

Évolution de la couleur des vins au cours de leur conservation et de leur vieillissement

G. MARGHERI

Istituto Agrario Provinciale San Michele all'Adige, Trento (Italie)

Résumé

Une nouvelle méthode de fractionnement des composés polyphénoliques des vins rouges est proposée afin de déterminer l'apport des tanins et des anthocyanes à la couleur de ces vins au cours de leur conservation et de leur vieillissement. Les tanins totaux ont été précipités par le sulfate de cinchonine et les tanins à un haut degré de polymérisation par le chlorure de sodium; les composés phénoliques à faible degré de polymérisation ont été extraits par l'acétate d'éthyle. Sur les diverses fractions, les réactions physico-chimiques caractéristiques des groupes fonctionnels des polyphénols ont été ensuite appliquées.

L'examen de six vins provenant de 4 régions viticoles typiques d'Italie et d'un vin de presse a montré des différences remarquables tant du point de vue de la qualité qu'à celui de la quantité des composés polyphénoliques. Il en résulte que chaque vin possède sa propre richesse caractéristique en constituants polyphénoliques.

L'auteur a montré aussi que dans certains vins jeunes tel le *Marzemino*, les anthocyanes jouent un rôle prépondérant dans l'intensité colorante du vin, alors que pour d'autres vins (le *Nebbiolo* et le *Primitivo*) c'est le rôle des tanins qui est plus important. Au cours du vieillissement du vin il se produit une diminution des anthocyanes et une polymérisation des leucoanthocyanes; ce qui montre le rôle prépondérant des tanins dans l'intensité de la couleur des vins vieux.

Mots clés : Vins Rouges — Couleur — Polyphénols — Fractionnement —
Tanins — Anthocyanes — Conservation — Vieillissement.

Introduction

Depuis vingt ans, d'importants résultats, tant théoriques que pratiques ont été obtenus à l'Institut d'Oenologie de Bordeaux dans le domaine de la couleur des vins rouges. RIBÉREAU-GAYON (1959, 1973), STONESTREET (1965) et GLORIES (1971, 1974) ont montré que les composés phénoliques des vins rouges sont essentiellement constitués par un mélange de tanins et d'anthocyanes, qui, avec les

acides, sont parmi les constituants les plus importants du vin. En effet, les qualités organoleptiques des vins rouges, couleur, saveur et, en partie bouquet, dépendent essentiellement de leur composition qualitative et quantitative en composés polyphénoliques.

Celle-ci varie avec les cépages, la maturation du raisin, la technologie de préparation du moût, les techniques de fermentation (SUDRAUD, 1963; SINGLETON et ESAU, 1969; POUX et AUBERT, 1969; RIBÉREAU-GAYON, 1972; BOURZEIX et SAUVET, 1973).

Pour une même composition du raisin, il est incertain que les deux derniers facteurs déterminent les différences les plus importantes dans la composition polyphénolique des vins.

On connaît depuis longtemps la nature chimique des pigments rouges ou anthocyanes (RIBÉREAU-GAYON 1959, 1968), des raisins qui se retrouvent au moins partiellement dans le vin après vinification et qui participent à sa coloration. Les tanins du vin sont constitués par un mélange de polymères de flavanes (leucoanthocyanes et catéchines) plus ou moins condensés, et appelés flavanols. Leur masse moléculaire est comprise entre 600 et 3 000; leur structure varie suivant l'âge et leur état physicochimique dans le vin.

GLORIES (1971) a montré que dans les vins rouges jeunes, la masse moléculaire moyenne des tanins est de l'ordre de 1 000 alors qu'elle est de 3 000 dans les vins vieux.

Bien qu'on sache à présent que les molécules de leucoanthocyanes jouent un rôle plus important que celui des catéchines, la structure des oligomères n'a pas encore été bien élucidée.

RIBÉREAU-GAYON, 1973, souligne le fait que les anthocyanes isolés ont une coloration rose-violet très différente de celle du vin, que les tanins isolés sont colorés en jaune et que, par contre, le mélange tanin-anthocyanes, en milieu synthétique de même composition que le vin, acquiert une couleur rouge vif, identique à la couleur du vin jeune.

Selon SUDRAUD (1958, 1963) la teinte de la coloration représente la proportion de couleur jaune par rapport à la couleur rouge et l'intensité correspond à la somme de ces deux couleurs élémentaires.

Dès 1973, RIBÉREAU-GAYON, considérant les processus de transformation des anthocyanes dans le vin rouge, remarquait que certains facteurs modifient la couleur des anthocyanes de façon réversible alors que d'autres entraînent une destruction irréversible.

Les trois principaux facteurs de la disparition des anthocyanes au cours de la conservation et du vieillissement du vin sont l'oxydation des anthocyanes, l'hydrolyse des anthocyanosides en aglycones correspondants conduisant à la formation de particules colloïdales assez grosses pour provoquer la précipitation (BERG, 1963); enfin et, plus vraisemblablement, la combinaison des anthocyanes avec les tanins en présence d'éthanol, substance qui selon SOMERS (1971) et TIMBERLAKE et BRIDLE (1976) en accélère la polymérisation; les tanins subissent en même temps une condensation oxydative qui est déterminante pour la modification de la couleur des vins vieux; ceux-ci prennent une teinte orangé-tuile (RIBÉREAU-GAYON et STONESTREETER, 1965, 1966; SINGLETON et ESAU, 1969; SOMERS, 1971).

Des travaux récents (JURD et SOMERS, 1970; RIBÉREAU-GAYON, 1973; MICHAUD et MASQUELIER, 1973) permettent d'attribuer un rôle important aux tanins catéchiques, dans ce phénomène qui semble lié à la formation de pigments jaunes dérivés du xanthylum.

L'étude des anthocyanes et des tanins reste insuffisante pour interpréter

l'intensité de la coloration du vin. JURD (1967, 1969) a montré la possibilité d'intervention dans la polymérisation des flavanes, des molécules d'anthocyanes.

A ce sujet, les résultats relatifs à la copolymérisation anthocyanes-flavonoïdes et à ses conséquences sur la couleur du vin au cours de sa conservation ont été résumés par SINGLETON et ESAU (1969).

Au cours de la conservation et du vieillissement du vin, SOMERS (1971) a envisagé la formation d'un véritable pigment à la suite d'une réaction de copolymérisation entre molécules d'anthocyanes et de flavanes constitutives des tanins condensés: dans ce pigment, la molécule d'anthocyanane, toujours sous sa forme flavylum ne réagit plus avec l'anhydride sulfureux. La nature de ce pigment a été étudiée en 1973 par RIBÉREAU-GAYON. Les tanins et les anthocyanes jouent donc un rôle prépondérant dans les modifications de la couleur du vin au cours de sa conservation et de son vieillissement.

C'est pourquoi la connaissance de la structure et des propriétés physico-chimiques des composés polyphénoliques des vins rouges permet d'intervenir dans les techniques de vinification de conservation pour obtenir des vins de qualité, d'une parfaite conservation et d'un vieillissement optimum.

On ne pourra trouver de solution satisfaisante au problème des composés phénoliques que lorsqu'on sera en mesure de séparer et de doser individuellement les molécules à différents degrés de polymérisation tout en évitant de modifier les équilibres entre les composés phénoliques du vin.

D'après RIBÉREAU-GAYON et STONESTREETER (1966), MICHAUD et MASQUELIER (1973), les flavanes du raisin et du vin se classent en quatre catégories relativement arbitraires suivant leurs propriétés physico-chimiques et organoleptiques correspondant à différents degrés de polymérisation, allant de 1 à plus de 10 molécules élémentaires.

MASQUELIER *et al.* (1959) ont réussi à éliminer, par addition d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, les composés phénoliques les plus condensés du vin, ceux dont le degré de polymérisation est compris entre l'hexamère et le décamère: ils ont également montré que la précipitation des polymères exige l'absence totale d'alcool dans le milieu. Par centrifugation le précipité a été séparé du liquide surnageant dont on a extrait par l'acétate d'éthyle, les formes faiblement polymérisées; à partir d'un extrait végétal, PERI et POWELL (1971), s'inspirant du mode opératoire de BRUGERARD et LAVERNIER (1952), sont parvenus à séparer les composés polyphénoliques non-tanins des composés tanins-vrais après précipitation de ces derniers par le sulfate de cinchonine.

Étude expérimentale

Nos recherches personnelles ont tendu à la caractérisation des vins en fractionnant leurs composés polyphénoliques selon des modes opératoires simples. Ce fractionnement est réalisé par l'emploi du chlorure de sodium, du sulfate de cinchonine et de l'acétate d'éthyle; on soumet les diverses fractions aux réactions caractéristiques des groupements fonctionnels des polyphénols.

Nous avons étudié différents vins obtenus par vinification traditionnelle de divers cépages issus de quatre régions viticoles caractéristiques d'Italie.

Les résultats, rassemblés dans les tableaux 1 à 7, montrent que les sept vins présentent des différences remarquables, tant qualitatives que quantitatives, dans leurs teneurs en diverses fractions polyphénoliques.

TABLEAU I

Influence de quelques traitements sur la composition en polyphénols d'un vin de Nebbiolo 1975
(1) (intensité colorante 0,87) et d'un vin de Primitivo 1975, (2) (intensité colorante 1,33)
(Analyses effectuées en mars-avril 1976)

	Polyphénols totaux Folin Ciocalteu (mg/l catéchine)		Réaction à la Vanilline (V) (mg/l catéchine)		L A (mg/l de cyanidine)		Anthocyanes (mg/l de cyanidine)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Témoin	2 960	3 000	1 202	867	2 293	2 373	136	186
Après traitement par le sulfate de cinchonine	1 056	1 312	378	256	553	704	36	52
Après traitement par le chlorure de sodium	2 440	2 200	910	572	1 509	1 437	91	102
Extrait par l'acétate d'éthyle. . .	624	472	236	70	243	99	—	—

G. MARGHERI

COULEUR DES VINS PENDANT LEUR CONSERVATION

243

Vins de cépages différents

Le tableau I montre en effet, que l'intensité de la couleur du vin de Nebbiolo (0,87) est très différente de celle du vin de Primitivo (1,33) même si les teneurs en SO_2 et les valeurs du pH de ces deux vins sont identiques; ces deux vins ont la même teneur en polyphénols totaux (2 960-3 000) et les mêmes teneurs en leucoanthocyanes (2 293-2 373). Le vin de Nebbiolo n'a que 50 mg d'anthocyanes par litre de moins que le vin de Primitivo; ils sont cependant très différents par leurs teneurs en polyphénols réagissant avec la vanilline. Le rapport V/LA (RIBÉRAU-GAYON et STONESTRETT, 1966) est de 0,5 pour le Nebbiolo et de 0,36 pour le Primitivo. C'est donc que la proportion de tanins fortement polymérisés est très supérieure dans le vin de Primitivo; ceci est confirmé par le fait que la quantité de flavanes faiblement polymérisés extraite par l'acétate d'éthyle et réagissant avec la vanilline représente 20 p. 100 des polyphénols totaux réagissant avec la vanilline pour le vin de Nebbiolo et seulement 8 p. 100 pour le vin de Primitivo.

Dans le même extrait, après précipitation des tanins par addition de sulfate de cinchonine, il reste dans les vins 62 à 25 p. 100 de polyphénols réagissant avec la vanilline. Il en est de même en ce qui concerne la comparaison des teneurs en leucoanthocyanes faiblement polymérisés et extraits par l'acétate d'éthyle.

On note en outre dans le tableau I que ce solvant extrait 10,5 p. 100 des leucoanthocyanes totaux du vin de Nebbiolo et seulement 4 p. 100 de ceux du vin de Primitivo; dans le même extrait 44 et 25 p. 100 des leucoanthocyanes restent dans le vin après précipitation des tanins par le sulfate de cinchonine; cela prouve que dans ces deux vins les tanins, tout en étant constitués par des polymères de flavanes diversement polymérisés, ont un rôle prépondérant sur l'intensité de la couleur.

Vins de même cépage

Les deux vins de Marzemino (tabl. 2) identiques en ce qui concerne le pH et la teneur en SO_2 , ont également la même teneur en anthocyanes; cependant, leurs teneurs en leucoanthocyanes et en tanins totaux sont très différentes; le vin de Marzemino 2 a deux fois plus de leucoanthocyanes totaux que le Marzemino 1. Dans ces deux vins les tanins sont constitués en grande partie de composés faiblement polymérisés mais avec des taux très différents: en effet, le chlorure de sodium n'a précipité que 6 p. 100 de la teneur en leucoanthocyanes totaux du Marzemino 1 contre 23 p. 100 pour le Marzemino 2; ceci montre que les tanins de ce deuxième vin sont constitués de polymères plus importants que ceux du Marzemino 1.

Après traitement par le sulfate de cinchonine, il reste 62 p. 100 des leucoanthocyanes totaux dans le vin de Marzemino 1 contre 45 p. 100 dans le Marzemino 2. On note dans le tableau 2 que si pour le Marzemino 2 la teneur en leucoanthocyanes de l'extrait à l'acétate d'éthyle est de 66 p. 100, il ne reste plus dans le Marzemino 1 que 50 p. 100 de leucoanthocyanes après précipitation des tanins par le sulfate de cinchonine.

Le rôle des tanins dans l'intensité de la couleur de ces deux vins n'est donc pas tellement déterminant contrairement à celui des anthocyanes qui est primordial: ceci est confirmé par le fait que les anthocyanidines subissent une décoloration immédiate et totale par addition d'un excès d'anhydride sulfureux au pH du vin (SOMERS et EVAN, 1974).

TABLEAU 2

Influence de quelques traitements sur la composition polyphénolique des vins de Marzemino de 1976
(1) Intensité colorante 0,56, (2) Intensité colorante 0,72

(Analyses effectuées en décembre 1976)

	Polyphénols totaux Folin ciocalteu (mg/l catéchine)		Réaction à la Vanilline (V) (mg/l catéchine)		L A (mg/l cyanidine)		Anthocyanes (mg/l cyanidine)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Témoin	1 140	1 680	247	482	342	685	285	308
Après traitement par le sulfate de cinchonine	800	1 008	198	288	210	312	233	242
Après traitement par le chlorure de sodium	960	1 200	225	360	320	462	229	192
Extrait par l'acétate d'éthyle. . .	400	536	159	247	115	200	—	—

G. MARGHERI

COULEUR DES VINS PENDANT LEUR CONSERVATION

245

On peut en outre constater (tabl. 2) qu'après traitement par le chlorure de sodium, il reste 80 p. 100 d'anthocyanes dans le *Marzemino* 1 et seulement 62 p. 100 dans le *Marzemino* 2; ceci montre que dans les deux cas les anthocyanes se trouvent sous des formes physico-chimiques très différentes; ces deux vins ayant des composés phénoliques labiles, c'est-à-dire peu polymérisés vieillissent rapidement et supportent mal une conservation prolongée.

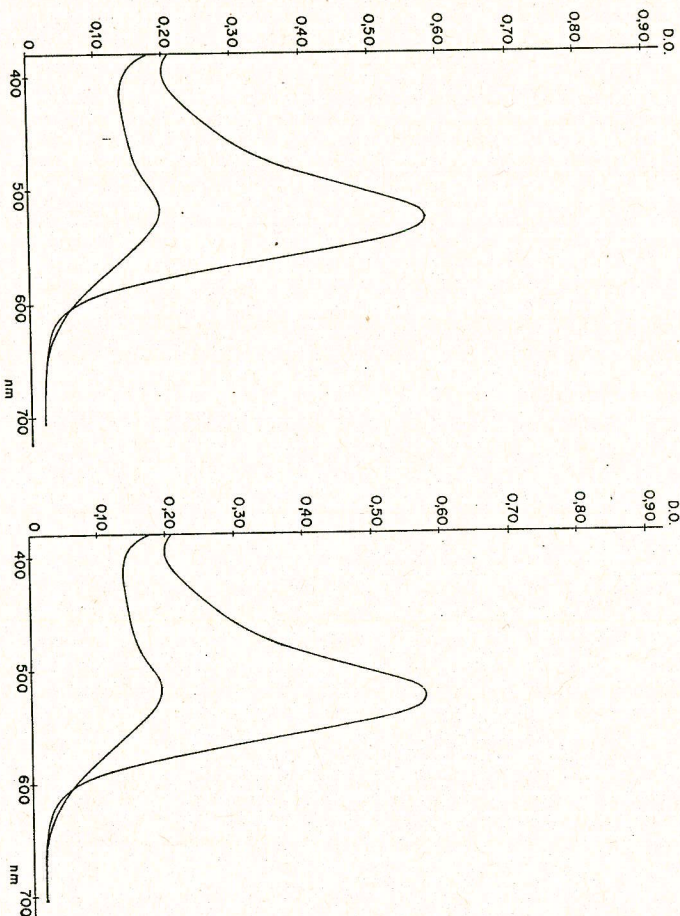


FIG. 1.

FIG. 1. — Spectre d'absorption sur 1 mm d'épaisseur d'un vin de Marzemino 1 avant et après le traitement au métabisulfite de sodium

FIG. 2.

FIG. 2. — Spectre d'absorption sur 1 mm d'épaisseur d'un vin de Marzemino 2 avant et après traitement au métabisulfite de sodium.

La comparaison du tableau 3 montre que le mode de fractionnement des polyphénols que nous avons proposé permet de distinguer aisément un vin de goutte d'un vin de presse.

Vins de presse et de goutte

Le vin de presse a une teneur en composés phénoliques très polymérisés de 61 p. 100 alors que le vin de goutte en contient seulement 26 p. 100. Les anthocyanes précipitent également presque totalement (74 p. 100) quand le vin de presse est traité par le chlorure de sodium; dans ce cas, 73 p. 100 des antho-

TABLEAU 3

Influence de quelques traitements dans la composition polyphénolique d'un vin de goutte de Teroldego de 1975
 (1) Intensité colorante 0,92 et d'un vin de presse de Teroldego 1975, (2) Intensité colorante 1,50
 (Analyses effectuées en décembre 1975)

	Polyphénols totaux Folin Ciocalteu (mg/l catéchine)		Réaction à la Vanilline (V) (mg/l catéchine)		L A (mg/l cyanidine)		Anthocyanes (mg/l cyanidine)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Témoin	1 890	8 000	455	3 600	1 025	6 760	410	437
Après traitement par le sulfate de cinchonine	1 192	3 280	300	1 260	545	1 880	312	188
Après traitement par le chlorure de sodium	1 860	3 760	415	1 800	760	2 460	300	104
Extrait par l'acétate d'éthyle. . .	550	2 080	220	1 090	240	1 150	—	—

G. MARGHERI

TABLEAU 4

Influence de quelques traitements dans la composition polyphénolique de différents vins de Teroldego d'âges différents
 (1) 1975 Intensité colorante 0,91, (2) 1974 Intensité colorante 0,62, (3) 1961 Intensité colorante 0,80
 (Analyses effectuées en mars-avril 1976)

	Polyphénols totaux Folin Ciocalteu (mg/l catéchine)			Réaction à la Vanilline (V) (mg/l catéchine)			L A (mg/l cyanidine)			Anthocyanes (mg/l cyanidine)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Témoin	1 670	1 840	2 240	430	382	310	912	1 055	1 220	380	127	35
Après traitement par le sulfate de cinchonine. . . .	1 136	1 072	832	301	238	119	579	576	440	312	68	12
Après traitement par le chlorure de sodium. . . .	1 480	1 420	1 460	400	270	160	713	844	688	265	68	20
Extrait par l'acétate d'éthyle.	600	484	360	230	168	60	222	166	75	—	—	—

COULEUR DES VINS PENDANT LEUR CONSERVATION

cyanes du vin de goutte restent dans le vin; comme précédemment, ceci montre que les anthocyanes du vin de presse sont sous un état très différent de celui des anthocyanes du vin de goutte.

Vins d'âges différents

Le même mode de fractionnement a été adopté pour l'étude de l'intervention des anthocyanes et des tanins sur la coloration du vin au cours de sa conservation et de son vieillissement. Nous avons analysé 10 vins provenant du même vignoble, de 10 millésimes différents entre 1961 et 1975. Ces vins sont issus de vinifications

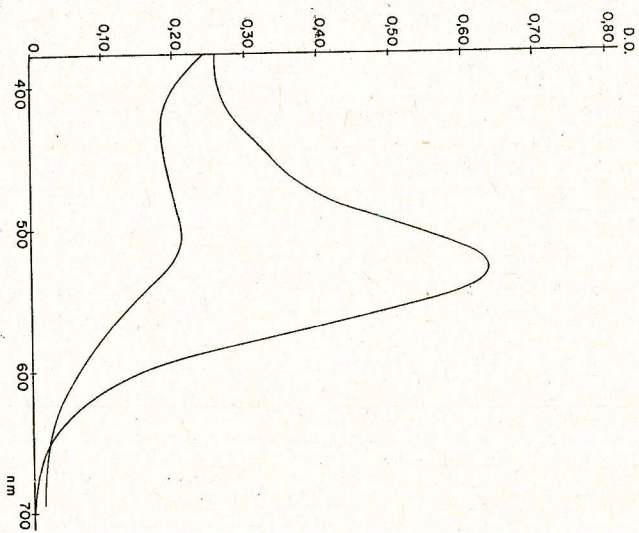


FIG. 3. — Spectre d'absorption sur 1 mm d'épaisseur d'un vin de Teroldego 1975 avant et après traitement au métabisulfite de sodium.

traditionnelles, effectuées dans la même cave, avec des raisins de *Teroldego* provenant de la même zone de production. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4. Les analyses effectuées en décembre 1975 sur le vin de la vendange 1975 montrent que 78 p. 100 des leucoanthocyanes totaux, 93 p. 100 des polyphénols réagissant avec la vanilline et 69 p. 100 des anthocyanes restent dans le vin après traitement par le chlorure de sodium. L'acétate d'éthyle extrait 24 p. 100 des leucoanthocyanes totaux et 53 p. 100 des polyphénols réagissant avec la vanilline; ces résultats sont l'indication d'un faible degré de polymérisation des tanins, ainsi peu colorés; on en déduit que les anthocyanes doivent jouer un rôle important dans la coloration du vin de *Teroldego*.

Le pourcentage des tanins précipités par le chlorure de sodium reste sensible-

ment constant; il s'est donc produit, pendant la conservation, une polymérisation des anthocyanes, formes insolubles dans une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. L'état physico-chimique des molécules d'anthocyanes a donc subi une modification.

Le vin de *Teroldego* 1974 (tabl. 4) après 18 mois de vieillissement ne contient plus que 127 mg par l d'anthocyanes. Le chlorure de sodium et le sulfate de cinchonine en ont fait précipiter la même quantité, près de 50 p. 100.

La fraction des leucoanthocyanes extraite par l'acétate d'éthyle est très faible puisqu'elle ne représente que 16 p. 100 des leucoanthocyanes totaux; au cours du vieillissement, une modification continue de l'état physico-chimique des anthocyanes se produit parallèlement à une diminution des formes monomères ou faible-

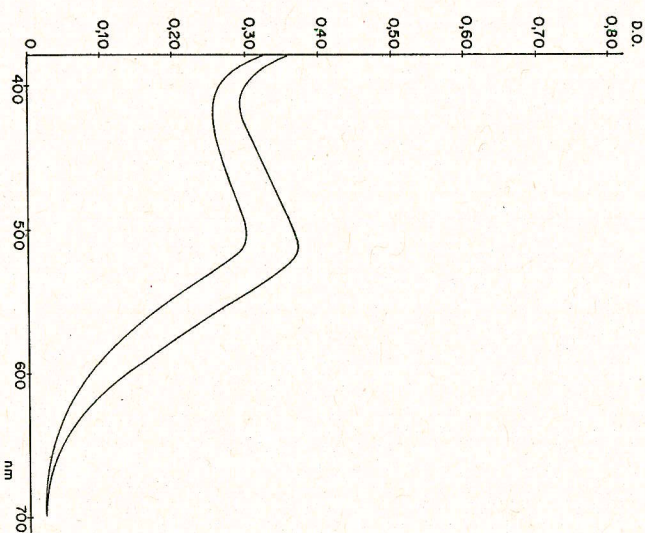


FIG. 4. — Spectre d'absorption sur 1 mm d'épaisseur d'un vin de Teroldego 1971 avant et après traitement au métabisulfite de sodium.

ment polymérisées des leucoanthocyanes, ce qui provoque une augmentation de leur degré de polymérisation.

D'après l'analyse du vin de *Teroldego* 1961 (tabl. 4) le phénomène de polymérisation des leucoanthocyanes apparaît encore plus clairement: en effet, le chlorure de sodium entraîne la précipitation de 44 p. 100 des leucoanthocyanes totaux et de 50 p. 100 des polyphénols réagissant avec la vanilline; avec le sulfate de cinchonine, la précipitation est de 64 p. 100 des leucoanthocyanes totaux et de 62 p. 100 des polyphénols réagissant avec la vanilline.

La teneur en leucoanthocyanes et en polyphénols réagissant avec la vanilline et extraits par l'acétate d'éthyle est très faible (respectivement 6,1 à 20 p. 100) ce qui explique l'augmentation du degré de polymérisation des tanins puisque

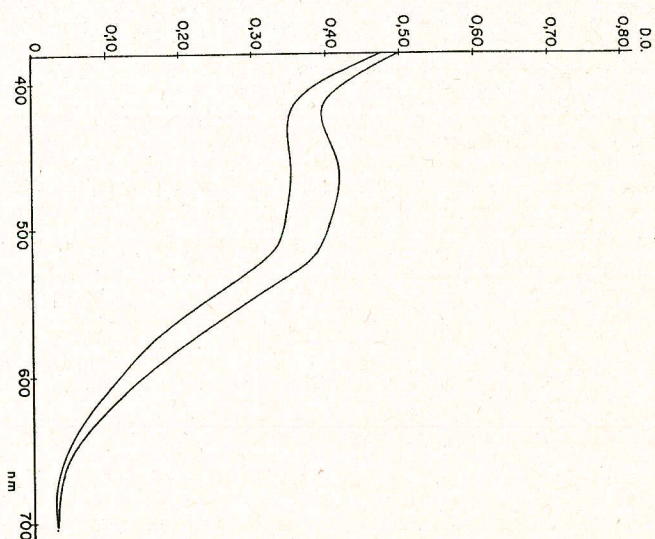


Fig. 5. — Spectre d'absorption sur 1 mm d'épaisseur d'un vin de Teroldego 1961 avant et après traitement au métabisulfite de sodium.

les flavanes se polymérisent par action catalytique acide (SOMERS, 1975, 1976; RIBÉRAU-GAYON, 1973). En effet, l'indice de condensation des tanins passe de 0,47 pour le Teroldego 1975 à 0,23 pour le Teroldego 1961.

La teneur en anthocyanes est très faible et le sulfate de cinchonine a fait précipiter une plus forte quantité d'anthocyanes que le chlorure de sodium. Ceci montre une grande différence entre l'état physico-chimique des vins vieux et celui des vins jeunes.

Conclusion

Nous avons donc constaté que les anthocyanes disparaissent rapidement au cours de la conservation et du vieillissement du vin et que, finalement, ce sont les tanins qui jouent le rôle le plus important dans la couleur orange tuilée du vin vieux. Notre méthode de fractionnement nous a permis de montrer une fois encore que la théorie de la condensation des tanins en fonction du temps (RIBÉRAU-GAYON et STOMSTRÆTER, 1966; GJØRES, 1971) est un fait indiscutable.

Nous pouvons donc conclure que pour caractériser les composés phénoliques des vins rouges et pour étudier leur évolution au cours de la conservation et du vieillissement, le mode de fractionnement que nous avons proposé est une technique valable bien que nous poursuivions nos recherches en vue d'améliorations ultérieures.

Summary

Evolution of the wine colour during conservation and ageing

A new method of fractionating polyphenols of red wines in order to determine the contribution of tannins and anthocyanins to wine colour during conservation and ageing is proposed. The tannins in totality are precipitated by cinchonine sulphate and highly polymerised tannins by sodium chloride. Slightly polymerised phenols are extracted by ethyl acetate. Characteristic functional group reactions of the polyphenols are then employed for these different fractions. The study of six wines from 4 typical Italian viticultural regions and one highly pressed wine showed remarkable differences in terms of quality as well as quantity of the polyphenols.

The result is that each wine has its own characteristic content of polyphenols. It has also been shown that in certain wines such as « Marzemino » anthocyanins play the dominant role in wine colour intensity, however for other wines (Nebbiolo and Primitivo) the tannins are more important. The dominant role of tannins in the colour intensity of old wines is indicated by the fact that during ageing a decrease in anthocyanin content and polymerisation of leucoanthocyanins occurs.

Key-words: Red-wines colours — Polyphenols — Fractionating — Tannins — Anthocyanins — Conservation — Ageing.

Références bibliographiques

- BERG H. W., 1963. Stabilisation des anthocyanes. Comportement de la couleur dans les vins rouges, 1^{er} Symposium International d'Œnologie, Bordeaux, *Ann. Technol. Agric.*, **12**, 247-259.
- BOURZEX M., SAOURT H., 1975. Les anthocyanes du raisin et du vin, *Vignes et Vins, numéro spécial*, 1-28.
- BRUGARD A., TAVERNIER J., 1952. Les matières tanniques dans les Cidres et les Poirés, *Ann. Technol. Agric.*, **3**, 311-343.
- GJØRES V., 1971. Essais de détermination de l'état de condensation des tanins du vin rouge, *Thèse doctorat, 3^e cycle*, Université de Bordeaux.
- GJØRES V., 1974. Recherches sur la structure et les propriétés des composés phénoliques polymérisés des vins rouges, II — Précipitation et extraction en présence de sels minéraux. Action des protéines, *Conn. Vigne Vin*, **8**, 375-393.
- JORD I., 1967. Anthocyanidins and related compounds. XI — Catechin flavylum salt condensation reactions, *Tetrahedron Letters*, **28**, 1057-1064.
- JORD I., 1969. Review of polyphenol condensation reactions and their possible occurrence in the ageing of wines, *Am. J. Enol. Vitic.*, **20**, 191-195.
- JORD I. et SOMERS T. C., 1970. The formation of Xanthylum salts from proanthocyanidins, *Phytochem.*, **9**, 419-427.
- MASQUELIER J., VITTE G., ORTEGA M., 1959. Dosage colorimétrique des leucoanthocyanes dans les vins rouges, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **98**, 145-148.
- MICHAUD J., MASQUELIER J., 1973. Quelques aspects nouveaux de la connaissance des tanins catéchiques, leurs relations avec la vitamine C₂ (P), *Prod. et Prob. Pharm.*, **28** (7).
- PERI C., POMPEI C., 1971. Estimation of different phenolic groups in vegetable extracts, *Phytochem.*, **10**, 2187-2189.
- PERI C., POMPEI C., 1971. An assay of different phenolic fractions in wines, *Am. J. Enol. Vitic.*, **22**, 55-58.
- POUX C., AUBERT S., 1968. Corrélation entre la constitution en composés phénoliques des vins, la température de vinification et les caractéristiques générales de l'année, *Ann. Technol. Agric.*, **17**, 299-313.
- RIBÉRAU-GAYON P., 1959. Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Application au genre *Vitis*, *Livr. Gen. Enseignement*, Paris, p. 106.
- RIBÉRAU-GAYON P., 1968. Les composés phénoliques des végétaux, Dunod, Paris, p. 254.

- RIBERAU-GAYON P., 1972. Évolution des composés phénoliques au cours de la maturation du raisin, II — Discussion des résultats obtenus en 1969, 1970 et 1971, *Conn. Vigne Vin*, 6, 161-175.
- RIBERAU-GAYON P., 1973. Interprétation chimique de la couleur des vins rouges, *Vitis*, 12, 119-142.
- RIBERAU-GAYON P., STONESTREET E., 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge, *Bull. Soc. Chim. France*, 9, 2649-2652.
- RIBERAU-GAYON P., STONESTREET E., 1966. Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure, *Chim. Anal.*, 48, 188-196.
- SINGLETON V. L. et EISAU P., 1969. Phenolic substances in grapes and wine and their significance, Academic Press; New York.
- SOMERS T. C., 1971. The polymeric nature of wine pigments, *Phytochem.*, 10, 2175-2186.
- SOMERS T. C., 1975. In Search of quality for red wines *Food Technol. Australia*, 27 (2), 49-56.
- SOMERS T. C., 1976. Pigment development during ripening of the grape, *Vitis*, 14, 269-277.
- SOMERS T. C., EVAN M. E., 1974. Wine quality: correlation with colour density and anthocyanin equilibrium in a group of young red wines, *J. Sc. Agric.*, 25, 1369-1379.
- STONESTREET E., 1965. Contribution à l'étude des tanins et de la matière colorante des vins rouges, *Thèse de doctorat 3^e cycle*, Bordeaux, p. 77.
- SUDRAUD P., 1958. Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges, *Ann. Techn. Agric.*, 7, 203-208.
- SUDRAUD P., 1963. Étude expérimentale de la vinification en rouge. *Symposium International d'Œnologie, Bordeaux. Ann. Technol. Agric.*, n° spécial.
- TIMBERLAKE C. F., BRIDLE P., 1976. Interactions between anthocyanins, phenolic compounds and acetaldehyde and their significance in red wines, *Am. J. Enol. Vitic.*, 27, 97-105.

INTERVENTION

Caractérisation des différentes fractions constitutives des composés phénoliques du vin rouge, leurs propriétés œnologiques

Y. GLORIES

Institut d'Œnologie,
Université de Bordeaux II (France)

Parmi les composés phénoliques du vin rouge, les tanins et les anthocyanes jouent le rôle le plus important au niveau de la couleur et des propriétés organoleptiques.

On sait aujourd'hui que les tanins du raisin et du vin sont constitués d'un mélange de molécules de flavanes plus ou moins polymérisées appelées proanthocyanidines condensées à la place du terme de flavanols précédemment utilisé et que les anthocyanes existent dans le vin sous forme libre et combinée avec les tanins.

Les procyanidines dimères ont été largement étudiées mais peu de travaux concernent les procyanidines condensées en raison de la difficulté du fractionnement de ces molécules. L'étude de la structure est un point très important; les propriétés de ce groupe de molécules sont sous la dépendance de leur état de condensation.

Les méthodes classiques de fractionnement et d'isolement étant insuffisantes, il nous a paru indispensable de mettre au point une méthode générale permettant l'étude à partir du vin des différentes fractions de tanins et d'anthocyanes.

Cette méthode est une combinaison de différentes techniques, elle comprend :

- La précipitation du vin par l'éthanol pour éliminer les complexes tanins-polysaccharides.
- La précipitation du surnageant précédant par le couple Méthanol-chloroforme pour séparer les molécules condensées.
- La fixation du surnageant et du précipité sur la pvp.
- L'éluion sélective des différents composés par l'eau, les solvants hydro-alcooliques et l'acide formique.