L'ACIDITÉ TOTALE DU VIN DÉTERMINÉE À DIFFÉRENTES VALEURS DE PH ET SON RAPPORT AVEC LA COULEUR

TITRABLE ACIDITY OF WINES AT DIFFERENT PH AND ITS RELATION WITH THE COLOUR

Maria Dolores HUERTA*, Maria Rosario SALINAS FERNANDEZ**,[1] et Taisir MASOUD MUSA*

*Departamento de Nutrición y Bromatología. Facultad de Farmacia Universidad de Alcalá de Henares, Km. 33.600 Ctra, Barcelona, 28871 Alcalá de Henares, Madrid (España).

**Cátedra de Química Agrícola, ETSI Agrónomos, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario, 02071 Albacete (España).

Résumé : Ce travail constitue une première approche dans l'étude d'un éventuel rapport entre la valeur de l'acidité totale à différents pH et l'intensité de couleur des vins. On a obtenu une certaine corrélation entre ces deux paramètres ; cela nous a permis d'évaluer la possibilité de classer les vins quant à leur couleur. Les résultats sont en moyenne bons pour les vins rouges.

Abstract : This work constitute a first approximation to study the relation between the value of the titrable acidity at different pH and the colour intensity of wines. The organic acids from wines treated with NaOH are weak acids, for this reason the neutralisation with a strong alkali solution, it should give pH values greater than 7. We have studied a new parameter based on the difference between pH 8.2 (stablised by the Association of Official Analytical Chemists) and pH 7.0 (stablised by the Office Internationl de la Vigne et du Vin). the mentioned parameter ($AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$) has been used to find a possible differentiation between wines according to colour.
Eighty eighth wines (white, red and rose) belonging to the three district making up the « Vinos of Madrid » Origin were analysed. The values of this new parameter are similar for white and rose wines but considerably differences were observed for the red type. A linear correlation was obtained between the $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$ parameter and the colour intensity from red wines. Discriminant analysis were applied to this parameter in order to classify the wines according to their colour. A correct classification of 71.43 p. cent was obtained for the three different types of red wines.

Mots-clés : vin, acidité totale, intensité colorante

Key words : wine, titrable acidity, colour intensity

INTRODUCTION

Malgré le caractère conventionnel de sa définition et de sa détermination, l'étude de l'acidité totale d'un vin est d'un grand intérêt, tant au point de vue technique et de contrôle que pour évaluer sa qualité.

L'acidité totale a un rôle essentiel dans le vin. Elle facilite la conservation, en inhibant le développement des microorganismes de contamination. Elle donne corps et fraîcheur au vin : trop faible, le vin est plat ; trop élevée, le vin est dur. Elle favorise en vinification en rouge, la dissolution des matières colorantes. Elle influe sur la nuance et la stabilité de la couleur ; elle augmente enfin, lors de la dégustation, le caractère acerbe des tanins (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 1980 ; NAVARRE, 1991).

Le vin contient de nombreux acides, surtout organiques provenant du raisin ou de la fermentation, présents soit à l'état libre soit à l'état de sels acides. La somme de leurs fonctions acides libres constitue l'acidité totale du vin.

Les acides généralement dosés sont les acides tartrique, malique, lactique, succinique et acétique. Tous sont des acides faibles ; c'est pour cette raison que la neutralisation au moyen d'une solution alcaline forte (NaOH) est atteinte à des valeurs de pH supérieures à 7,0. La A.O.A.C. (Association of Official Analytical

1 : correspondance : rsalinas@cita-ab.uclm.es

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°3, 163-167
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

Chemists, 1984) (AMERINE et OUGH, 1976) a établi le point final du titrage de l'acidité totale jusqu'au pH 8,2, valeur qui correspond au virage de la phénolphtaléine. D'autre part, la possibilité de neutralisation de la solution alcaline par d'autres substances du vin (principalement des composés phénoliques) s'accroît lorsque le pH augmente. Ainsi l'O.I.V. (1990) a décidé de retenir la valeur de pH 7,0 comme point final du titrage.

Ce travail tend à vérifier l'existence d'une corrélation entre la valeur de la différence entre l'acidité totale lorsqu'on amène le pH du vin à 8,2 et à 7,0 ($AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$) et l'intensité colorante du vin (IC). De cette façon, ce nouveau paramètre ($AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$) permettrait distinguer les vins quant à leur couleur. Ce paramètre aurait une grande importance lorsque la couleur est la première caractéristique visuelle qu'on a du vin.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I -VINS

Les essais sont effectués sur 88 vins issus de la récolte 93/94 (31 blancs, 22 rosés et 35 rouges) des trois zones de l'Appellation d'Origine « Vinos de Madrid » : Arganda, Navalcarnero et San Martín de Valdeiglesias. Les échantillons proviennent de 22 caves situées dans 13 villes madrilènes inclues dans l'Appellation d'Origine. La méthode de vinification et les cépages d'origine sont donnés pour chaque vin dans le tableau I. Le tableau II rassemble les résultats obtenus à partir des analyses classiques des vins.

II - MÉTHODES

On réalise un titrage potentiométrique automatique au moyen d'un appareillage Titrino SM702 (Methrom)

TABLEAU I
Méthodes de vinification et cépages

Table I - Methods of vinification and grape variety

Type de vin	Méthode de vinification			Cépage d'origine		
	Arganda	Navalcarnero	San Martín	Arganda	Navalcarnero	San Martín
Blancs	Traditionnelle*			Airen+Malvar		Albillo
Rouges	Traditionnelle*			Tinto fino	80 % Grenache	Grenache
Rosés	Traditionnelle*				20 % Tinto fino	

*Méthode classique de vinification du vin de l'Appellation d'Origine « Vinos de Madrid »

TABLEAU II
Composition élémentaire des vins analysés

Tableau II - Results and basic statistics obtained for the conventional parameters of the wines

Variables	Vins blancs $x \pm \sigma_{n-1}$ (n=31)	Vins rosés $x \pm \sigma_{n-1}$ (n=22)	Vins rouges $x \pm \sigma_{n-1}$ (n=35)	F*	Degré de signification*
Degré alcoolique (% v/v)	11.98±1.19$^{+\bullet}$	13.03±1.50$^{\bullet}$	12.87±1.05^{+}	6.2700	0.0029
pH	3.25±0.17^{+}	3.21±0.09$^{\bullet}$	3.42±0.15$^{\bullet+}$	17.7982	0.0000
Acidité volatile[a]	0.31±0.10	0.32±0.09	0.36±0.14	1.2858	0.2818
Acidité fixe[b]	4.76±0.76	5.03±0.97	4.47±0.86	0.8754	0.4204
Sucres (g/l)	1.42±0.30$^{\bullet}$	1.71±0.90	1.90±1.22$^{\bullet}$	2.2630	0.1103
Cendres (g/l)	1.44±0.31$^{\bullet}$	1.48±0.19^{+}	2.10±0.28$^{\bullet+}$	58.4491	0.0000
Alcalinité des cendres[c]	1.13±0.34$^{\bullet}$	1.08±0.22^{+}	1.52±0.31$^{\bullet+}$	20.0004	0.0000
Extrait sec (g/l)	17.30±2.40$^{\bullet}$	17.33±1.63^{+}	21.81±2.53$^{\bullet+}$	40.6032	0.0000
SO_2 libre (mg/l)	9.00±10.18	6.75±7.24$^{\bullet}$	12.75±5.74$^{\bullet}$	4.2613	0.0172
SO_2 combiné (mg/l)	75.19±41.76$^{\bullet+}$	57.11±26.81$^{\bullet}$	50.51±24.32^{+}	5.0621	0.0084
SO_2 total (mg/l)	84.19±43.46$^{\bullet+}$	63.86±29.94$^{\bullet}$	63.26±25.81^{+}	3.7274	0.0281

a : g/l acide acétique ; b : g/l acide tartrique ; c : g/l K_2CO_3

* : Analyse de variance. Test pour l'égalité des moyennes des groupes (LSD) avec 2 et 85 degrés indépendants.

$^{\bullet+}$ Moyennes présentant des différences significatives au seuil de 5%.

a : g/l acetic acid ; b : g/l tartaric acid ; c : g/l K_2CO_3

* ANOVA. One-way analysis of variance test for equality of group means (LSD) with 2 and 85 degrees of freedom.

$^{\bullet+}$ The means with the same symbol show differences at a significance level of 5 %.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

équipé d'une micro électrode combinée de pH et d'une solution étalon de NaOH 0.1 N.

L'intensité colorante est mesurée par la somme des absorbances sous 0,1 et 0,5 cm de trajet optique à 420, 520 et 620 nm (GLORIES, 1984). On utilise à cet effet un spectrophotomètre UV-visible Lambda 3B (Perkin Elmer). Les analyses sont répétées trois fois.

III - ANALYSES STATISTIQUES

Les analyses statistiques (analyse de variance et analyse discriminante) sont réalisées à l'aide des programmes SPSS (NORUSIS, 1993) et STATGRAPHICS (1991).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons tout d'abord étudié la possibilité d'une corrélation entre l'intensité de couleur du vin et $AT_{8,2}$ - $AT_{7,0}$ (acidité totale à pH 8,2 et 7,0). Puis, aux vins rouges ayant les taux de matière colorante les plus élevés, on applique le modèle linéaire d'analyse de régression (STATGRAPHICS, 1991). Comme le montrent les résultats du tableau III, il existe une corrélation certaine entre ces deux paramètres.

Nous avons ensuite cherché à évaluer si la différence entre $AT_{8,2}$ et $AT_{7,0}$ permettrait de différencier les vins selon la couleur. Comme le montrent les valeurs du tableau IV, l'application de l'analyse de variance note des différences significatives entre les vins rouges et les autres (blancs et rosés).

L'analyse discriminante montre enfin que le pourcentage de classification correcte des vins quant à la couleur obtenue est de 61,36 p. cent (tableau V). On observe toutefois que les vins rouges sont les mieux discriminés (77,1 p. cent) alors que cette discrimination est faible entre les vins blancs et les vins rosés. Ceci montre que ce paramètre peut présenter un intérêt pour la différenciation des vins rouges.

Après cette étude, on compare les résultats obtenus pour le paramètre $AT_{8,2}$ - $AT_{7,0}$ avec des vins blancs des trois zones de l'Appellation d'Origine ainsi que pour les vins rosés et les vins rouges. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VI, VII et VIII.

TABLEAU III
Corrélation entre l'intensité colorante du vin et la valeur de la différence entre l'acidité totale à pH 8,2 et à pH 7,0

Table III - Correlation between the colour intensity of wine and the value of the titrable acidity at different pH (8,2 and 7,0)

Analyse de régression - modèle linéaire: Y= a+bX				
Variable 1: intensité de couleur (IC) Variable 2: $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$				
Paramètre	Résultat	Ecart-type	T valeur	Probabilité
Ordonnée à l'origine	- 2,31942	1,66416	-1,39375	0,17271
Pente	25,5621	4,90327	5,21328	0,00001
Equation de la droite de régression: IC= 25,5621($AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$) - 2,3194				
Coefficient de corrélation : 0,6720				

TABLEAU IV
Incidence de la couleur des vins sur les valeurs de $AT_{7,0}$, $AT_{8,2}$ et de leur différence

Table IV - Results for the wines according to the colour

Variable ($g\ l^{-1}$ acide tartrique)	Vins blancs (n = 31) moyenne ± écart-type	Vins rosés (n = 22) moyenne ± écart-type	Vins rouges (n = 35) moyenne ± écart-type	F*	Sig*
$AT_{7,0}$	5,16±0,71	5,43±0,91	5,18±0,81	0,8673	0,4238
$AT_{8,2}$	5,36±0,71	5,64±0,91	5,52±0,83	0,7953	0,4548
$AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$	0,20±0,04•	0,21±0,02+	0,33±0,07+•	62,8474	0,0000

* Analyse de la variance. Test pour l'égalité des moyennes des groupes (LSD) avec 2 et 85 degrés indépendants.
+•C Moyennes avec des différences significatives au seuil de 5 %.
* One-way analysis of variance. Test for equality of group means (LSD) with 2 and 85 degrees of freedom
+• The means with the same symbol show differences at a significance level of 5 %

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

Dans le cas du vin blanc des trois zones, la valeur obtenue pour $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$ est très homogène (tableau VI), ce qui est en accord avec les faibles différences dans la composition de la matière colorante de ces cépages blancs des trois zones. Ceci explique, l'absence de résultats significatifs dans le cas de l'analyse discriminante (16 p. cent de classification correcte).

Dans le cas des vins rouges (tableau VII), on rencontre des différences considérables entre les valeurs obtenues entre les zones de Navalcarnero et de San Martín et la zone d'Arganda. Dans ces deux zones, le cépage d'origine de ces vins est le Grenache qui a une couleur et une composition en tanins différente du cépage prédominant à Arganda, le Tinto Fino. Ceci peut expliquer la valeur maximale trouvée pour $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$. L'application de l'analyse discriminante a permis de vérifier ces résultats puisqu'on obtient un pourcentage de classification correcte des vins de 71,43 p. cent selon les zones.

Une différence semblable, encore que moins importante est observée dans le cas des vins rosés (tableau VIII). Ce résultat est logique si on considère que ces vins sont obtenus à partir de cépages blancs et rouges. Le pourcentage de classification correcte, après l'analyse discriminante est de 59,09 p. cent.

TABLEAU V
Analyse discriminante appliquée à la classification des vins selon la couleur

Table V - Discriminant analysis applied to the classification of wines according to the colour

Type de vin	Groupe	Nombre d' échantillons	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	% Classification correcte
Blancs	1	31	16	15	0	51,6
Rosés	2	22	11	11	0	50,0
Rouges	3	35	0	8	27	77,1
						61,36 %

TABLEAU VI
Incidence de la zone d'origine sur les valeurs de $AT_{7,0}$, $AT_{8,2}$ et de leur différence. Vins blancs

Table VI - Results for the white wines according to district

Variable ($g\ l^{-1}$ acide tartrique)	Arganda (n = 24) moyenne ± écart-type	Navalcarnero (n = 2) moyenne ± écart-type	San Martín (n = 5) moyenne ± écart-type	F*	Sig*
$AT_{7,0}$	5,29±0,64	4,89±0,42	4,62±0,95	2,1607	0,1341
$AT_{8,2}$	5,49±0,63	5,08±0,50	4,83±0,94	2,1262	0,1382
$AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$	0,20±0,03	0,19±0,08	0,21±0,04	0,2352	0,7919

* Analyse de la variance. Test pour l'égalité des moyennes des groupes (LSD) avec 2 et 28 degrés indépendants.
+• Moyennes avec des différences significatives au seuil de 5 %
* One-way analysis of variance. Test for equality of group means (LSD) with 2 and 28 degrees of freedom
+• The means with the same symbol show differences at a significance level of 5 %.

TABLEAU VII
Incidence de la zone d'origine sur les valeurs de $AT_{7,0}$, $AT_{8,2}$ et de leur différence. Vins rouges

Table VII - Results for the red wines according to district

Variable ($g\ l^{-1}$ acide tartrique)	Arganda (n = 24) moyenne ± écart-type	Navalcarnero (n = 4) moyenne ± écart-type	San Martín (n = 7) moyenne ± écart-type	F*	Sig*
$AT_{7,0}$	5,01±0,74	5,23±0,47	5,74±1,00	2,3722	0,1095
$AT_{8,2}$	5,32±0,74	5,63±0,47	6,15±1,03	3,1695	0,0555
$AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$	0,31±0,04+•	0,40±0,08•	0,41±0,04+	17,9984	0,0000
IC	5,5168±2,27+•	7,3265±2,41•	7,7711±3,46+	2,5746	0,0919

* Analyse de la variance. Test pour l'égalité des moyennes des groupes (LSD) avec 2 et 28 degrés indépendants.
+• Moyennes avec des différences significatives au seuil de 5 %
* One-way analysis of variance. Test for equality of group means (LSD) with 2 and 28 degrees of freedom
+• The means with the same symbol show differences at a significance level of 5 %.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU VIII
Incidence de la zone d'origine sur les valeurs de AT 7,0 , AT 8,2 et de leur différence. Vins rosés

Table VIII - Results for the roses wines according to district

Variable ($g\ l^{-1}$ acide tartrique)	Arganda (n = 11) moyenne ± écart-type	Navalcarnero (n = 4) moyenne ± écart-type	San Martín (n = 7) moyenne ± écart-type	F*	Sig*
$AT_{7,0}$	5,24±0,86	5,47±0,37	5,72±1,19	0,5793	0,5699
$AT_{8,2}$	5,43±0,86	5,70±0,36	5,94±1,19	0,6689	0,5239
$AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$	0,19±0,02•+	0,23±0,02+	0,22±0,02•	9,8322	0,0012

* Analyse de la variance. Test pour l'égalité des moyennes des groupes (LSD) avec 2 et 19 degrés indépendants.
+• Moyennes avec des différences significatives au seuil de 5 %
* One-way analysis of variance. Test for equality of group means (LSD) with 2 and 19 degrees of freedom
+• The means with the same symbol show differences at a significance level of 5 %

Ces résultats montrent, dans un même type de vin, une variabilité de la valeur de la différence $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$, en relation probable avec la teneur en matière colorante, celle-ci étant liée au cépage d'origine ou à la méthode de vinification.

Ce travail constitue une première tentative pour corréler la différence entre l'acidité totale mesurée jusqu'à pH 8,2 et à pH 7,0, d'une part, et l'intensité colorante des vins d'autre part. Il existe une corrélation certaine entre l'intensité colorante et le paramètre $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$. L'analyse discriminante de la couleur permet la meilleure différenciation pour les vins rouges. Les valeurs de $AT_{8,2}$-$AT_{7,0}$ sont très homogènes pour les vins blancs et rosés, mais dans le cas des vins rouges les différences sont considérables entre les trois zones d'étude. L'application de l'analyse discriminante aux vins rouges obtient un pourcentage de classification correcte de 71,43 p. cent selon les zones. Les résultats obtenus encouragent la poursuite des nouvelles recherches compte tenu que ce nouveau paramètre pourrait présenter un intérêt pour différencier aisément les vins quant à la couleur.

Remerciements : Cette étude a bénéficié du soutien financier du Ministre de l'Education. Les auteurs remercient également l'Appellation d'Origine Vinos de Madrid pour la fourniture des échantillons .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMERINE M.A.,OUGH C.S.,1976. *Analisis de mostos y vinos*. Editorial Acribia. Zaragoza.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists), 1984. *Official Methods of Analysis*. 15e Edition. AOAC (Ed). Washington.

GLORIES Y., 1984. La couleur des vins rouges. 2e partie. *Connaissance Vigne Vin*, 18, n°4, 253-271.

NAVARRE C., 1991. *L'œnologie*. 2e édition. Ed. Tec. & Doc. Lavoisier. Paris.

NORUSIS M.J., 1993. SPSS7 for WindowsTM. Vers. 6.0. Base System User'Guide. SPSS Inc. USA.

O.I.V. (Office International de la Vigne et du Vin), 1990. *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. Paris.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., SUDRAUD P. et RIBÉREAU-GAYON P., 1980. *Tratado de Enologia.Ciencias y Tecnicas del vino*. Tomo I. Ed. Hemisferio Sur. 10 Edición, Buenos Aires, Argentina.

STATGRAPHICS STATISTICAL SYSTEM SOFTWARE. 1991. Inc. and Statistical Graphics Corporation. version 5. USA.

Reçu le 28 novembre 1997 ; révisé le 30 juillet 1998 ; accepté pour publication le 31 août 1998

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)