ÉTUDE DU BRUNISSEMENT DES VINS BLANCS

I. – TRANSFORMATION DES COMPOSES PHÉNOLIQUES AU COURS DU BRUNISSEMENT

J.-C. SAPIS et P. RIBÉREAU-GAYON
Institut d'Œnologie
Université de Bordeaux et Institut National de la Recherche Agronomique.

Sommaire

A. — Introduction.

B. — Méthodes de dosage mises en œuvre.

1. Dosage global des composés phénoliques.
2. Dosage des tanins condensés à base de leucoanthocyanes.
3. Réaction avec la vanilline.
4. Dosage séparé des ortho-diphénols et des ortho-triphénols.
5. Application aux vins blancs de la méthode de dosage des ortho-diphénols et des ortho-triphénols.

C. — Application à l'étude de l'évolution des composés phénoliques au cours du brunissement des vins blancs.

1. Test de brunissement accéléré.
2. Evolution des tanins condensés à base de leucoanthocyanes.
3. Evolution de la réaction avec la vanilline.
4. Evolution de la teneur en composés phénoliques totaux.
5. Evolution de la teneur en ortho-diphénols et en ortho-triphénols.

D. — Conclusion.

E. — Références bibliographiques.

A. — INTRODUCTION

Le phénomène du brunissement des vins blancs a fait l'objet, depuis longtemps, de recherches nombreuses ; ce phénomène représente en effet un grave inconvénient car l'apparence des vins, leur goût et leur arôme se trouvent profondément altérés.

Dans l'état actuel des connaissances, la nature chimique de la couleur jaune des vins blancs n'est pas connue (1) ; il est donc particulièrement difficile d'interpréter les transformations de cette coloration. Cependant, compte tenu de la composition chimique des vins blancs, les mécanismes susceptibles d'apporter l'explication du phénomène du brunissement sont les suivants :

1° Intervention des pigments bruns formés par la réaction entre les sucres et les protéines ; cette réaction, connue sous le nom de réaction de Maillard, a fait l'objet d'études approfondies (2, 3, 4, 5); Il est cependant peu probable que cette réaction intervienne dans les vins blancs ; en effet, elle requiert des pH élevés et de faibles teneurs en eau du milieu.

2° Influence de l'azote présent dans les vins. ZINTCHENKO (6) note que la sensibilité des vins blancs vis-à-vis du brunissement dépend de la quantité de matières azotées et plus particulièrement de la teneur en azote aminé. D'après cet auteur, un vin contenant 200 mg/l d'azote aminé pour 350 mg/l d'azote total est très sensible au brunissement ; pour des teneurs inférieures en azote aminé, cette sensibilité est fonction du pH ; des pH acides renforcent la résistance du vin. Le processus invoqué est celui d'une désamination oxydative qui entraîne une accumulation d'aldéhydes qui donne au vin « le goût et le ton de madère ». Cependant, AGABALIANTZ et GLONINA (7) notent que ces processus ne sont pas capables. à eux seuls, d'être responsables du brunissement des vins blancs et que d'autres composés oxydables en sont probablement responsables.

3° Oxydation (de nature chimique ou enzymatique) des composés phénoliques présents dans le vin.

Cette oxydation (8) correspond à une transformation des ortho-diphénols en benzoquinones, accompagnée d'une polymérisation conduisant à des produits bruns-noirs ; dans le monde animal la formation de mélanines correspond à une réaction de ce type.

En ce qui concerne les boissons fermentées, HARRIS et RICKETTS (9, 10) ont mis en évidence une corrélation entre la formation des troubles dans la bière et la teneur en leucoanthocyanes. Dans le cas du vin, divers auteurs (11, 12) ont montré que certains traitements qui enlèvent une partie des composés phénoliques et des leucoanthocyanes en particulier, renforcent la résistance du vin vis-à-vis du brunissement. CANTARELLI (12), travaillant sur des solutions de polyphénols purs, a mis en évidence « le rôle prédominant joué par les leucoanthocyanes et par les catéchines » au cours du brunissement.

Notre travail est une étude de l'influence des composés phénoliques sur le phénomène du brunissement des vins blancs. A cet effet, nous avons appliqué à plusieurs échantillons, avant et après brunissement, diverses méthodes de dosage des composés phénoliques ; nous avons cherché ensuite à interpréter les variations observées.

B. — METHODES DE DOSAGE MISES EN ŒUVRE

Pour caractériser les composés phénoliques présents dans les vins blancs nous avons utilisé quatre méthodes :

— Dosage global par l'utilisation du réactif de Folin-Ciocalteu.

— Dosage des tanins condensés à base de leucoanthocyanes par la méthode Masquelier (14).

— Réaction avec la vanilline.

— Dosage séparé des ortho-diphénols et des ortho-triphénols.

Cette dernière méthode, qui n'avait jamais été appliquée aux vins blancs, a fait l'objet d'une étude approfondie.

1. Dosage global des composés phénoliques.

Principe.

Pour réaliser le dosage global des composés phénoliques des vins blancs, nous avons utilisé la méthode colorimétrique basée sur l'emploi du réactif de Folin-Ciocalteu. Ce réactif, qui est une variante du réactif

de Folin-Denis, est préparé de la façon suivante : 100 g de tungstate de sodium et 25 g de molybdate de sodium sont dissous dans 700 cm^3 d'eau distillée ; on ajoute 50 cm^3 de H_3PO_4 à 85 %, 100 cm^3 de HCl concentré et on porte à ébullition sous reflux durant 10 heures. On ajoute ensuite 150 g de sulfate de lithium, quelques gouttes de brome et on porte à nouveau à ébullition durant 15 minutes. On refroidit et on complète à 1 litre. Au cours de la réaction en présence de phénols, le mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique est réduit en un mélange d'oxydes de tungstène et de molybdène de couleur bleue. Cette coloration est proportionnelle à la concentration en composés phénoliques.

Ce réactif diffère légèrement du réactif de Folin-Denis, en particulier par la présence de HCl concentré et de sulfate de lithium. Nous avons successivement essayé ces deux réactifs et nous avons retenu le second ; il donne des intensités de coloration plus importantes avec les phénols réagissant faiblement et réagit moins avec les diverses substances susceptibles d'interférer (13) ; d'autre part, le réactif de Folin-Denis conduit, au moment de l'addition de carbonate de sodium nécessaire au dosage, à des précipitations qui nécessitent des mesures colorimétriques immédiates après l'addition du réactif.

Mode opératoire.

Dans une fiole jaugée de 100 cm^3 on introduit successivement :

1 cm^3 de vin blanc,

5 cm^3 de réactif (Merck),

10 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 20 %.

On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on attend une heure pour que la réaction soit stabilisée et on effectue les mesures colorimétriques à 700 mμ sous 1 cm d'épaisseur.

Précision des mesures.

La précision des mesures a été établie sur douze échantillons qui ont fait l'objet de trois déterminations successives (tableau 1).

TABLEAU 1

Précision des mesures dans le cas du dosage global des composés phénoliques (réactif de Folin-Ciocalteu)

Echantillons	Densité optique			Précision des mesures (%)
1	0,360	0,390	0,380	4,2
2	0,370	0,370	0,380	1,8
3	0,160	0,180	0,185	8,5
4	0,360	0,350	0,350	1,9
5	0,480	0,520	0,520	5,1
6	0,270	0,275	0,280	1,8
7	0,280	0,295	0,295	3,4
8	0,265	0,295	0,280	5,3
9	0,260	0,270	0,270	2,2
10	0,355	0,370	0,370	4,1
11	0,220	0,235	0,230	3,5
12	0,300	0,305	0,305	1,5

2. Dosage des tanins condensés à base de leucoanthocyanes.

Principe.

Actuellement, on effectue le plus généralement le dosage des tanins condensés à base de leucoanthocyanes en utilisant la propriété de ces corps d'être transformés en anthocyanes rouges, par chauffage en milieu acide (8). On termine le dosage par une mesure colorimétrique.

Nous avons utilisé la méthode mise au point par MASQUELIER (14), basée sur la fixation des leucoanthocyanes des vins blancs sur la poudre de polyamide (nylon).

On dissout la poudre dans le butanol-chlorhydrique ; les leucoanthocyanes sont transformées, par chauffage à 100 °C, en anthocyanes qui sont dosées colorimétriquement.

Mode opératoire.

A une prise d'essai de 1 cm^3 de vin blanc on ajoute 9 cm^3 d'eau et 0,2 g de poudre de polyamide. On agite pendant 10 minutes, centrifuge et rejette le surnageant ; on procède à deux lavages à l'eau distillée et à un lavage avec de l'alcool absolu qui permet à la réaction colorée ultérieure de se développer en milieu anhydre. Le culot est dissous dans 5 cm^3 du

réactif (n-butanol 5, acide chlorhydrique pur 1) et on porte 30 minutes au bain-marie bouillant. Les leucoanthocyanes se transforment en anthocyanes. Après refroidissement, on effectue les mesures colorimétriques à 550 mμ sous 1 cm d'épaisseur.

Précision des mesures.

La précision des mesures a été établie sur douze échantillons qui ont fait l'objet de quatre déterminations successives (tableau 2).

TABLEAU 2

Précison des mesures dans le cas du dosage des tanins condensés à base de leucoanthocyanes

Echantillons	Densité optique				Précision des mesures (%)
1	0,370	0,380	0,400	0,380	4,7
2	0,340	0,350	0,420	0,420	10,9
3	0,170	0,160	0,160	0,190	11
4	0,295	0,300	0,320	0,320	4,2
5	0,690	0,740	0,700	—	4,2
6	0,225	0,225	0,250	0,270	11,5
7	0,170	0,170	0,185	0,190	6,7
8	0,245	0,225	0,250	0,260	8,1
9	0,260	0,235	0,265	0,260	7,8
10	0,350	0,345	0,380	0,370	5,2
11	0,150	0,160	0,160	0,160	4,4
12	0,260	0,250	0,245	0,260	3,1

3. **Réaction avec la vanilline.**

Principe.

La vanilline se condense sur le noyau phloroglucinol des molécules de flavanes (leucoanthocyanes et catéchines) en donnant une coloration rouge. Les flavones et les flavonols ne réagissent pas. Egalement les molécules de flavanes engagées dans les formes polymérisées, constituant les tanins condensés, ne réagissent pas (8). Par conséquent, cette réaction permet, en première approximation, d'apprécier l'état de polymérisation des tanins condensés qui commande les propriétés de ces substances.

Mode opératoire.

(RIBEREAU-GAYON et STONESTREET, 15).

A 2 cm^3 de vin blanc dilué au quart, on ajoute 2 cm^3 de réactif. Celui-ci est préparé en dissolvant 1 g de vanilline dans 100 cm^3 d'acide sulfurique à 70 %. Il se développe une coloration rouge dont on mesure la densité optique à 500 mμ sous 1 cm d'épaisseur.

On prépare quatre échantillons dans les conditions suivantes :

Tube n° 1.

2 cm^3 de vin blanc dilué au quart,

2 cm^3 de réactif.

La densité optique D_1 de ce tube correspond à la somme des densités optiques du vin dilué au quart, du réactif et de la réaction colorée du réactif avec les phénols du vin.

Tube n° 2.

2 cm^3 de vin dilué au quart,

2 cm^3 de H_2SO_4 à 70 %.

La densité optique D_2 de ce tube correspond à celle du vin en milieu acide.

Tube n° 3.

2 cm^3 de solution synthétique (10 ° d'alcool, 5 g d'acide tartrique neutralisé au 1/3),

2 cm^3 de réactif.

La densité optique D_3 de ce tube correspond à la coloration du réactif.

Tube n° 4.

2 cm^3 de solution synthétique,

2 cm^3 de H_2SO_4 à 70 %.

Ce tube sert de solution de référence ; c'est par rapport à lui que sont mesurées D_1, D_2 et D_3. La densité optique correspondant à la réaction de la vanilline sur les phénols du vin est exprimée par : $D = D_1 - (D_2 + D_3)$.

Précision des mesures.

La précision des mesures a été établie sur dix échantillons qui ont fait l'objet de trois déterminations successives (tableau 3).

TABLEAU 3

Précision des mesures dans le cas du dosage des tanins au moyen de la réaction avec la vanilline

Echantillons	Densité optique			Précision des mesures (%)
1	0,218	0,238	0,228	4,3
2	0,258	0,273	0,258	3,8
3	0,278	0,278	0,278	0
4	0,215	0,230	0,215	4,5
5	0,211	0,213	0,201	3,3
6	0,209	0,209	0,197	3,4
7	0,238	0,238	0,243	1,6
8	0,186	0,199	0,186	4,7
9	0,128	0,115	0,118	6,6
10	0,138	0,133	0,133	2,9

4. Dosage séparé des ortho-diphénols et des ortho-triphénols.

Principe.

Nous avons signalé l'intervention des groupements ortho-dihydroxylés dans l'oxydation des phénols ; il était donc tout indiqué de chercher à faire le dosage de ces groupements.

La méthode employée a été mise au point par KING et WHITE (16), en s'inspirant des travaux de KURSANOV et ZAPROMETOV (17) ; elle permet de doser séparément différents types de noyaux à fonction phénol présents dans un même milieu. Elle est basée sur la formation d'une coloration violette stable avec les sels ferreux en présence de tartrate de sodium et de potassium ; dans ces conditions, seuls réagissent les ortho-diphénols et les ortho-triphénols.

La réaction dépend de la composition chimique du milieu et particulièrement de son pH. KING et WHITE ont montré qu'à pH 8,3, la coloration obtenue avec le pyrogallol (ortho-triphénol) est la même dans un tampon acétate que dans un tampon borate ; par contre, dans le cas du pyrocatéchol (ortho-diphénol) la coloration obtenue est plus importante dans un tampon acétate.

Afin de déterminer avec exactitude la valeur des intensités de ces réactions colorées, dans les deux tampons, nous avons procédé aux mesures étalons rassemblées dans le tableau 4.

TABLEAU 4

Mesures étalons pour le dosage du pyrogallol et du pyrocatéchol en présence de sels de fer, dans les deux tampons de pH 8,3

Poids (mg/l)	PYROGALLOL Densité optique de la réaction		PYROCATECHOL Densité optique de la réaction	
	Tampon borate	Tampon acétate	Tampon borate	Tampon acétate
50	0,185	0,185	0,037	0,125
100	0,370	0,360	0,080	0,270
200	0,712	0,714	0,155	0,550
300	1,100	1,080	0,240	0,795
400	—	—	0,330	1,080

Les chiffres relatifs au pyrogallol montrent que l'intensité de la réaction colorée est la même dans le tampon acétate que dans le tampon borate (fig. 2) ; on obtient deux droites superposables. Pour le pyrocatéchol, les deux courbes étalons ne sont pas superposables (fig. 1) et la comparaison des pentes de ces deux droites montre que l'intensité de la réaction est 3,3 fois plus importante dans le tampon acétate que dans le tampon borate.

Pour doser séparément les groupements ortho-dihydoxylés et ortho-trihydroxylés en mélange, on effectue la réaction dans un tampon acétate d'une part et dans un tampon borate d'autre part, tous les deux de pH 8,3, on exprime les résultats en mg/l de pyrogallol (tri-OH) et de pyrocatéchol (di-OH).

Si A est la densité optique obtenue dans le tampon acétate, B celle obtenue dans le tampon borate, a la densité optique correspondant aux groupements ortho-dihydroxylés dans le tampon borate, b celle correspondant aux groupements ortho-trihydroxylés dans le même tampon, on aura le système d'équations suivant :

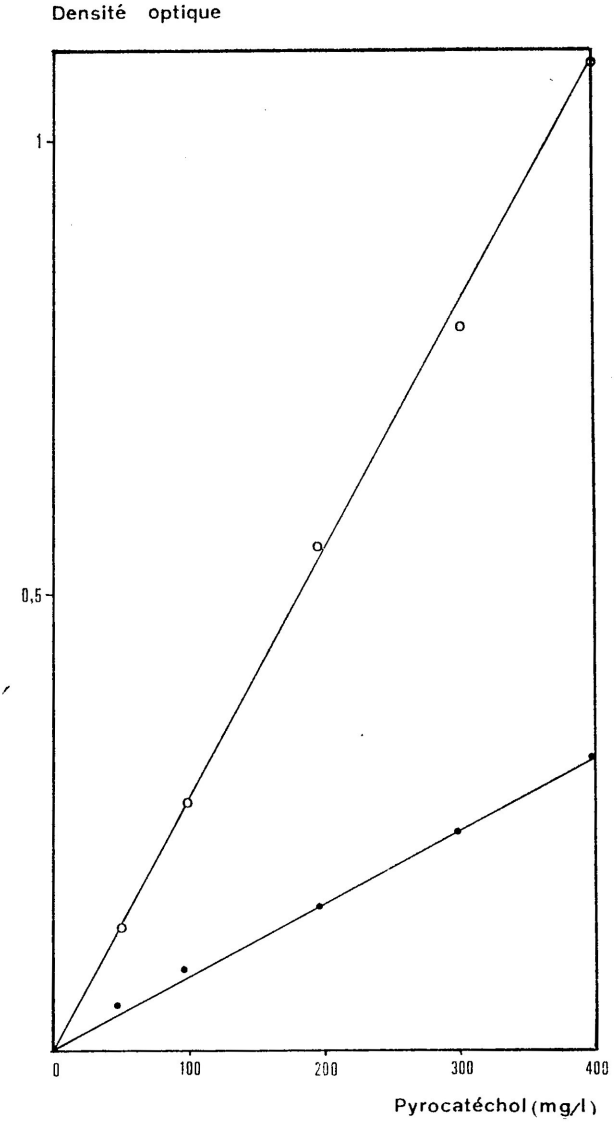


Fig. 1. - Courbes étalon pour le dosage du pyrocatéchol dans un tampon borate (.-.) et dans un tampon acétate (o-o).

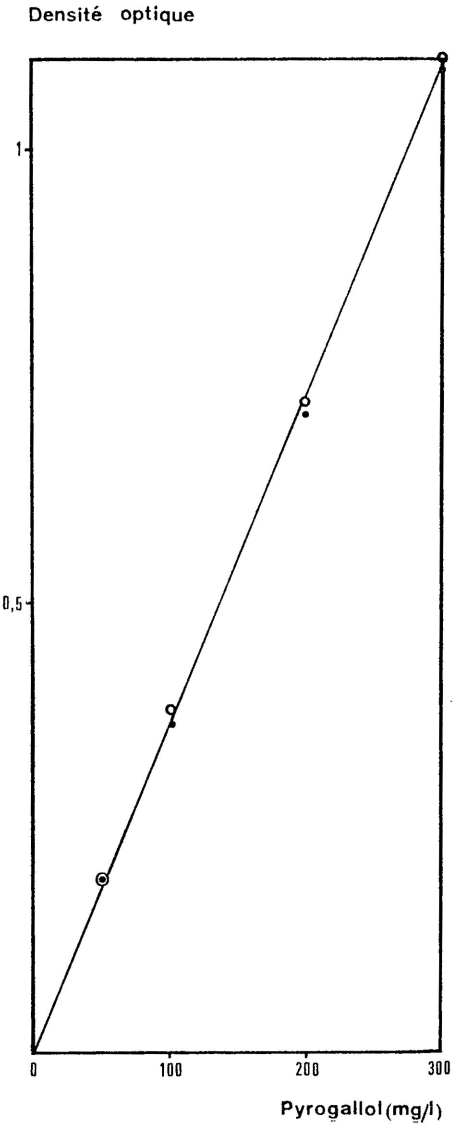


Fig. 2. - Courbes étalon pour le dosage du pyrogallol dans un tampon borate (.-.) et dans un tampon acétate (o-o).

Tampon acétate : $A = 3{,}3\ a + b$ (2).

Tampon borate : $B = a + b$ (1).

D'où on tire : $a = \frac{A-B}{2{,}3}$; $b = B - \frac{A-B}{2{,}3}$

En rapportant a et b aux courbes étalons (fig. 1 et 2) on en déduit les concentrations en groupements ortho-dihydroxylés et ortho-trihydroxylés exprimées en poids de pyrogallol et de pyrocatéchol.

Mode opératoire.

Dans leurs travaux, KING et WHITE préconisent le choix d'une prise d'essai contenant 1 à 5 mg de phénols.

Après expérimentation sur divers vins blancs, nous avons adopté les proportions suivantes qui donnent les meilleurs résultats.

Dans une fiole jaugée de 50 cm^3 on introduit successivement :

10 cm^3 de vin blanc,

10 cm^3 de réactif,

25 cm^3 de tampon.

On ajuste le pH à 8,1-8,3, avec NaOH N dans le cas du tampon borate, avec NH_4OH à 10 % dans le cas du tampon acétate et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La réaction colorée se développe immédiatement et reste stable. Les mesures colorimétriques sont faites à 550 mμ sous 1 cm d'épaisseur.

Le réactif est préparé en dissolvant 1 g de sulfate ferreux anhydre et 5 g de tartrate double de sodium et de potassium dans 1 litre d'eau ; conservé à l'abri de l'air ce réactif se conserve bien.

Le tampon borate est préparé en dissolvant 3,092 g d'acide borique et 3,728 g de chlorure de potassium dans 250 cm^3 d'eau et en ajoutant la quantité de NaOH N pour amener le pH aux environs de 8,1-8,3. Le tampon acétate est constitué par une solution aqueuse d'acétate d'ammonium à 10 % à laquelle on ajoute, au moment de l'emploi, la quantité de NH_4OH à 10 % nécessaire pour amener le pH à 8,1-8,3.

Précision des mesures.

La précision des mesures a été établie sur dix échantillons qui ont fait l'objet de deux déterminations successives (tableau 5).

TABLEAU 5

Précision des mesures dans le cas du dosage séparé des ortho-diphénols et des ortho-triphénols

Echantillon	Densité optique de la réaction dans le tampon acétate		Précision des mesures (%)	Densité optique de la réaction dans le tampon borate		Précision des mesures (%)
1	0,317	0,325	1,2	0,221	0,224	0,9
2	0,243	0,270	5,4	0,150	0,152	0,6
3	0,275	0,275	0	0,145	0,151	2,0
4	0,180	0,177	1,1	0,088	0,090	**1,1**
5	0,235	0,240	1,2	0,125	0,125	0
6	0,156	0,160	1,2	0,078	0,081	2,5
7	0,227	0,230	0,9	0,122	0,128	2,4
8	0,175	0,170	1,7	0,090	0,090	0
9	0,157	0,160	1,2	0,087	0,085	1,1
10	0,130	0,130	0	0,070	0,075	4,1

Contrôle des dosages.

On ajoute à un vin blanc donné des quantités connues et croissantes de pyrogallol et de pyrocatéchol. On effectue la réaction selon le mode opératoire décrit précédemment ; on compare les densités optiques de l'échantillon de vin blanc additionné de produit pur et celle d'une solution pure de titre correspondant.

TABLEAU 6

Contrôle du dosage des groupements ortho-dihydroxylés

	TENEUR	
	Théorique	Trouvée
Vin témoin = 55 mg/l		
Vin témoin + 50 mg/l	105	98
Vin témoin + 100 mg/l	155	150
Vin témoin + 150 mg/l	205	195
Vin témoin + 200 mg/l	255	250
Vin témoin + 250 mg/l	305	305
Vin témoin + 300 mg/l	355	345

TABLEAU 7

Contrôle du dosage des groupements ortho-trihydroxylés

	TENEUR	
	Théorique	Trouvée
Vin témoin = 26 mg/l		
Vin témoin + 50 mg/l	76	82
Vin témoin + 100 mg/l	126	122
Vin témoin + 150 mg/l	176	184
Vin témoin + 200 mg/l	226	240

5. Application aux vins blancs de la méthode de dosage des groupements ortho-diphénols et ortho-triphénols.

Nous avons appliqué cette méthode à la détermination de la teneur en groupements ortho-dihydroxylés et ortho-trihydroxylés de 30 échantillons de vin blanc.

Nous avons cherché à exprimer les résultats en poids de pyrogallol et de pyrocatéchol en rapportant les chiffres exprimés en densités optiques à des gammes étalons de référence établies avec les produits purs correspondants.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 8. Ils montrent que la teneur en groupements ortho-dihydroxylés, exprimée en pyrocatéchol, varie de 16 à 103 mg/l ; ce tableau montre d'autre part la présence de groupements ortho-trihydroxylés, dont la concentration, exprimée en pyrogallol, est comprise entre 12 et 118 mg/l, avec une moyenne de 33 mg/l.

TABLEAU 8

Teneurs en groupements ortho-dihydroxylés et ortho-trihydroxylés de quelques vins blancs

Echantillons	Densité optique dans le tampon acétate	Densité optique dans le tampon borate	Densité optique correspondant à la teneur en groupements ortho-dihydroxylés dans le tampon borate	Teneur correspondante en pyrocatéchol (mg/l)	Densité optique correspondant à la teneur en groupements ortho-trihydroxylés dans le tampon borate	Teneur correspondante en pyrogallol (mg/l)
1	0,192	0,105	0,037	45	0,068	24
2	0,160	0,100	0,026	32	0,074	26
3	0,185	0,099	0,037	45	0,062	22
4	0,177	0,104	0,031	38	0,073	26
5	0,327	0,215	0,048	58	0,167	60
6	0,155	0,089	0,028	34	0,061	22
7	0,300	0,155	0,063	78	0,092	34
8	0,223	0,125	0,042	52	0,083	30
9	0,177	0,106	0,030	35	0,076	28
10	0,190	0,110	0,034	42	0,076	28
11	0,321	0,225	0,041	51	0,184	66
12	0,266	0,151	0,050	62	0,101	36
13	0,275	0,157	0,051	63	0,106	38
14	0,248	0,135	0,049	61	0,086	32
15	0,168	0,088	0,034	42	0,054	20
16	0,230	0,125	0,045	55	0,080	29
17	0,180	0,090	0,039	47	0,051	18
18	0,168	0,090	0,033	40	0,057	21
19	0,135	0,073	0,026	32	0,047	16
20	0,375	0,245	0,056	68	0,189	68
21	0,287	0,160	0,055	67	0,105	38
22	0,130	0,084	0,020	24	0,064	22
23	0,210	0,113	0,042	52	0,071	25
24	0,600	0,408	0,083	103	0,325	118
25	0,180	0,105	0,032	39	0,073	26
26	0,125	0,060	0,028	34	0,032	12
27	0,178	0,094	0,036	44	0,058	21
28	0,165	0,103	0,026	32	0,077	28
29	0,263	0,160	0,044	54	0,116	43
30	0,098	0,064	0,014	16	0,050	18

C. — APPLICATION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION DES COMPOSES PHENOLIQUES AU COURS DU BRUNISSEMENT DES VINS BLANCS.

Nous avons appliqué les méthodes de dosage précédemment décrites à divers échantillons de vins blancs avant et après brunissement ; nous avons ensuite cherché à interpréter les variations observées.

1. **Test de brunissement des vins blancs.**

Afin de pouvoir enregistrer, dans un délai raisonnable, des brunissements suffisamment importants pour être mesurables, il était indispensable d'utiliser un test de brunissement accéléré. Au cours de nos essais, nous avons mis au point le test suivant, inspiré de travaux antérieurs (18, 19, 20) : 100 cm^3 sont saturés par l'oxygène pur et placés à l'étuve dans un flacon de 180 cm^3 à 40 °C, pendant sept jours. On enregistre des augmentations de densité optique à 440 mμ variant en moyenne de 15 à 300 %.

Cependant, ce test accéléré ne reproduit peut-être pas exactement les conditions pratiques du brunissement tel qu'il se produit à la température ambiante, en présence seulement de l'oxygène de l'air pendant un temps plus ou moins long.

BERG (18) note que la conservation d'un vin blanc à 49-50 °C durant au moins sept jours en présence d'un taux élevé d'oxygène, permet d'obtenir un brunissement égal à vingt fois celui du même vin conservé à 12 °C et saturé d'oxygène (7 cm^3 par litre).

Pour déterminer la validité du test de brunissement accéléré que nous avons utilisé, nous avons placé deux échantillons d'un même vin blanc dans des conditions de brunissement identiques, décrites plus haut ; on suit régulièrement, en fonction du temps, l'augmentation de la densité optique des deux échantillons, par des mesures de densités optiques à 440 mμ sous 1 cm d'épaisseur.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9.

TABLEAU 9

Validité du test de brunissement accéléré.
Comparaison de l'augmentation de densité optique en fonction du temps de deux échantillons identiques soumis au test de brunissement

Augmentation (%) de la densité optique														
Jours	1	2	4	5	6	7	8	11	12	13	14	19	22	23
Echantillon														
n° 1 ...	18	38	55	81	83	95	100	115	133	155	155	288	316	327
n° 2 ...	24	38	55	83	83	94	111	122	138	155	166	283	300	315

Les chiffres de ce tableau montrent que le brunissement des deux échantillons est tout à fait identique dans les deux cas.

2. Evolution des tanins condensés à base de leucoanthocyanes.

On a soumis soixante-deux échantillons de vins blancs différents au test de brunissement accéléré ; pour chaque échantillon, on détermine l'augmentation de densité optique et la variation de la teneur en leucoanthocyanes (LA).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

De façon à mettre en évidence une relation éventuelle entre l'augmentation de la densité optique et la diminution de LA, nous avons rassemblé les résultats du tableau 10 sous la forme d'un diagramme de dispersion ; chaque point de ce diagramme est déterminé par le couple de valeurs : augmentation de la densité optique (portée en ordonnée) et diminution correspondante de LA (portée en abscisse). Si le nuage de points ainsi obtenu a la forme approximative d'une ellipse dont le grand axe passe par l'origine, les plus grandes valeurs portées en abscisse correspondent aux plus grandes valeurs portées en ordonnée ; cela prouve l'existence d'une corrélation entre les deux valeurs étudiées.

La figure 3 montre que les points correspondant aux couples de valeurs (augmentation de densité optique - diminution de LA) sont dispersés au hasard. Il n'y a donc pas de corrélation apparente entre ces deux valeurs.

TABLEAU 10

Variation de la teneur en leucoanthocyanes au cours du brunissement

Durée de brunissement = 7 jours			Durée de brunissement = 21 jours		
Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Diminution de LA (%)	Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Diminution de LA (%)
1	80	11	41	300	14
2	55	26	42	587	22
3	56	29	43	1 150	11
4	127	25	44	1 025	15
5	46	26	45	190	25
6	105	0	46	813	11
7	111	30	47	220	10
8	67	26	48	557	0
9	23	30	49	273	15
10	70	0	50	214	4
11	27	8	51	407	0
12	31		52	651	0
13	50	28	53	483	0
14	35	6	54	300	0
15	72	0	55	542	0
16	39	14	56	220	0
17	56	17	57	166	0
18	45	22	58	247	0
19	73	21	59	245	0
20	122	4	60	476	0
21	271	100	61	135	0
22	22	3	62	396	0
23	317	100			
24	5	2			
25	46	0			
26	58	5			
27	54	5			
28	42	98			
29	99	0			
30	21	4			
31	33	6			
32	60	20			
33	44	29			
34	177	52			
35	60	30			
36	215	12			
37	82	30			
38	58	38			
39	73	20			
40	84	23			

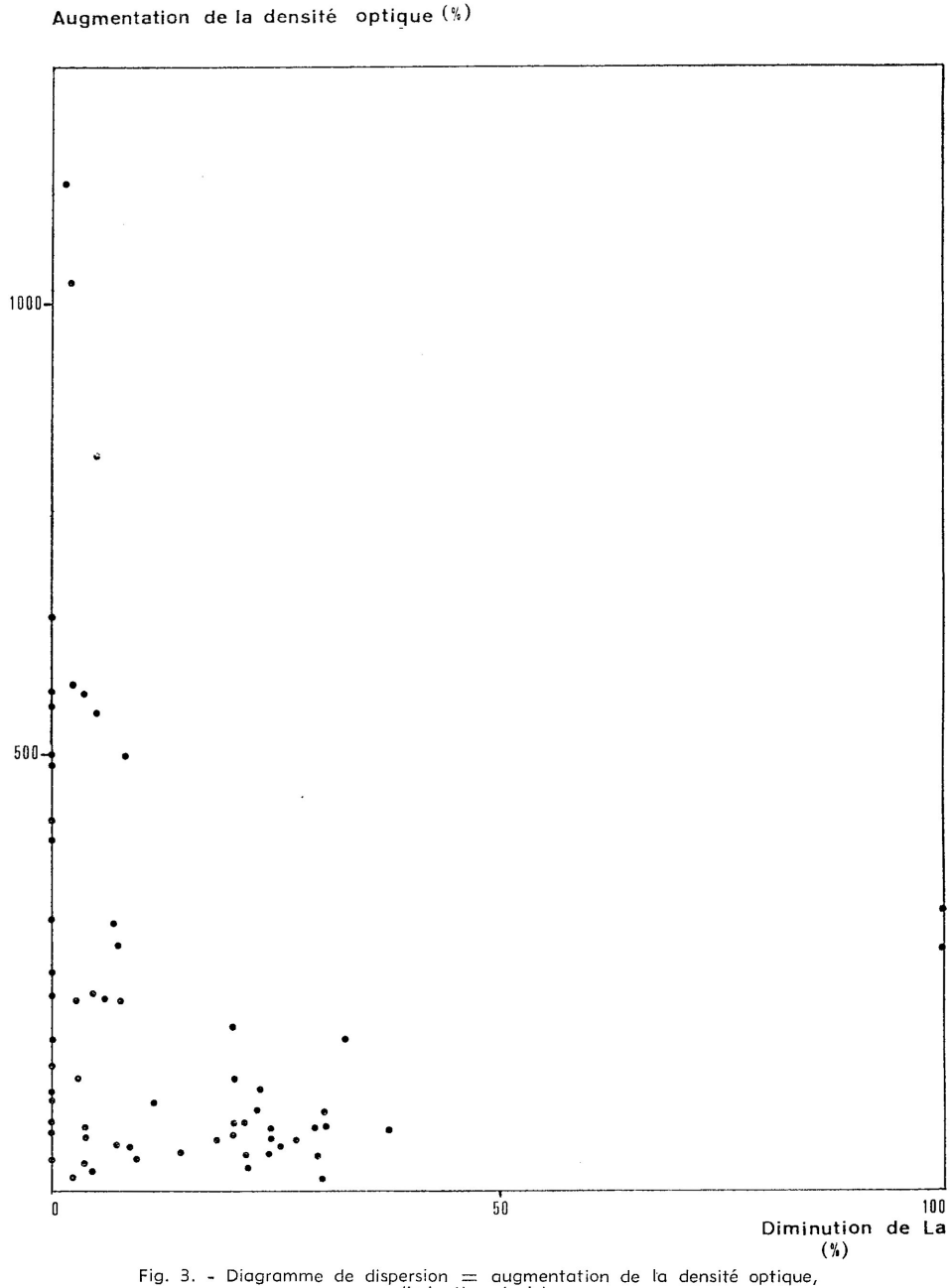


Fig. 3. - Diagramme de dispersion = augmentation de la densité optique, diminution de LA.

Les échantillons du tableau 10 accusent des augmentations de densité optique particulièrement importantes (de 135 à 1150 %). Cela est dû au fait que nous avons volontairement prolongé le test de brunissement pendant trois semaines, au lieu des sept jours habituels ; nous avons pensé, en effet, qu'un brunissement beaucoup plus intense permettrait peut-être de mieux mettre en évidence une éventuelle relation entre le brunissement et la diminution du taux de leucoanthocyanes. Les résultats n'ont pas confirmé cette hypothèse.

3. **Evolution de la réaction avec la vanilline.**

Cette évolution a été suivie sur trente-trois échantillons dont les résultats sont rassemblés dans le tableau 11.

TABLEAU 11

Evolution de la réaction avec la vanilline au cours du brunissement

Durée de brunissement = 7 jours			Durée de brunissement = 21 jours		
Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Diminution de V (%)	Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Diminution de V (%)
1	80	36	22	407	31
2	36	18			
3	57	25	23	651	46
4	128	42			
5	46	57	24	483	32
6	105	53			
7	112	27	25	300	65
8	67	36			
9	24	11	26	542	35
10	70	39			
11	27	35	27	220	33
12	31	21			
13	14	26	28	166	30
14	51	28			
15	36	12	29	247	28
16	72	54			
17	40	40	30	245	30
18	57	34			
19	45	40	31	476	45
20	28	41			
21	74	30	32	135	30
			33	396	35

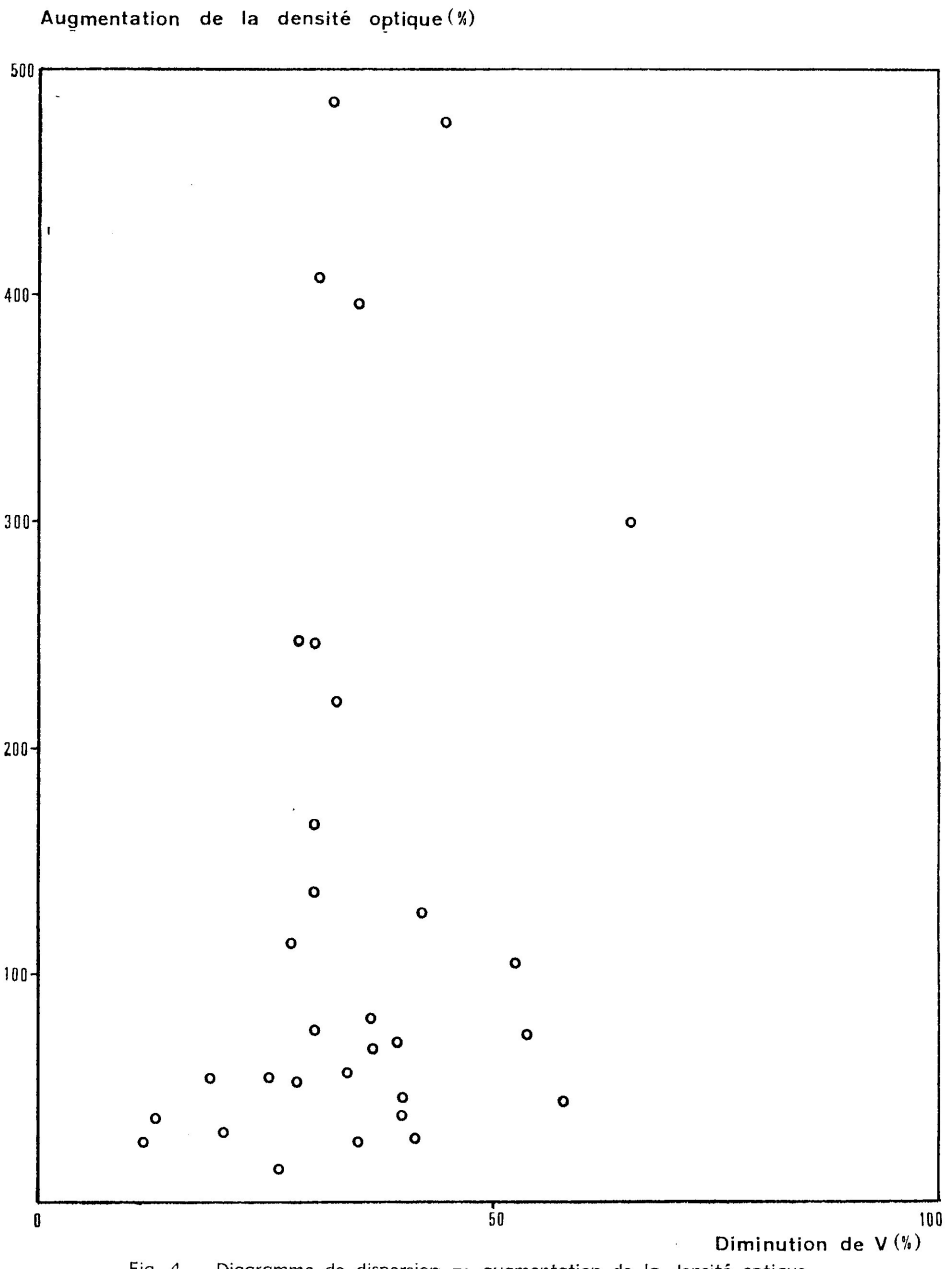


Fig. 4. - Diagramme de dispersion = augmentation de la densité optique, diminution de V.

Comme précédemment, nous avons établi un diagramme de dispersion à partir des résultats du tableau 11 ; dans ce cas également, on ne peut pas mettre en évidence une correspondance entre l'augmentation de la densité optique et la diminution de la réaction avec la vanilline (fig. 4), même dans le cas des échantillons ayant subi le test de brunissement pendant vingt et un jours.

4. **Evolution de la teneur en composés phénoliques totaux.**

L'évolution de la teneur en composés phénoliques totaux a été étudiée sur vingt-deux échantillons de vins blancs différents.

TABLEAU 12

Evolution de la teneur en composés phénoliques totaux au cours du brunissement

Durée de brunissement = 7 jours			Durée de brunissement = 21 jours		
Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Diminution de la teneur en composés phénoliques totaux (%)	Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Diminution de la teneur en composés phénoliques totaux (%)
1	60	16	11	407	28
2	44	15	12	651	24
3	177	2	13	483	23
4	60	9	14	300	37
5	215	16	15	542	25
6	82	1	16	220	22
7	58	6	17	166	21
8	73	11	18	247	28
9	84	3	19	245	25
10	84	0	20	476	29
			21	135	34
			22	396	16

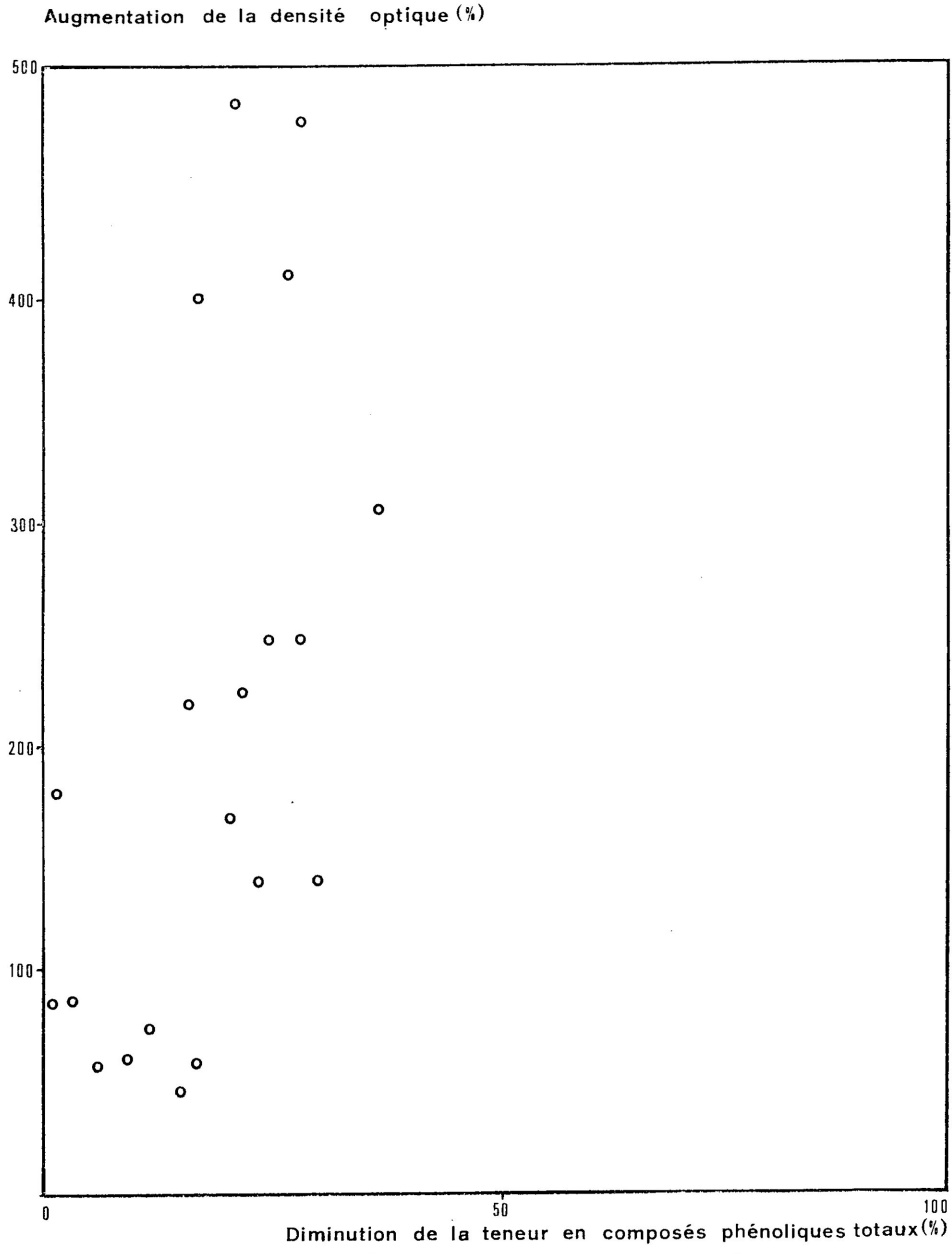


Fig. 5. - Diagramme de dispersion = augmentation de la densité optique, diminution de la teneur en composés phénoliques totaux.

Les résultats du tableau 12 ont été mis sous la forme d'un diagramme de dispersion (fig. 5) ; le brunissement est accompagné d'une diminution des composés phénoliques, mais il n'existe par de relation directe entre l'intensité du brunissement et la diminution de la teneur en composés phénoliques totaux.

5. **Evolution de la teneur en groupements** ortho-**dihydroxylés et** ortho-**trihydroxylés au cours du brunissement.**

Nous avons dosé ces groupements avant et après brunissement sur vingt-deux échantillons de vins blancs différents. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 13 et 14.

TABLEAU 13

Evolution de la teneur en groupements ortho-dihydroxylés et ortho-trihydroxylés au cours du brunissement de 7 jours

Durée de brunissement = 7 jours					
Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Teneur en groupements dihydroxylés (mg/l pyrocatéchol)		Teneur en groupements trihydroxylés (mg/l pyrogallol)	
		Brunissement		Brunissement	
		Avant	Après	Avant	Après
1	60	8	8	68	68
2	44	12	10	54	50
3	177	8	8	73	68
4	60	18	9	44	44
5	215	2	2	68	54
6	82	2	2	86	80
7	58	12	6	41	41
8	73	12	12	85	82
9	84	19	8	92	90
10	300	31	17	61	59

Les résultats montrent que, dans l'ensemble, les variations du taux de ces groupements sont faibles, ce qui d'ailleurs est assez difficilement explicable puisque la diminution des leucoanthocyanes devrait s'accompagner d'une diminution des groupements ortho-dihydroxylés.

TABLEAU 14

Evolution de la teneur en groupements ortho-dihydroxylés et ortho-trihydroxylés au cours du brunissement de 21 jours

Durée de brunissement = 21 jours					
Echantillon	Augmentation de la densité optique (%)	Teneur en groupements dihydroxylés (mg/l pyrocatéchol)		Teneur en groupements trihydroxylés (mg/l pyrogallol)	
		Brunissement		Brunissement	
		Avant	Après	Avant	Après
1	128	32	26	27	27
2	454	46	42	23	23
3	307	36	36	27	27
4	527	56	37	63	58
5	162	34	34	30	22
6	196	78	76	34	33
7	560	53	47	65	30
8	173	36	36	28	28
9	293	12	9	66	65
10	587	48	37	22	66
11	212	47	43	20	15
12	214	36	33	18	18

D. — CONCLUSION

Nous avons suivi l'évolution des composés phénoliques au cours du brunissement des vins blancs à l'aide des méthodes analytiques suivantes : dosage global des composés phénoliques au moyen du réactif de Folin-Ciocalteu, dosage des tanins condensés à base de leucoanthocyanes, réaction avec la vanilline, dosage séparé des ortho-diphénols et des ortho-triphénols.

Dans de nombreux cas on constate une diminution des composés phénoliques ; cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation simple entre cette diminution et l'intensité du brunissement. Cette conclusion rejoint celle de FULLER (21) dont nous n'avons connu les travaux qu'après avoir terminé nos propres essais.

On peut donc conclure que si les composés phénoliques interviennent dans la couleur des vins blancs et dans son brunissement, d'autres constituants chimiques, actuellement inconnus, doivent intervenir également.

Cette première étude montre la difficulté d'un problème qui, cependant, présente une grande importance en œnologie, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue pratique.

E. — REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) RIBEREAU-GAYON P. — La couleur des vins. **Bull. Soc. Hyg. Alim.**, 1965, **53,** 232-248.

(2) ELLIS G.P. — **Adv. Carbo. Chem.**, 1959, 63-64.

(3) HODGE J.E. — Chemistry of browning reactions in model systems. **Agri. Food Chem.**, 1953.

(4) REYNOLDS T.M. — Chemistry of non-enzymic browning I. **Adv. Food Res.**, 1963, **12,** 1-46.

(5) REYNOLDS T.M. — Chemistry of non-enzymic browning II. **Adv. Food Res.**, 1965, **14,** 168-268.

(6) ZINTCHENKO V.I. — Facteurs influençant l'oxydation excessive des vins de table (en russe). **Vin. Vinog.,** 1965, **1,** 10-12.

(7) AGABALIANTZ G. et GLONINA N. — Aminoacides et madérisation du vin (en russe). **Vin. Vinog.,** 1966, **8,** 9-16.

(8) RIBEREAU-GAYON P. — **Les composés phénoliques des végétaux,** Dunod, édit., Paris, 1968.

(9) HARRIS G. et RICKETTS R.W. — **J. Inst. Brew.,** 1959, **65,** 252-259.

(10) HARRIS G. et RICKETTS R.W. — **J. Inst. Brew.,** 1960, **66,** 313-318.

(11) DE VILLIERS J.P. — The control of browning of white table wines. **Amer. J. En.,** 1961, **12,** 25-30.

(12) CANTARELLI C. — Etude de la madérisation et de sa prévention dans les vins blancs. **Ann. Techn. Agri.,** 1968, **numéro spécial.**

(13) SINGLETON V.L. et ROSSI J.A. — Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **Amer. J. Enol.,** 1965, **16,** 144-158.

(14) MASQUELIER J. — Dosage des leucoanthocyanes du vin blanc. Emploi de la poudre de polyamide. **Bull. Soc. Pharm. Bordeaux,** 1963, **102,** 51-52.

(15) RIBEREAU-GAYON P. et STONESTREET E. — Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure. **Chimie Analytique,** 1966, **48,** 188-196.

(16) KING H.G.C. et WHITE T. — **The chemistry of vegetable tanins.** Society of Leather Trade's chemists, Croydon, 1956 (Angleterre).

(17) KURSANOV A.L. et ZAPROMETOV M.N. — **Biokhimia,** 1949, **14,** 467.

(18) BERG H.W. — Varietal susceptibility of white wines to browning. Accelerated storage tests. **Food Research,** 1953, **18,** 399.

(19) CAPUTI Jr.A. et PETERSON R.G. — The browning problem in wines. **Am. J. Enol.,** 1965, **16,** 9-13.

(20) DU PLESSIS C.S. — Polyphenolic compounds of grapes and browning of wines. **Wynboer,** 1965, **mai,** 16-18.

(21) FULLER W.L. — Browning of white wines. Thèse Mast. Sci. Davis, 1965.