colour (a*, b*) in enocyanin samples.
The arrows give the direction of movement of a* and b* values vs temperature (4 °C, 24 °C, 36 °C).

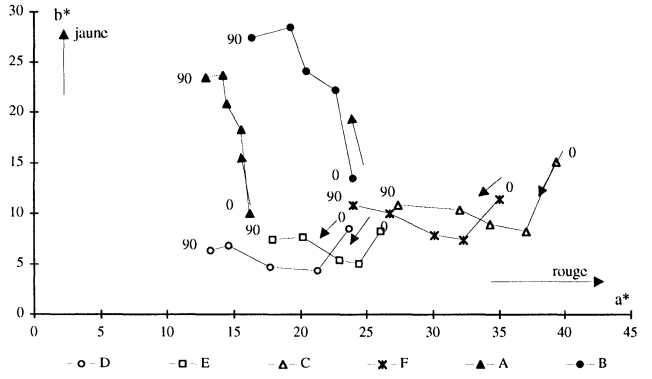


Fig. 8 -Variation de la couleur (a*; b*) dans les différents échantillons d'œnocyanine.
La flèche montre la direction des valeurs de a* et b* en fonction de la durée de conservation (0, 15, 30, 60 et 90 jours).

Fig. 8 - Change in colour (a*, b*) in enocyanin samples.
The arrows give the direction of movement of a* and b* values vs time (0, 15, 30, 60 et 90 days).

L'absence d'interaction significative échantillon*temps et échantillon*température pour le paramètre a*, (tableau VI), montre qu'au cours des essais effectués et dans les conditions de travail adoptées, la technologie de concentration utilisée pour la production d'œnocyanine n'a aucune incidence sur la dégradation de la couleur « rouge ». Si cela devait être confirmé par des recherches ultérieures, la quantité de couleur « rouge » initiale de l'œnocyanine, qui s'avère être dépendante de la matière première, revêtirait une grande importance pour maintenir acceptables les pertes inévitables de couleur auxquelles le produit est sujet.

L'augmentation de la durée de conservation et de la température affecte seulement les échantillons A et B qui présentent une augmentation significative de b* (figures 4 et 5) ; ceci confirme encore une certaine réactivité des substances phénoliques.

Dans le but de visualiser l'évolution chromatique des différentes œnocyanines vis-à-vis des paramètres de stabilité étudiés, on a utilisé les diagrammes de couleur.

La figure 6 visualise très bien l'évolution de la couleur des différentes œnocyanines, que ce soit le vert-rouge (paramètre a*) ou le bleu-jaune (paramètre b*), à la suite de l'augmentation du pH. Les œnocyanines technologiques sont caractérisées par une coloration rouge carrément plus vive et intense que les commerciales qui, dans le diagramme de couleur, sont positionnées dans la zone du jaune. Lorsque le pH augmente, par rapport aux œnocyanines commerciales, les œnocyanines technologiques subissent une dégradation plus importante de la couleur « rouge », ce fait est en rapport avec leur richesse en anthocyanes monomères qui sont sensibles aux variations de pH (MARKAKIS, 1974 ; RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 1980 ; JACKMAN *et al.*, 1987 ; MAZZA et BROUILLARD 1987 ; FRANCIS, 1989 ; MACCARONE et PASSERINI, 1990 ; FRANCIS, 1992). En fonction du temps et de la température (figures 7 et 8), les œnocyanines commerciales présentent une faible dégradation de la coloration « rouge » et une augmentation importante de la coloration « jaune ». Par contre, les œnocyanines technologiques se développent de façon opposée, en relevant des différences de quantité de « rouge » et des variations de « jaune » appréciables notamment en rapport à l'augmentation de la température de 24 à 36°C.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus mettent en évidence que la technologie de concentration utilisée dans la production de l'œnocyanine détermine une stabilité différente de la couleur. Les œnocyanines « technologiques », concentrées par osmose inverse et par ultrafiltration, différemment des œnocyanines « commerciales », garantissent de très bons résultats sur la qualité de la couleur. Par contre, l'instabilité aux variations de pH limite leur utilisation comme additifs alimentaires. Le fait que la dégradation de la couleur « rouge », dans les essais effectués et dans les conditions de travail adoptées, se soit révélée indépendante de la technologie de concentration utilisée démontre l'importance de la matière première pour limiter les pertes de couleur provoquées par des phénomènes de dégradation.

Enfin, le colorimètre s'est révélé particulièrement utile comme instrument pour l'évaluation de la stabi-

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°3, 153-161
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

lité de la couleur des différentes œnocyanines, puisque son utilisation est simple, rapide et fiable. A cet égard, l'introduction de cet instrument, pour le contrôle on-line de la couleur de l'œnocyanine, serait très utile, car il pourrait fournir des indications immédiates et permettre, au besoin, de modifier en temps utile, les conditions de fabrication.

Remerciements : Nous remercions la société Enologica Vason (Vérone, Italie) pour sa collaboration en matière de préparation des échantillons.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BASSA I.A. et FRANCIS F.J., 1987. Stability of anthocyanins from sweet potatoes in a model beverage. *J. Food Sci.*, **52**, 1753-1754.

BAKKER J. et TIMBERLAKE C.F., 1977. Isolation, identification, and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 35-43.

BOURZEIX M., HEREDIA N., ESTRELLA M.I., PUECH J.L. et FARTSOV K., 1978. Estimation quantitative de la matière colorante rouge des moûts, des moûts concentrés et des vins. Méthode pratique de mesure du taux de polymères rouges et bruns. Exemple d'utilisations de cette mesure. *Assemblée Générale Groupe Polyphénols*, Nancy, 131-142

BOURZEIX M., HEREDIA N. et ESTRELLA M.I., 1982. Le dosage des anthocyanes des vins. *Sci. Aliments*, **2**, 71-82.

CALVI J.P. et FRANCIS F.J. 1978. Stability of Concord grape (*V. Lambrusca*) anthocyanins in model system. *J. Food. Sci.*, **43**, 1448-1456.

CASIRAGHI E.M., LUCISANO M. et POMPEI C., 1984a. Influenza di alcuni parametri sull'estrazione e la conservazione dell'enocianina. III. Stabilità del colore nel tempo. *Riv. Vitic. Enol.*, **37**, 30-44.

CASIRAGHI E.M., LUCISANO M. et POMPEI C., 1984b. Influenza di alcuni parametri sull'estrazione e la conservazione dell'enocianina. IV. Essiccamento sottovuoto con processo continuo. *Riv. Vitic. Enol.*, **37**, 80-90.

CLYDESDALE F.M., 1978. Colorimetry- Methodology and applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **10**, 243-301.

DEBICKI-POSPISIL J., LOVRIC T. et TRINAJCTIC N., 1983. Anthocyanin degradation in the presence of furfural and 5-hydroxy nethyl furfural. *J. Food Sci.*, **49**, 411-414

DURAN L., 1978. Conservas: el color en tecnologia de alimentos. *Rev. Agroquim. Tecnol. Alim.*, **20**, 1-4.

FERENCZI S., KÀLLAY M. et BÀRDI G., 1983. Metodi di calcolo per l'impiego corretto dei prodotti enocianinici. *Vignevini*, **1/2**, 21-25.

FRANCIS F.J., 1972. Colorimetry of liquids. *Food Tech.*, **26**, 39-48.

FRANCIS F.J., 1989. Food colorants: anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **28**, 273-314.

FRANCIS F.J., 1992. A new group of food colorants. *Trends in Food Science and Technology*, **3**, 27-30.

HODGE J.E., 1953. Chemistry of browning reactions in model systems. *J. Agric. Food. Chem*, **1**, 928-934.

JACKMAN R.L., YADA R.Y. et TUNG M.A., 1987. A review : separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. *J. Food Biochem.*, **11**, 279-308.

JOURNAL OFFICIEL CEE 11/11/1962, pp.2649-2662.

JOURNAL OFFICIEL CEE, n° 2676/90, 17/9/1990, L.272 , 3/10/1990.

MACCARONE E., MACCARONE A. et RAPISARDA P., 1985. Stabilization of anthocyanins of blood orange fruit. *J. Food. Sci.*, **50**, 901-904.

MACCARONE E., MACCARONE A. et RAPISARDA P., 1987. Technical note : colour stabilization of orange fruit juice by tannic acid. *Int. J. Food. Sci. Tech.*, **22**, 159-162.

MACCARONE E. et PASSERINI A., 1990. Stabilità delle antocianine in sistemi modello. *La chimica e l'industria*, **72**, 890-898.

MARGHERI G. et FALCIERI E., 1972. Importanza dell'evoluzione delle sostanze fenoliche nei vini rossi di qualità durante l'invecchiamento. Nota II. *Vini Italia*, **81**, 501-511.

MARKAKIS P., 1974. Anthocyanins and their stability in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **4**, 437-456.

MARKAKIS P., 1982. *Stability of anthocyanins in foods. In Anthocyanins as Food Colors*, (ed) Markakis P. Academic Press, pp. 163-180.

MAZZA G. et BROUILLARD R., 1987. Recent developments in the stabilisation of anthocyanins in food products. *Food Chem.*, **25**, 207-225.

MAZZA G. et MINIATI E., 1993. Anthocyanins in fruits, vetetables and grains. *CRC Press Boca Raton*, 185-199.

MINIATI E., 1978. Gli antociani come coloranti alimentari. *Tecnologie Alimentari*, **1**, 31-38.

MINIATI E., DAMIANI P. et MAZZA G., 1992. Copigmentation and self-association of anthocyanins in food model system. *Ital. J. Food Sci.*, **2**, 109-116.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 1978 *Recueil des Methodes International d'Analyse des Vins*, 4th ed., Paris.

PALLOTTA U., 1969. Considerazioni sull'enocianina tecnica. *Riv. Vitic. Enol.*, **22**, 313-322.

PARONETTO L. et PARONETTO L., 1986. Ausiliari chimici e biologici in enologia. Intec, Verona

POLESELLO A., 1984. Metodi oggettivi di valutazione del colore e delle differenze di colore: esempi di applicazione ai prodotti ortofrutticoli e carnei. Proprietà meccaniche e colore degli alimenti. I.V.T.P.A., Milano

POMPEI C., CASIRAGHI E.M. et LUCISANO M., 1983a. Influenza di alcuni parametri sull'estrazione e la conservazione dell'enocianina. I. Andamento del processo di estrazione. *Riv. Vitic. Enol.*, **36**, 371-387.

POMPEI C., CASIRAGHI E.M. et LUCISANO M., 1983b. Influenza di alcuni parametri sull'estrazione e la conservazione dell'enocianina. II. Ottimizzazione del processo di estrazione. *Riv. Vitic. Enol.*, **36**, 371-387.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P., SUDRAUD P. et AMATI A., 1980. La vinificazione: le trasformazioni del vino. *In : Trattato di Scienza e Tecnica Enologica*. Vol.3, ed AEB Brescia, pp.435-445.

RIVA M., 1984. *La misura del colore in liquidi trasparenti : un programma di elaborazione elettronica dei dati spettrofotometrici ed alcunne applicazioni esemplificative*. Istituto di Tecnologie Alimentari, Università di Milano

SILENZI E. et PASCUCCI E., 1980. Studio sull'enocianina e i suoi antociani - Impiego nei prodotti alimentari. *Riv. Soc. Ital. Sc. Ali.*, **9**, 193-202.

SINGLETON V.L. et ROSSI J. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid regents. *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 144-158.

SKREDE G. 1985. Color quality of blackurrant syrups during storage evaluated by Hunter L', a', b' values. *J. Food Sci.*, **50**, 514-526.

SKREDE G., WROLSTAD R.E., LEA P. et ENERSEN G. 1992. Color stability of strawberry and blackcurrant syrups. *J.Food Sci.*, **57**, 172-177.

SOMERS T.C. 1971. The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, **10**, 2175.

SUDRAUD P. 1958. Interprétation des courbes d'absorption des vins rouge. *Ann. Technol. Agric.*, **7**, 203-205.

TEH L.S. et FRANCIS F.J., 1988. Stability of anthocyanins from Zebrina Pendula and Ipomea Tricolor in a model beverage. *J. Food Sci.*, **53**, 1580-1584.

TIMBERLAKE C.F., 1980. Anthocyanins-occurrance, extraction and chemistry. *Food Chem.*, **5**, 69-80.

ZIRONI R., BUIATTI S., DOSUALDO D., BARONCINI P., GUIDOTTI C. et STEFANI R., 1989. Determinazione automatica degli zuccheri riduttori nei mosti e nei vini con elettrodo Pt/redox. *Industrie delle Bevande*, **13**, 497-500.

Reçu le 28 juillet 1997 ; révisé le 20 juin 1998 ;
accepté pour publication le 30 juillet 1998.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)