Connaissance Vigne Vin, 1984, **18,** N° 4, 253-271.

LA COULEUR DES VINS ROUGES

2e Partie MESURE, ORIGINE ET INTERPRETATION

Y. GLORIES

Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence (France).

INTRODUCTION

Les mesures de la couleur du vin (indices de SUDRAUD, 1958) et la détermination d'une part, de la concentration en anthocyanes (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965) d'autre part de leur structure chimique (indice d'ionisation, indice de p.v.p., GLORIES, 1978) mettent en œuvre différentes techniques qui conduisent à des résultats qui ne sont pas toujours homogènes entre eux et qui entraînent des difficultés d'interprétation. La complexité de composition de la matière colorante, en particulier la nature, la couleur et les propriétés des combinaisons tanins-anthocyanes, contribuent pour une part importante à ces difficultés.

A la lumière des résultats obtenus dans la première partie, les méthodes utilisées sont discutées, complétées par un calcul permettant de définir l'origine de la couleur rouge et appliquées à des vins présentant des couleurs différentes.

METHODES D'ETUDE DE LA COULEUR

I — MESURES DE LA COULEUR

Le spectre du vin jeune (figure 1) présente d'une part, un maximum plus ou moins étroit vers 520 nm dû aux anthocyanes et à leurs combinaisons sous forme flavylium, d'autre part un minimum vers 420 nm. L'intensité colorante et la teinte, définies par SUDRAUD (1958), ne font intervenir que les contributions des couleurs rouge et jaune à la couleur globale ; la connaissance de ces deux valeurs convient très bien pour l'étude de la couleur des vins évolués (plus d'un an), mais ne traduit pas toujours l'aspect plus ou moins sombre de celle des vins jeunes.

La composante bleue attribuée aux formes quinoniques des anthocyanes libres et combinées, qui est loin d'être négligeable (1re partie - GLORIES, 1984) surtout quand le vin présente un pH voisin de 4,0, doit être prise en compte dans l'évaluation de cette couleur.

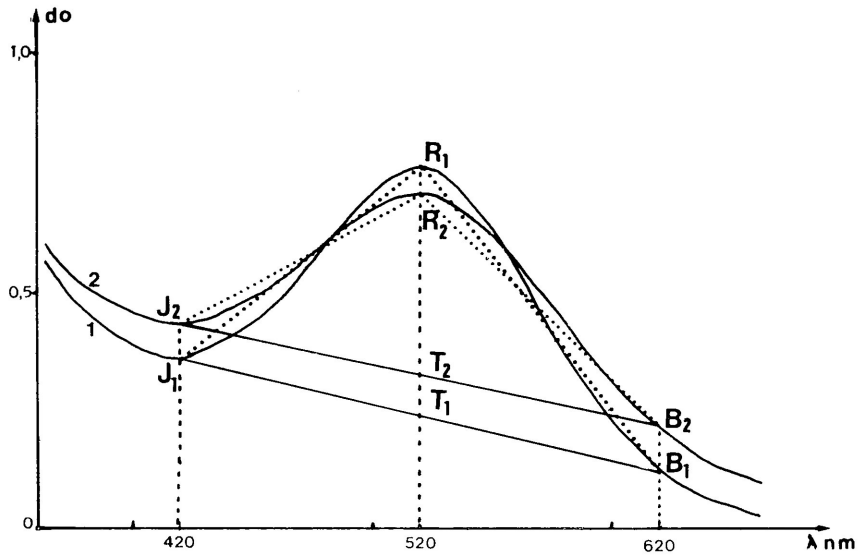


Fig. 1. — Etude du spectre de deux vins jeunes présentant des couleurs différentes.

(1) rouge vif ; (2) rouge sombre.

Nous proposons la mesure de la densité optique du vin à 620 nm sous 1 mm de parcours optique en plus de celles à 420 nm et à 520 nm. A partir de ces données, il est possible de définir :

— une nouvelle intensité colorante correspondant à la somme des trois composantes de la couleur : IC' = d420 + d520 + d620 ;

— la composition de cette couleur, c'est-à-dire la contribution (sous forme de pourcentage) de chacune des trois composantes à la couleur globale ; le vin paraît d'autant plus foncé que le pourcentage dû au bleu est élevé ;

— une traduction de la forme du spectre, représentée par la participation (exprimée en pourcentage) de la médiane RT du triangle JRB (figure 1), à la d520. Cette valeur correspond à peu près au pourcentage de la couleur rouge due aux cations flavylium des anthocyanes libres et combinées ; il est appelé dA (%)

$$dA\ (\%) = \left(d520 - \frac{(d420 + d620)}{2}\right) \times \frac{1}{d520} \times 100$$

Quand le spectre présente un maximum étroit, le vin est caractérisé par une couleur rouge-vif, dA (%) est élevé (60 à 80 %). Quand il possède un maximum aplati, la couleur rouge du vin est faible par rapport aux autres couleurs jaune et bleue, le vin est soit rouge tuilé, soit rouge foncé, dA (%) est inférieur à 40 %.

La variation de couleur d'une solution d'anthocyanes et d'un vin jeune avec le pH est un bon exemple de l'utilisation de ces indices (Tableau I). A mesure que le pH augmente, l'intensité colorante de la solution d'anthocyanes diminue beaucoup plus que celle du vin jeune en raison de l'absence de combinaison entre les tanins et les anthocyanes. Le spectre s'aplatit (dA (%) diminue), la teinte augmente. A pH 4,0, les couleurs du vin et de la solution d'anthocyanes sont différentes, leur composition montre que la couleur dominante de la solution d'anthocyanes est encore le rouge ; dans le cas du vin, la somme (jaune + bleu) est supérieure au rouge, le vin est sombre avec des reflets jaunes.

TABLEAU I

Evolution des indices caractéristiques de la couleur, d'une solution d'anthocyanes et d'un vin rouge jeune, en fonction du pH

			Solution d'anthocyanes			
pH	Teinte	IC'	420 (%)	520 (%)	620 (%)	dA (%)
3,2	0,32	0,518	22,8	70,8	6,4	80
3,5	0,37	0,365	24,9	66,9	8,2	75
3,8	0,46	0,289	27,7	59,9	12,4	66
4,0	0,50	0,246	28,5	56,9	14,6	62
			Vin jeune			
pH	Teinte	IC'	420 (%)	520 (%)	620 (%)	dA (%)
3,2	0,48	1,363	29,8	61,9	8,3	69
3,5	0,57	1,144	32,4	56,8	10,8	62
3,8	0,66	1,045	34,2	51,9	13,9	53
4,0	0,72	1,017	35,0	48,6	16,4	47

IC' = d 420 + d 520 + d 620 Teinte = d 420/d 520

II — DOSAGE DES ANTHOCYANES

La séparation et le dosage des différentes anthocyanes libres du vin sont réalisés de façon rigoureuse en utilisant la chromatographie liquide à haute pression (WULF et NAGEL, 1978) sous condition de posséder toutes les molécules témoins. Cette méthode, bien que très précise, nécessite un appareillage sophistiqué peu courant dans les laboratoires d'œnologie.

Deux méthodes chimiques (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965) basées sur les propriétés caractéristiques de ces molécules sont surtout utilisées. Il s'agit de la variation de couleur des anthocyanes en fonction du pH (Cmg/1 = 388 Δd) et de la décoloration de ces molécules par un

excès de SO_2 (Cmg/l = 875 Δd). Elles sont étalonnées à partir d'un mélange d'anthocyanes dont la composition est voisine de celle des pigments utilisés pour l'expérimentation décrite dans la première partie. Les deux méthodes conduisent à des résultats souvent peu comparables en raison de trois facteurs : la nature des molécules d'anthocyanes, le taux en anhydride sulfureux du vin et la présence des combinaisons entre les tanins et les anthocyanes.

a) **Influence de la nature des anthocyanes**

La décoloration des solutions à pH 3,5 mise en œuvre dans la méthode basée sur la différence de pH, dépend des équilibres des anthocyanes, étudiés dans la première partie ; elle est fonction des pourcentages des formes flavylium et des formes quinoniques qui varient avec la nature des molécules considérées.

Dans la deuxième méthode, la décoloration des solutions est obtenue en milieu acide par addition d'un excès de SO_2 ; toutes les molécules, sauf la chalcone, passent rapidement en présence d'acide sous forme flavylium et réagissent avec l'excès de SO_2. Dans cette méthode la décoloration va plus loin, les résultats sont presque toujours supérieurs à ceux obtenus avec la précédente.

b) **Influence de la teneur en SO_2 du vin**

La présence de SO_2 dans une solution d'anthocyanes (solution hydro-alcoolique à pH 3,2), augmente le résultat du dosage des anthocyanes par la méthode utilisant la différence de pH. Cette augmentation est fonction de la teneur en SO_2 libre du milieu ; elle intervient peu dans les résultats du dosage des anthocyanes par l'autre méthode (Tableau II). Dans le cas du dosage par différence de pH, le SO_2 du milieu entraîne à la fois une décoloration supplémentaire de la solution à pH 3,5 et une augmentation de couleur de la solution à pH acide (Tableau II) ; ces deux variations sont tout à fait logiques, elles proviennent des équilibres étudiés dans la première partie.

La décoloration supplémentaire observée à pH 3,5 (d'_2) est due à la réaction des formes flavylium (A^+) encore présentes à ce pH, avec l'ion HSO_3^- provenant du SO_2 libre de la solution.

L'augmentation de couleur mesurée à pH acide est expliquée par la lenteur de l'équilibre de tautomérie (quelques heures) par rapport au dosage (quelques minutes) :

$$C \xrightarrow[\text{lent}]{} AOH \xrightarrow[H^+ \quad H_2O]{\text{rapide}} A^+$$

TABLEAU II

Influence de la teneur en SO_2 d'une solution d'anthocyanes à pH 3,2 sur le résultat du dosage de ces pigments par les deux méthodes chimiques

SO_2 ajouté (mg/l)	Méthode (SO_2) d 1	d 2	Anthocyanes (mg/l)	Méthode (pH) d' 1	d' 2	Anthocyanes (mg/l)
0	0,300	0	262	0,682	0,144	209
10	0,301	0	263	0,746	0,140	235
20	0,307	0	269	0,769	0,136	246
30	0,305	0	267	0,784	0,123	256
50	0,308	0	269	0,800	0,123	263

d 1 = densité optique à 520 nm de la solution en milieu acide (pH 0,806, dilution 1/30,8)

d 2 = densité optique à 520 nm de la solution en milieu acide après décoloration par HSO_3^- (pH 0,806, dilution 1/30,8)

d' 1 = densité optique à 520 nm de la solution en milieu acide à pH 0,697 (dilution 1/12)

d' 2 = densité optique à 520 nm de la solution à pH 3,5 (dilution 1/12)

En effet en présence de SO_2, les anthocyanes présentent les 5 structures en équilibre (figure 2) ; la quantité sous forme chalcone (C) qui en milieu acide, ne passera que très lentement sous forme colorée (A+), est d'autant plus faible que la concentration en SO_2 est élevée ; d'_1 augmente avec le taux de SO_2 du milieu.

Le même phénomène intervient avec la méthode utilisant le SO_2, mais il est beaucoup plus réduit car la dilution et le pH sont différents de ceux de la première méthode (d_1 augmente un peu, Tableau II).

c) **Influence des combinaisons entre les tanins et les anthocyanes**

Quand ces solutions possèdent des combinaisons entre les tanins et les anthocyanes comme dans le cas du vin, les deux méthodes, en particulier celle utilisant le SO_2, conduisent à des résultats par excès, les anthocyanes libres et une partie de ces combinaisons sont dosées. En général, tous ces pigments sont un peu plus sensibles à un excès de SO_2 qu'à la variation de pH, leur taux de décoloration dépend des équilibres c'est-à-dire de leurs constantes Kh et Ka, mais également de leur structure. Dans le vin rouge jeune, certaines combinaisons, certaines associations sont assez décolorées, d'autres le sont moins ; dans le cas du vin vieux, la réaction est toujours très faible.

La méthode utliisant le SO_2, bien que conduisant à des résultats par excès par rapport aux anthocyanes libres, est plus sensible et plus reproductible quelle que soit la teneur en SO_2 du vin et la nature des anthocyanes, que celle qui fait intervenir la variation de couleur en fonction

MOLECULES EN EQUILIBRE DANS LE VIN EN PRESENCE DE SO_2 LIBRE.				NOUVEL EQUILIBRE APRES ADDITION AU VIN DE HSO_3^- EN EXCES
Anthocyanes libres	A^+ ..... x_1	rouge		A^+ ..... o
	AO ..... x_2	mauve		AO ..... o
	AOH ..... x_3	incolore		AOH .... o
	C ..... x_4			C ..... $x'_4 > x_4$
	$AHSO_3$ ..... x_5			$AHSO_3$ .. $x_5 + x_1 + x_2 + x_3 + (x_4 - x'_4)$
			HSO_3^- en excès ⟶	
Combinaisons Tanins-Anthocyanes	TA^+ ..... y_1	rouge ± orangé		TA^+ .... $y'_1 < y_1$
	TAO ..... y_2	rouge mauve		TAO .... $y'_2 < y_2$
	TAOH ..... y_3	incolore		TAOH .. $y'_3 < y_3$
	$TAHSO_3$ ..... y_4			$TAHSO_3$ .. $y_4 + (y_1 - y'_1) + (y_2 - y'_2) + (y_3 - y'_3)$
Tanins condensés	TC ..... z	jaune		TC ..... z

d_{520} (vin) = $dx_1 + dx_2 + dy_1 + dy_2 + dz = dAI + dTA + dTAT$

$dAI = dx_1 + dx_2$

$dTA + dTAT = dy_1 + dy_2 + dz$

d_{520} (vin + SO_2) = $dy'_1 + dy'_2 + dz = dTAT$

d_{520} (vin) − d_{520} (vin + SO_2) = $dAI + dTA$

$dTA = d(y_1 - y'_1) + d(y_2 - y'_2)$

Fig. 2. — Bilan de l'action d'un excès de SO_2 sur les pigments du vin rouge.

du pH. Le résultat du dosage par cette méthode est appelé « anthocyanes totales » (At) ; il comprend les anthocyanes libres (Al) et les anthocyanes combinées aux tanins, décolorées par un excès de SO_2 (TA).

III — INDICE DE PVP

Cet indice correspond à la détermination des anthocyanes combinées aux tanins, décolorées par le SO_2. Le mode opératoire, inspiré des travaux de HRAZDINA (1970), comprend l'adsorption des composés phénoliques du vin sur p.v.p. insoluble (ou p.v.p.p.), l'élution sélective des anthocyanes libres par un solvant hydroalcoolique (GLORIES, 1978) et le dosage de ces molécules (Al). La différence entre le résultat du dosage des anthocyanes totales et celui des anthocyanes libres caractérise les anthocyanes combinées aux tanins ; le pourcentage représenté par ces pigments est appelé « indice de pvp ».

La comparaison de la concentration en anthocyanes, déterminée par cette méthode avec les résultats du dosage par CLHP montre que les anthocyanes libres ne sont pas toujours éluées en totalité ; la perte par adsorption peut atteindre 10 % mais la précision est cependant suffisante pour l'étude des molécules responsables de la couleur du vin.

IV — INDICE D'IONISATION

C'est une détermination très utile permettant de définir le pourcentage d'anthocyanes (libres et combinées décolorables par le SO_2) qui sont colorées dans le vin. Le mode opératoire inspiré des travaux de SOMERS et EVANS (1974) et modifié par GLORIES (1978), comprend deux mesures de décoloration du vin à 520 nm par un excès de SO_2, d'une part au pH du vin ($\Delta d\alpha$), d'autre part à pH 1,15 ($\Delta d\gamma$) ; l'indice est le rapport de ces deux décolorations, exprimé sous forme de pourcentage :

$$I = \frac{\Delta d\alpha}{\Delta d\gamma} \times 100$$

Indépendamment de la teneur en SO_2 du milieu et de son pH qui interviennent surtout sur les anthocyanes libres, l'indice d'ionisation permet de préciser le rôle joué par les combinaisons entre les tanins et les anthocyanes. Il est en général en relation avec l'indice de pvp ; plus ce dernier est important, plus l'indice d'ionisation est susceptible d'être élevé. Ces mesures doivent être faites comme celles de la couleur, dès la mise en contact du vin avec l'air pour éviter les problèmes d'oxydation, déjà signalés dans la première partie.

METHODE POUR L'ETUDE DE L'ORIGINE DE LA COULEUR ROUGE DU VIN

La méthode consiste à définir en plus des indices de couleur déjà étudiés, les contributions à la densité optique à 520 nm, des anthocyanes

libres (dAl) (sous forme flavylium et quinonique), des combinaisons tanins-anthocyanes décolorées par un excès de SO_2 (dTA) et des pigments non décolorés par un excès de SO_2 (dTAT) (figure 2)

$$d520\ vin = dAl + dTA + dTAT$$

Ces trois valeurs peuvent être calculées assez facilement à partir des résultats précédents.

I — DETERMINATION DE dTAT

a) **Détermination directe**

Elle est obtenue par la mesure de la densité optique du vin, corrigée de la dilution, après addition d'un excès de SO_2. Le mode opératoire correspond à la première partie de la détermination de l'indice d'ionisation, c'est-à-dire à $\Delta d\alpha$,

$$\Delta d\alpha = (d_1 - d_2) \frac{12}{10} = dAl + dTA$$

La contribution des molécules non décolorées par SO_2 est

$$\mathbf{dTAT} = d520\ vin - (d_1 - d_2) \frac{12}{10}$$

b) **Relation entre $\Delta d\alpha$, l'indice d'ionisation, la concentration en anthocyanes et dTAT**

Connaissant d'une part la teneur en anthocyanes du vin (At (mg/l) $= 875\ \Delta d$), d'autre part son indice d'ionisation $I = \frac{\Delta d\alpha}{\Delta d\gamma} \times 100$, il est possible par le calcul et avec une bonne précision, d'obtenir dTAT en tenant compte des données suivantes :

1) L'indice d'ionisation et le dosage des anthocyanes sont basés sur le même principe de décoloration de ces molécules par un excès de SO_2 et la décoloration en milieu acide ($\Delta d\gamma$) mise en œuvre pour l'indice d'ionisation est comparable à celle qui intervient pour le dosage des anthocyanes.

2) Bien que les pH et les dilutions soient différents (dosage des anthocyanes pH = 0,806, dilution $\frac{1}{30,8}$; ionisation pH = 1,15, dilution $\frac{1}{10}$),

les proportions de HSO_3^- susceptibles de réagir sur les anthocyanes du vin sont très voisines, elles n'interviennent pas dans le calcul :

1,57 x 10^{-3} eq de HSO_3^- réagissent avec les anthocyanes de 1 ml de vin dans le cas de l'ionisation,

0,71 x 10^{-3} eq de HSO_3^- réagissent avec les anthocyanes de $\frac{10}{22}$ ml de vin dans le cas du dosage des anthocyanes.

En tenant compte de la dilution et d'un facteur de correction dû au pH et au fait que la loi de Beer-Lambert n'est pas totalement respectée, il est possible, à partir de ces données, de calculer $\Delta d\alpha$ et par conséquent, dTAT

$$\Delta d\alpha = \frac{At}{875} \times \frac{30,8}{10} \times \frac{I}{100} \times 0,8$$

$$\Delta d\alpha \simeq At \times I \times 3 \times 10^{-5}$$

$$\mathbf{dTAT} = d520\ vin - At \times I \times 3 \times 10^{-5}$$

d520 vin = densité optique du vin à 520 nm (parcours optique = 1 mm)
At = concentration en anthocyanes (mg/l)
I = indice d'ionisation (exprimé en pourcentage)
0,8 = facteur de correction.

II — DETERMINATION DE dAI

La détermination exacte de cette valeur n'est pas possible en raison du rôle des tanins signalé dans la première partie de cet article. L'effet stabilisateur de ces molécules vis-à-vis des anthocyanes existe dans le vin, mais n'est pas quantifiable compte tenu de la diversité des structures en présence et des conditions de conservation du vin souvent mal connues (taux d'O_2, de SO_2...).

Néanmoins, il est possible de calculer la limite inférieure de la densité optique due aux anthocyanes libres (dAI) en négligeant l'action des tanins et en assimilant les anthocyanes du vin au mélange de pigments étudiés dans la première partie :

$$\mathbf{dAI} = [AI] \times \frac{18800}{10} \times \alpha \text{ pour un parcours optique de 1 mm}$$

avec

$$[AI] = \frac{At}{500} \frac{(100 - I')}{100} \times 10^{-3}$$

[Al] nombre de moles/l
At = anthocyanes totales en mg/l
I' = indice de pvp (exprimé en pourcentage)
α = pourcentage de coloration des anthocyanes (Tableau VI, 1re partie, GLORIES, 1984)

α est le coefficient de coloration des solutions d'anthocyanes qui dépend à la fois de la concentration en anthocyanes, du pH de la solution et de la teneur en SO_2 libre du milieu. Il est calculé dans la première partie pour les valeurs les plus courantes de ces trois paramètres ; l'interpolation et l'extrapolation sont possibles mais conduisent à des résultats approchés. Si l'on veut plus de précision, il est nécessaire de faire le calcul général suivant :

$$[AO] = [A^+]\ 10^{(pH - 3,41)}$$
$$[AOH] = [A^+]\ 10^{(pH - 2,93)}$$
$$[C] = 0,61\ [A^+]\ 10^{(pH - 2,93)}$$

(1) $$[AHSO_3] = [Al] - [A^+]\ (1 + 10^{(pH - 3,41)} + 1,61 \times 10^{(pH - 2,93)})$$

avec
I' = indice de pvp (exprimé en pourcentage)
$$[Al]\ mole/l = \frac{At\ (mg/l)}{500} \quad \frac{(100 - I')}{100}\ 10^{-3}$$

$[A^+]$ est déterminé à partir de la constante $K_s = 10^5$

(2) $$\frac{[AHSO_3]}{[A^+]\ ([S] - [AHSO_3])} = 10^5 = K_s$$

avec $$[S]\ mole/l = \left(\frac{SO_2l\ mg/l \times 10^{-3}}{64}\right) \beta$$

β = Pourcentage de molécules de SO_2 sous forme HSO_3^- au pH considéré (pK1 = 1,81, pK2 = 6,91) (Tableau III)
SO_2l = SO_2 libre dosé dans le vin par iodométrie, exprimé en mg/l.

ou plus simplement :

(3) $$[A^+]^2\ 10^5\ (F) + [A^+]\ ([S]\ 10^5 + (F) - [Al]\ 10^5) - [Al] = 0$$
avec $$(F) = 1 + 10^{(pH - 3,41)} + 1,61 \times 10^{(pH - 2,93)}$$

La valeur de la densité optique, due aux anthocyanes libres, sous 1 mm de parcours optique, est alors :

$$dAl = ([A^+] + 0,39\ [AO])\ 1880$$
$\varepsilon A^+ = 18\ 800$
$\varepsilon AO = 7\ 332$
(1re partie)

(4) **dAl** $= [A^+]\ (1 + 0,39 \times 10^{(pH - 3,41)})\ 1\ 880.$

Connaissant la quantité d'anthocyanes totales At (dosée par la « méthode SO_2 »), l'indice de pvp et le pH du vin, on calcule [$AHSO_3$] en fonction de [A+] avec l'équation (1) ; les équations (2) et (3) permettent de calculer [A+] après avoir déterminé la teneur en SO_2 libre du vin ; l'application de l'équation (4) conduit à dAl.

TABLEAU III

Pourcentage de molécules d'anhydride sulfureux sous forme d'ion hydrogénosulfite, en fonction du pH ($pK_1 = 1,81$; $pK_2 = 6,91$)

pH	HSO_3^-	pH	HSO_3^-
3,0	93,92	3,6	98,36
3,1	95,11	3,7	98,67
3,2	96,07	3,8	98,91
3,3	96,84	3,9	99,10
3,4	97,46	4,0	99,24
3,5	97,96		

En présence de SO_2, la valeur de dAl calculée ainsi, correspond en fait à la limite inférieure de cette densité optique. En effet on considère que la totalité du SO_2 libre réagit uniquement avec les anthocyanes libres, ce qui n'est pas tout à fait exact puisqu'une fraction des combinaisons tanins-anthocyanes est encore sensible à un excès de ce réactif. Cependant compte tenu d'une part de la faible teneur en SO_2 libre des vins et d'autre part de la réactivité des anthocyanes libres, il est vraisemblable que seule une petite partie de SO_2 décolore les combinaisons et que l'erreur commise sur dAl est faible.

En outre, ce calcul qui fait intervenir les différentes constantes du mélange de pigments isolés des pellicules de Cabernet-Sauvignon, est valable surtout pour les vins jeunes qui possèdent les cinq anthocyanes du raisin. Au cours de l'élevage et du vieillissement, l'oxydation du vin entraîne la diminution de la concentration en anthocyanes libres ; les molécules les plus sensibles (delphinidine, pétunidine et cyanidine) sont dégradées en quelques mois, seules la malvidine et à un degré moindre, la paeonidine sont encore présentes dans un vin de 2 à 3 ans. Pour l'étude de ces vins, le calcul devrait prendre en compte les valeurs des constantes relatives à la malvidine monoglucoside déterminées par BROUILLARD et al. (1978) : pKa = 4,25 ; pKh = 2,6 ; Kt = 0,12 ; εA^+ = 27 000 ; εAO = 14 000. Les résultats obtenus dans le cas des vins évolués, avec ces nouvelles données sont très voisins des valeurs cal-

culées avec les constantes précédentes, en raison de la faible concentration en anthocyanes libres ; ils montrent que le calcul de dAl présenté, reste valable même pour ces vins.

III — DETERMINATION DE dTA

La valeur de dTA est obtenue par différence entre la mesure de la densité optique du vin et la somme des deux densités partielles précédentes. Elle correspond à la limite supérieure de cette densité ; la valeur réelle doit être légèrement plus faible

$$\mathbf{dTA} = d520 \text{ vin} - (dAl + dTAT)$$

APPLICATION

L'étude a porté sur deux vins élaborés à partir d'une vendange homogène de Merlot, avec deux modes de vinification comparables sur le plan de la durée de cuvaison (18 jours) et de la température, mais qui se différencient par la nature de l'homogénéisation et du brassage de la cuve ; d'une part un remontage quotidien est réalisé sur la cuve témoin, d'autre part un pigeage automatique du marc intervient une fois par jour dans l'autre cuve.

Les vins qui présentent après la vinification des nuances de couleur particulières, ont été analysés à la suite de la fermentation malolactique et après 6 mois de garde en fûts.

Résultats et interprétation

1) Aussitôt après la fermentation malolactique, les deux vins présentent des intensités colorantes et des teintes différentes, (Tableau IV). La cou-

TABLEAU IV

Caractéristiques chromatiques de deux vins de Merlot issus de la même vendange élaborés avec et sans pigeage

		Intensité colorante*	Teinte**	420 (%)	520 (%)	620 (%)	dA (%)
Témoin	1	1,228	0,49	29,7	60,1	10,2	67
	2	1,331	0,55	31,9	58,2	9,8	64
Pigeage	1	1,350	0,61	32,2	52,6	15,2	45
	2	1,389	0,57	32,5	56,4	11,1	61

1 = après fermentation malolactique ; 2 = après 6 mois de garde en fûts.

* Intensité colorante = d 420 + d 520 + d 620

** Teinte = d 420 / d 520

leur du vin issu de la cuve à pigeage est plus intense, moins rouge et plus complexe que celle du témoin ; elle est composée de plus de jaune, de plus de bleu et son spectre est aplati (dA % est faible), le vin est sombre ; celle du vin témoin est rouge vif, son spectre possède un maximum étroit à 520 nm (dA % = 67) bien que le pH soit plus élevé. Les deux vins sont donc constitués de pigments de nature différente.

Les résultats des tableaux V et VI confirment cette hypothèse ; ils montrent que le vin provenant de la cuve à pigeage possède, par rapport au témoin, d'une part plus de combinaisons tanins-anthocyanes décolorées par un excès de SO_2, d'autre part un indice d'ionisation plus élevé.

TABLEAU V

Analyse des composés phénoliques de deux vins de Merlot issus de la même vendange élaborés avec et sans pigeage

		pH	SO2 l (mg/l)	Tanins (g/l)	Anthocyanes At (mg/l)	Anthocyanes Al (mg/l)	Anthocyanes TA (mg/l)	Indice pvp	Indice Ionisation
Témoin	1	3,5	20	2,3	635	457	178	28	15
	2	3,3	20	2,5	477	360	117	24,5	27
Pigeage	1	3,4	19	2,5	593	314	279	47	30
	2	3,35	20	2,5	452	292	160	35,5	32

1 = après fermentation malolactique ; 2 = après 6 mois de garde en fûts.

L'application du calcul précédent à l'étude de l'origine de la couleur rouge de ces vins conduit aux trois densités partielles (Tableau VI) : dTA est très élevée pour le vin avec pigeage du marc ; elle représente plus de la moitié de la couleur alors que dTAT constitue la base de la couleur du

TABLEAU VI

Origine de la couleur rouge de deux vins de Merlot issus de la même vendange élaborés avec et sans pigeage

		d 520	dAI	dTA	dTAT	% dAI	% dTA	% dTAT	$\frac{dTA}{TA^*}$
Témoin	1	0,738	0,215	0,071	0,452	29	10	61	0,40
	2	0,775	0,199	0,187	0,389	26	24	50	1,60
Pigeage	1	0,710	0,126	0,408	0,176	18	57	25	1,46
	2	0,784	0,135	0,299	0,350	17	38	45	1,87

* TA est exprimé en g d'anthocyanes par litre.

témoin (plus de 60 %). Dans les deux cas, la contribution des anthocyanes libres est faible (seulement 20 à 30 % de la couleur totale), le reste est surtout dû aux anthocyanes combinées aux tanins qui présentent des structures variées. Le pigeage qui favorise le contact entre ces deux pigments conduit à des associations très colorées (avec des absorptions dans le bleu et dans le jaune) décolorables par le SO_2. La vinification classique avec remontage entraîne la formation de complexes qui absorbent surtout dans le rouge, qui ne sont pas décolorables par un excès de SO_2 et qui ne sont donc pas pris en compte dans le résultat du dosage des anthocyanes.

2) Au cours de la conservation du vin en fûts de bois, la matière colorante est le siège de nombreuses transformations dues à l'oxydation et à la variation de température des chais. Dans les 2 cas (Tableau V) la concentration en anthocyanes diminue et cependant l'intensité de la couleur augmente (Tableau IV). Au bout de 6 mois, la composition et l'origine de la couleur des 2 vins sont très voisines :

Par rapport aux premières analyses (Tableaux IV et VI), la contribution du jaune augmente dans le témoin, celle du rouge augmente dans le vin issu de la cuve à pigeage et celle du bleu diminue dans les deux cas. dTA du témoin augmente et dTAT diminue ; c'est l'inverse pour l'autre vin ; dAI est à peu près constante en raison de la diminution du pH due à la précipitation des sels. Tout se passe comme si l'oxygène entraînait la transformation de la structure des complexes présents après la vinification et favorisait la coloration des TA ; les vins possèdent moins de TA

(Tableau V) mais $\frac{dTA}{TA}$ est plus élevé dans les deux cas (Tableau VI).

On observe la résultante de plusieurs réactions qui interviennent en même temps, il s'agit :

1) des réactions de condensation des anthocyanes et des tanins mettant en jeu l'éthanal et différentes structures de tanins ; elles conduisent à des molécules qui sont plus colorées que les anthocyanes elles-mêmes et partiellement décolorées par un excès de SO_2 ; d520 augmente, éventuellement d620 aussi, suivant la nature des tanins.

2) des réactions d'oxydation qui transforment la structure et la couleur des différentes molécules :

Les anthocyanes sont partiellement dégradées avec perte de la couleur rouge. (d520 et d620 diminuent).

Les tanins se polymérisent et brunissent (d420 augmente).

Les combinaisons tanins-anthocyanes colorées, formées pendant la vinification, sont oxydées, leur structure est perturbée et la couleur

évolue vers l'orange (d420 augmente, d620 diminue). Celles qui sont incolores (flavènes polymérisées, première partie) peuvent éventuellement se colorer par oxydation (d520 augmente).

3) des réactions qui entraînent la disparition des molécules par précipitation, quand les différents polymères sont trop volumineux et par adsorption des pigments sur les colloïdes (peptides, polysaccharides).

L'interprétation de l'origine de la couleur de ces deux vins, à partir des nouvelles données exposées dans cet article, confirme l'importance déjà signalée par GLORIES (1978) des anthocyanes combinées aux tanins, décolorées ou non par un excès de SO_2. Elle permet de préciser le rôle de l'oxygène qui entraîne des transformations de structure de ces molécules mais qui est indispensable à leur coloration, en accord avec les travaux de PONTALLIER (1981). Compte tenu du fait que la couleur des vins vieux est surtout due aux combinaisons non décolorées par un excès de SO_2, à titre dhypothèse, il est logique de supposer que la tenue de la couleur rouge au cours du vieillissement en bouteilles, caractérisé par une lente évolution, dépend plus de la valeur de dTA du vin, à la fin de sa période d'élevage, que de dTAT. (dTA diminue toujours, plus ou moins rapidement suivant les conditions).

CONCLUSION

A partir des résultats obtenus dans la première partie de ce travail, nous proposons une méthode d'étude de la couleur en assimilant les anthocyanes libres du vin au mélange de pigments extraits des pellicules de Cabernet-Sauvignon et en faisant intervenir la décoloration du vin par un excès de SO_2. On classe ainsi les combinaisons tanins-anthocyanes en pigments décolorables par un excès de SO_2 et en pigments non décolorables qui sont susceptibles de posséder une structure plus complexe. La densité optique du vin à 520 nm est divisée en trois valeurs : dAI, dTA, dTAT dont on peut calculer les limites et qui permettent d'interpréter l'origine de la couleur rouge du vin. En outre, la mesure des absorbances du vin à 420, 520 et 620 nm, ainsi que la détermination d'indices caractéristiques du spectre, conduisent à une meilleure connaissance de la composition de la couleur du vin et de sa nuance, qui traduit de façon satisfaisante la sensation visuelle du dégustateur.

L'application à titre d'exemple, de ces nouvelles données, à l'étude de la couleur de deux vins provenant de vinifications différentes et élevés en fûts pendant six mois, confirme l'importance de ces différentes combinaisons dont la couleur dépend beaucoup du degré d'oxydation du milieu ; elle permet de montrer les différences d'origine et d'évolution de la couleur de ces deux vins.

ANNEXE ANALYTIQUE

1) **Mesure de la couleur** (à effectuer dès l'ouverture de la bouteille)

d420, d520, d620 = mesures des densités optiques du vin à 420 nm, 520 nm et 620 nm, sous 1 mm de parcours optique, par rapport à H_2O distillée.

$$IC = d420 + d520 \; ; \; \text{teinte} = \frac{d420}{d520} \text{ (Sudraud, 1958)}$$

$$IC' = d420 + d520 + d620$$

$$420\,(\%) = \frac{d420}{IC'} \times 100 \; ; \; 520\,(\%) = \frac{d520}{IC'} \times 100 \; ; \; 620\,(\%) = \frac{d620}{IC'} \times 100$$

$$dA\,(\%) = \left(1 - \frac{(d420 + d620)}{2 \times d520}\right) \times 100$$

2) **Dosage des anthocyanes** (décoloration par SO_2, RIBÉREAU-GAYON et STONESTREET, 1965)

On prépare une solution de composition suivante :

1 ml vin + 1 ml Et(OH) à 0,1 % HCl V/V (HCl 12 N) + 20 ml solution HCl 2 % dans H_2O V/V (HCl 12 N)

10 ml de cette solution dans 1er tube + 4 ml H_2O distillée

10 ml de cette solution dans 2^{e} tube + 4 ml solution hydrogenosulfite de Na à 15 % (solution du commerce d = 1,24 diluée au 1/2)

Mesure de la densité optique des 2 tubes à 520 nm sous 1 cm de parcours optique par rapport à H_2O distillée, après 15 minutes d'attente

C (mg/l) = 875 Δd

Δd = différence de densité optique entre les 2 tubes.

3) **Indice de pvp** (GLORIES, 1978)

Percolation de 10 ml de vin sur une colonne (1,8 x 20 cm) contenant à peu près 15 ml de pvp insoluble (ou pvpp, ou Polyclar AT) préalablement lavé avec HCl (12 N) et rincé avec H_2O (GLORIES, 1976).

Elution avec 100 ml H_2O distillée (jetée), suivie de l'élution avec 100 ml de solvant hydroalcoolique Ha (70 EtOH, 30 H_2O, 1 HCl (N)) qui est conservée et évaporée sous vide presque jusqu'à sec. Ajustage à 10 ml de cet éluat avec la solution synthétique à pH 3,2 (acide tartrique à 5 g/l neutralisé au 1/3, 10 % Et(OH)).

Dosage des anthocyanes du vin (Co) et de cette solution (CAI)

$$I = \left(\frac{Co - CAI}{Co} \right) \times 100$$

4) **Indice d'ionisation** (GLORIES, 1978)

Mesures à effectuer dès l'ouverture de la bouteille

a) Mesure de la densité optique à 520 nm sous 1 mm de parcours optique du vin dilué (10 ml vin + 2 ml H_2O) → d1

Mesure de la densité optique à 520 nm sous 1 mm de parcours optique du vin sulfité après 5 minutes d'attente (10 ml vin + 2 ml solution hydrogenosulfite de Na d = 1,24) → d2

$$\Delta d\alpha = (d1 - d2) \frac{12}{10} = \text{Contribution, au pH du vin, des anthocyanes}$$

colorées à la densité optique à 520 nm.

b) Mesure de la densité optique à 520 nm sous 1 cm de parcours optique du vin acidifié (pH 1,15) (1 ml vin + 7 ml HCl $\frac{N}{10}$ + 2 ml H_2O) → d3

Mesure de la densité optique à 520 nm sous 1 cm de parcours optique du vin acidifié et sulfité, après 5 minutes d'attente (1 ml vin + 7 ml HCl $\frac{N}{10}$ + 2 ml solution hydrogenosulfite de Na d = 1,24) → d4

$$\Delta d\gamma = (d3 - d4) \frac{100}{95} = \text{densité optique de la totalité des molécules}$$

d'anthocyanes sous forme colorée

$$I = \frac{\Delta d\alpha}{\Delta d\gamma} \times 100$$

Manuscrit reçu le 12 juillet 1984 ; accepté pour publication le 5 septembre 1984.

RÉSUMÉ

Dans ce travail sont discutées et interprétées les différentes analyses nécessaires à la mesure de la couleur des vins rouges : densités optiques à 420, 520 et 620 nm, dosage des anthocyanes, détermination des indices de p.v.p. et d'ionisation.

Les contributions à la densité optique à 520 nm des anthocyanes libres et des combinaisons entre les tanins et les anthocyanes sont étudiées.

L'étude de la couleur de deux vins provenant de vinifications différentes et élevés en fûts pendant six mois est effectuée à titre d'application.

SUMMARY

The various analysis required for the measure of the red wines color are discussed and explained : absorbance at 420, 520 and 620 nm, determination of anthocyanins, p.v.p. and ionisation index.

The part played in the absorbance at 520 nm by the free anthocyanins and the tannins-anthocyanins complex is investigated.

The study of two red wines from two vinifications and stored in barrels for six months is carried out as an application.

ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Arbeitsgang werden die verschiedenen Analysen, die zur Farbmessung der Rotweine erforderlich sind, besprochen : Optische Farbkompakte bei 420, 520 und 620 nm ; Dosierung der Anthocyanen, Determinierung der Richtzahlen von PVP und Ionisation.

Es wird ebenfalls untersucht, in wie weit die freien Anthocyanen und Kombinationen von Tannins und Anthocyanen zum optischen Farbkompakt bei 520 nm beitragen.

Die Farb- Untersuchung von zwei Weinen aus verschiedenen Weinbereitungen und 6 Monate langer Flablagerung dient als Anwendungs-Hinweis.

RESUMEN

En este trabajo se discuten e interpretan los diferentes análisis necesarios para una medida del color en los vinos tintos : densidad óptica a 420, 520 y 620 nm, valoracion cuantitativa de antocianos y determinación de indices de p.v.p. y de ionización.

Se estudia la influencia en la densidad óptica a 520 nm tanto de los antocianos libres como de sus combinaciones con los taninos.

A titulo de aplicación práctica se compara el color de dos vinos procedentes de vinificaciones distintas y criados en toneles de roble durante seis meses.

RIASSUNTO

In questo lavoro le differenti analisi necessarie alla misura del colore dei vini rossi sono discusse ed interpretate : densità ottica a 420, 520 e 620 nm, dosaggio degli antociani determinazione degli indici di p.v.p. e d'ionizzazione.

Le contribuzioni alla densità ottica a 520 nm degli antociani liberi e delle combinazioni tra i tannini e gli antociani sono studiate.

Per due vini conservati in botti durante sei mesi e che provengono da vinificazioni differenti, lo studio del colore è effettuato a titolo d'applicazione.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BROUILLARD R., DELAPORTE B. et DUBOIS J.-E., 1978. Chemistry of Anthocyanin Pigments. 3. Relaxation Amplitudes in pH jump Expriments. *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6202-6205.

GLORIES Y., 1976. Recherches sur la structure et les propriétés des composés phénoliques polymérisés des vins rouges III. Fractionnement des composés phénoliques avec la polyvinylpyrrolidone (p.v.p.) *Connaissance Vigne Vin,* **10**, N° 1, 51-71.

GLORIES Y., 1978. Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Thèse Doctorat ès Sciences.* Université de Bordeaux II.

GLORIES Y., 1984. La couleur des vins rouges I. Les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin,* **18**, (3), 195-217.

HRAZDINA G., 1970. Column Chromatographic isolation of the anthocyanidin - 3,5 - diglucosides from grapes. *J. Agric. Food Chem.,* **18**, N° 2, 243-245.

PONTALLIER P., 1981. Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges. Role des phénomènes oxydatifs. *Thèse Docteur Ingénieur,* Université de Bordeaux II.

RIBÉREAU-GAYON P. et STONESTREET E., 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim.,* **9**, 2649-2652.

SOMERS T.C. et EVANS M.E., 1974. Wine quality : Correlations with colour density and anthocyanin. Equilibria in a group of young red wines, *J. Sci. Food. Agric.,* **25**, 1369-1379.

SUDRAUD P., 1958. Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.,* **7**, 203-208.

WULF L.W. et NAGEL C.W., 1978. High pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of Vitis Vinifera *Am. J. Enol. Vitic.,* **29**, 42-49.