

Mise au point sur les tanins œnologiques et bases d'une nouvelle définition qualitative

Setting up enological tannins and bases for a new qualitative definition

N. VIVAS, N. VIVAS DE GAULEJAC, M.F. NONIER

Tonnellerie Demptos détaché au Centre d'Etude Structurale et
d'Analyse des Molécules Organiques, Université Bordeaux I,
351, cours de la Libération – 33405 Talence
E-mail : n.vivas@cesamo.u-bordeaux.fr

MOTS CLÉS : Tanins œnologiques, composés phénoliques, proanthocyanidols.

KEY WORDS: *Enological tannins, phenolic components, proanthocyanidols.*

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent une brève synthèse sur les acquisitions récentes dans le domaine des tanins œnologiques. En outre, il est fait état d'un nouveau concept d'évaluation des produits commerciaux fondé sur l'estimation de la teneur en matières actives, de leur niveau de polymérisation et de leur état d'oxydation. Il s'agit, en particulier de mesurer la quantité de tanins vrais, de chaque catégorie (ellagitannins, gallotannins, tanins condensés), et non plus une pureté dite «tannique» correspondant, en réalité, à une pureté «polyphénolique». (Bulletin O.I.V., 2002, vol. 75, n° 853-854, pp. 175-186).

ABSTRACT

The authors present a brief summary of recent acquisitions in the field of enological tannins. A new concept of evaluating commercial products based on estimating the contents of active matter, their polymerisation level and their oxidation status. This deals in particular with measuring the quantity of real tannins of each category (ellagitannins, gallotannins, condensed tannins) and not the so called "tannic" purity corresponding in reality to a "polyphenolic" purity. (Bulletin O.I.V., 2002, vol. 75, n° 853-854, pp. 175-186).

Le matériel végétal contient des quantités plus ou moins importantes de composés phénoliques. Les tanins représentent généralement la principale partie de l'extrait polyphénolique total. On a coutume de classer les tanins en deux groupes distincts :

- Les tanins condensés ou proanthocyanidols qui libèrent, après hydrolyse acide, un anthocyanidol, leur donnant leur nom spécifique. Par exemple, dans les pépins, les tanins condensés libèrent au cours de l'hydrolyse acide du cyanidol, on les baptise alors procyanidols.
- Les tanins hydrolysables qui libèrent, après hydrolyse acide, soit de l'acide gallique soit de l'acide ellagique, on les nomme alors, respectivement gallotanins et ellagitanins.

Les tanins industriels sont extraits à partir d'un grand nombre d'espèces végétales et ont pour origine, les parties ligneuses, les fruits, ou les protubérances d'origine pathogène. Leur champ d'utilisation concerne les industries agro-alimentaires, la pharmacologie et même quelques industries lourdes. En œnologie, les tanins commerciaux sont utilisés pour le collage des vins; mais cette pratique reste exceptionnelle. En revanche, ils sont susceptibles d'être employés pour améliorer les caractères gustatifs des vins après un élevage de quelques mois en cuve, et ceux des eaux-de-vie par l'intermédiaire d'un «boisé». Actuellement, ces préparations représentent une part non négligeable dans l'industrie des produits œnologiques et les activités vinicoles; or, le Codex Œnologique International regroupe peu d'informations sur le sujet. Face à la profusion des tanins commercialisés et pour répondre au manque d'informations sur ce type de produits, il s'est avéré utile de distinguer les différentes préparations par l'emploi de méthodes discriminantes¹. Les propriétés des tanins sont liées :

- A leur capacité de former des complexes avec les protéines, ils participent alors à la protection des tissus à l'égard des agressions microbiologiques et leur confèrent des propriétés gustatives intéressantes regroupées sous le terme d'astringence;
- A leur pouvoir antiradicalaire et leur capacité à consommer l'oxygène dissous; dans ce cas ces produits ont des propriétés antioxydantes intéressantes dans le domaine pharmacologique mais aussi agro-alimentaire.

Le terme de tanins œnologiques regroupe tous les produits issus de l'extraction solide/liquide de matériels végétaux frais ou secs, naturellement riches en composés phénoliques. Dans cette fraction, les tanins représentent souvent, mais pas systématiquement, la partie la plus importante. De très nombreuses espèces végétales sont utilisées comme matière première dans la production de tanins œnologiques. Plusieurs tonnes d'extraits de

¹ Vivas, N.; Chauvet, S.; Glories, Y.; Sudraud, P. 1993. *Ind. Agric. Alim.*, 110, 10, 705-713. Vivas, N.; Chauvet, S.; Sudraud, P.; Glories, Y. 1993. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 86, 919, 215-222. Vivas, N.; Bourgeois, G.; Vitry, C.; Glories, Y.; Freitas, V. 1996. *J. Sci. Food Agric.*, 72, 309-317.

châtaignier (*Castanea sativa*) sont produites chaque année en Europe; de même qu'une quantité plus modeste d'extrait de chêne pédonculé (*Quercus robur*) et de chêne sessile (*Q. petraea*). D'autres espèces sont aussi régulièrement employées; il s'agit du mimosa (*Accacia mearnsii*), du myrabolans ou myrobolans (*Terminalia chebula*), du *Q. aegilops* et du *Rhus semialata*. Ces quelques plantes représentent les principales sources de tanins couramment exploitées. Leur utilisation concerne principalement la tannerie et l'industrie agro-alimentaire.

LES CONDITIONS ET LES CONTRAINTES DE LA QUALITÉ

En réalité, le terme de tanins œnologiques est impropre pour qualifier ces préparations. D'abord parce qu'ils n'ont pas été produits spécifiquement pour l'œnologie. La plus grande partie de la production est concentrée autour de quelques grands groupes industriels dont les clients les plus consommateurs sont les activités de tanneries. C'est ainsi que l'essentiel des tanins de châtaignier et de quebracho sont destinés aux tannages des peaux. Il n'y a donc pas, pour la majorité des produits commercialisés, une recherche de l'adaptation aux contraintes et aux particularismes des vins et des moûts. Le secteur vitivinicole étant le plus souvent considéré comme un moyen de diversification secondaire pour les industriels du tanin. Dans ce contexte, il coexiste le plus souvent une large gamme commerciale de marques ayant pourtant pour origine un petit nombre de fournisseurs. Ensuite, il ne s'agit pas réellement de tanins mais d'extraits végétaux totaux, ne subissant pas de fractionnement ou de purification. C'est ainsi que la plupart des produits existants sont riches en polyphénols mais pas obligatoirement en tanins; qui représentent cependant la matière active. Là, il s'agit davantage d'un problème analytique. Réglementairement les tanins dits œnologiques doivent correspondre à un certain niveau de richesse en phénols, estimé par la méthode au permanganate - mode d'évaluation désuet et peu précis - ou par l'indice de Folin Ciocalteu, comme il est prévu dans la prochaine version révisée du Codex Œnologique International. Mais en réalité, par ces méthodes, on évalue l'ensemble des substances réductrices, majoritairement les composés à fonction phénol. C'est ainsi qu'un produit commercial peut être riche en phénols mais pauvre en tanins. On peut, cependant, retenir que ces méthodes globales ne sont pas complètement inutiles, si elles sont accompagnées d'analyses plus spécifiques des groupes moléculaires appartenant à la famille des tanins. Il est, en effet, instructif de connaître, au moins en première approche, le niveau de phénols totaux; une poudre commerciale ayant un indice de phénols bas correspondra systématiquement à une très faible teneur en tanins. A l'inverse, un indice de phénols élevé n'est pas la garantie d'un produit riche en tanins (*Tableau I*). Ce paramètre a malheureusement été oublié dans l'évaluation de la qualité des produits. Nous sommes dans le même contexte que les enzymes pour lesquelles il est largement plus utile de connaître les types d'enzymes et leurs activités respectives plutôt que la teneur en protéines totales des produits commerciaux. Cela soulève un autre problème, il est en effet important de donner sur l'étiquette le nom du tanin contenu dans la poudre parce que les propriétés varient d'un groupe de tanins à l'autre. Nous en résumons les principales dans le *tableau II*.

Tableau I / Table I
 Qualité et composition de quelques tanins œnologiques commerciaux
Quality and composition of several commercial enological tannins

Marques commerciales	Noms communs	Solvant d'extraction	Composition phénolique						Acidité volatile mg ac. acétique/g de tanins
			Phénols totaux unité D.O./g	Proantho-cyanidols mg/g	Ellagitannins mg/g	Gallotannins mg/g	Ac. digallique mg/g	Scopolétine µg/g	
A	Chêne	Eau	17	2	680	2	0	15	2
	Chêne	EtOH	23	4	530	8	0	8	7
	Chêne	Eau	15	2	560	3	0	12	3
B	Châtaignier	Eau	17	2	480	tr.1	4	3	3
	Galles	Eau	24	tr.	0	780	5	0	0,7
	Galles	EtOH	24	1	0	670	7	0	5
	Galles	EtOEt	31	0	0	240	13	1	7
C	Tara	EtOH	27	tr.	0	340	tr.	0	8
	Galles	EtOH	25	tr.	0	590	6	0	6
	Chêne	Eau	23	2	0	5	0	1	1,5
D	Châtaignier	Eau	20	2	230	2	2	2	2
	Chêne	Eau	18	3	125	2	0	14	1
	Chêne	Eau	22	2	270	tr.	0	12	1,5
E	Marc de raisin	Eau	27	260	0	0	0	tr.	2
	Pépins de raisins	Eau	92	630	0	0	0	0	4
	Marc de raisin	Eau + SO ₂	35	320	0	0	0	0	tr.
	Chêne	Eau	24	1	680	2	0	8	2
F	Marc de raisin	EtOEt	32	170	0	0	0	0	3
	Galles	EtOEt	36	0	0	125	13	tr.	7
	Myrabolans	Eau	14	3	85	148	tr.	0	3
G	Galles	Eau + EtOH	25	tr.	0	480	7	0	5
	Châtaignier	Eau	20	1	350	7	6	3	2
H	Quebracho	Eau	26	45	14	0	0	0,7	1

1: traces

Tableau II / Table II
 Propriétés et doses d'utilisation proposées pour quelques grandes familles de tanins œnologiques commerciaux
Properties and quantities to be used for characteristic family of commercial enological tannins

Tanins	Composition	Propriétés	Utilisation	Dose d'emploi
Chêne	Ellagitanins	Molécules oxydables, fortement complexantes, peu actives vis-à-vis des protéines, aromatiques et tanins astringents.	Pour prévenir les effets néfastes des oxygénations en cuves. Pour apporter une impression boisée en bouche. Pour éviter l'apparition d'odeurs de réduction.	15 g/hl 10 g/hl 10 g/hl en 2 fois
Châtaignier	id.	id.	Pour éviter l'apparition d'odeurs de réduction. Pour éliminer des odeurs de réduction. Pour éliminer un excès de cuivre ou de fer.	10 g/hl en 2 fois 10 g/hl en 1 fois 5 à 15 g/hl
Galles	Gallotannins	Molécules oxydables, complexantes, peu actives vis-à-vis des protéines et tanins amers.	Éliminer des odeurs de réduction dans les vins blancs. Éliminer un léger trouble protéique.	5 à 7 g/hl 5 à 10 g/hl
Tanins de raisin	Procyanidines	Molécules actives à l'égard des protéines et tanins astringents	Pour traiter un surcollage, Pour éliminer des protéines, Pour restructurer un vin.	<10g/hl 10 à 20 g/hl 20 à 100 g/hl

Ces premières contraintes ne doivent pas faire oublier les conditions industrielles d'obtention des produits finis destinés à la mise sur le marché. Pour conserver un niveau satisfaisant de rentabilité de l'étape d'extraction – estimée par la proportion d'extrait sec par g ou kg de matériel végétal – il faut agir rapidement, essentiellement parce que les tanins contenus dans les tissus végétaux subissent un ensemble de réactions chimiques et biochimiques conduisant progressivement à leur insolubilisation. Si la matière première doit être stockée, il est alors préférable de la sécher au préalable; les réactions étant alors plus lentes. Le mode d'extraction doit être relativement doux et respectueux pour ne pas forcer la solubilisation de composés fortement polymérisés, de couleur brun-marron et ayant perdu l'essentiel de leurs propriétés de tanins. Des poudres de tanins très sombres et riches en chromophores sont souvent pauvres en fraction dite active de tanins (ATF) et le résultat dans le vin sera décevant, même pour de fortes doses d'utilisation. Les solvants utilisés se limitent à l'eau et à l'éthanol; les autres solvants organiques peuvent laisser des résidus dans les poudres, que l'on retrouve ensuite dans les vins (mais les doses restent très faibles). Un autre inconvénient des solvants organiques est de favoriser la solubilisation de molécules peu ou faiblement polaires; parmi lesquelles on retrouve fréquemment des molécules conférant des caractères d'amertume aux préparations finales. Enfin, le mode de déshydratation – seul mode de conservation satisfaisant d'extraits végétaux riches en phénols – doit au maximum préserver les matières actives dans leur état initial. De plus, le laps de temps entre l'extraction et l'obtention des poudres doit être le plus court possible. Les mauvaises pratiques du processus de fabrication et de formulation se traduisent généralement par l'oxydation des tanins et leur polymérisation. Pour contrôler la qualité d'un processus sur une préparation anonyme de tanins commerciaux, la chromatographie de perméation de gel permet d'estimer la répartition en masse moléculaire des molécules présentes. Comme on sait par ailleurs que les molécules de tanins oligomères sont les plus actives, pour bon nombre de propriétés, il est possible d'écarter les produits pauvres en ATF. Souvent les formes les plus polymérisées sont faiblement solubles et une grande partie se retrouve dans le fond des cuves sous la forme de dépôt brunâtre. D'autre part, ces composés répondent moins aux méthodes de dosage classique; de sorte que le résultat du dosage des tanins diminue comme si il y avait moins de matière active dans les poudres. Ainsi, la notion de fraction tannique active (ATF) complète la gamme des analyses caractérisant un produit commercial et son niveau de qualité au travers de son efficacité.

L'étiquetage de ces produits a évolué. Autrefois, on ne parlait que de tanins. A présent, on voit apparaître des informations plus complètes. Mais pour répondre à toutes les exigences que nous venons de citer plus haut il faut pouvoir y retrouver : la source végétale, le genre, l'espèce et les organes (feuilles, bois, fruits, galles); la richesse en phénols totaux (évaluée par exemple en mg d'équivalents acide gallique par g ou kg de produit); la nature du groupe de tanins majoritaire et sa concentration. Une dizaine d'années a suffi pour renouveler les connaissances sur le sujet, permettant d'abandonner l'emploi des tanins de façon générique au profit d'une démarche plus spécifique².

² Les données synthétiques ont été résumées dans l'ouvrage «Produits œnologiques et auxiliaires d'élaboration des moûts et des vins» sous la direction de N. Vivas, Editions Féret, 2000.

LES AMÉLIORATIONS ATTENDUES POUR L'AVENIR

En reprenant point par point les différentes considérations traitées dans le paragraphe précédent, il est possible de donner les lignes directrices pour la production de tanins de qualité et d'identifier les premiers produits appartenant à la nouvelle génération.

Nous l'avons vu, il existe peu de producteurs de tanins. Ces derniers travaillant davantage pour le secteur du tannage des peaux; gros consommateur de produits de ce type. Mais les exigences œnologiques font que les marques commerciales disponibles ne correspondent pas au besoin des chais. D'ailleurs, dans un passé très récent, la filière vinicole employait relativement peu de tanins, en comparaison avec d'autres produits œnologiques. La création des premiers produits un peu mieux adaptés aux vins, prémices des véritables produits œnologiques ont relancé l'engouement et surtout l'efficacité tangible des traitements de tannage. L'exemple le plus accompli de cette démarche est la production de tanins de raisins². Il s'agit d'extraits riches en proanthocyanidoles, issus de marcs de raisins blancs frais. Ce qui présente plusieurs avantages; d'abord de collecter des molécules de tanins telles que l'on peut les retrouver dans les vins finis ou dans des milieux hydro-alcooliques modèles, avant toute transformation. On a beaucoup cherché à extraire des tanins de marc de raisins rouges, après fermentation. Le résultat a toujours été décevant; essentiellement parce que les fractions actives intéressantes (ATF) avaient déjà été solubilisées au cours de la macération. Un autre avantage réside dans la possibilité de séparer les pellicules et les pépins, pour conduire à la mise sur le marché de produits particulièrement ciblés dans leur composition et leur caractéristique. Il est alors possible de travailler sur les aspects de stabilisation en ciblant précisément l'origine des déséquilibres : ratio tanins pellicules/tanins pépins, stabilisation de la matière colorante, préparation à un élevage oxydatif en cuves ou en barriques. Il serait profitable de suivre une démarche similaire pour les tanins ellagiques extraits du duramen du chêne. Nous trouverions un grand intérêt à produire des poudres issues de bois dont l'origine est connue, provenant exclusivement du bois de cœur et non pas d'un mélange de déchets de tout l'arbre, en se concentrant sur des méthodes douces d'extraction. En effet, les ellagitanins sont des molécules très hydrophiles, qu'il est aisé d'extraire; mais il faut rapidement les conditionner sous forme sèche, une réactivité élevée leur conférant une grande aptitude à s'hydrolyser et à s'oxyder dans les conditions ambiantes en solution dans l'eau. Or, leurs propriétés ne viennent que des formes natives qui captent les métaux, combinent les thiols nauséabonds et détruisent les radicaux libres produits en excès lors d'une aération.

Nous avons également discuté de la confusion entre phénols totaux et tanins, que l'on peut comparer à la matière active. Pour appliquer correctement un traitement aux vins il est impératif de connaître le titre du mélange. C'est ce que l'on fait pour le sulfitage, le collage ou les opérations d'acidification, de désacidification, de bentonitage. Or, pour les tanins on considère à tort la poudre commerciale comme un produit pur. Dans les faits, il n'en est rien. On doit exiger du fabricant de préciser la teneur en tanins vrais, qui représente la seule partie active du mélange (ATF). Pour cela, il faut doser spécifiquement les groupes moléculaires, les méthodes existent et sont facilement applicables sur des poudres de tanins. Certaines méthodes nécessitent des adaptations. Nous comptons prochainement soumettre à

l'OIV la batterie de méthodes nécessaires pour répondre à ce problème. Certains produits répondent déjà à ce critère. En réalité, c'est toute la démarche qualité du secteur qui doit être revue, en prenant les connaissances actuelles comme point de départ. Nous pouvons résumer ce que devraient être les bonnes pratiques d'analyses de la manière suivante :

- 1) l'indication du taux de phénols, d'une part, pour s'assurer du respect de la réglementation³ et, d'autre part, pour une première approche de la richesse du produit en matière active, conditionnant souvent son prix. A des valeurs faibles de cet indice correspondront des préparations pauvres en tanins;
- 2) la nature et la quantité de tanins présents permettent un choix motivé de l'une ou l'autre des préparations commerciales. Car tanins ellagiques, galliques ou proanthocyanidoliques n'ont pas exactement les mêmes aptitudes;
- 3) l'estimation de la fraction tannique active (ATF). La plupart des travaux convergent tous vers le constat de perte d'efficacité plus ou moins prononcée des tanins lorsqu'ils ont subi une polymérisation oxydative ou qu'ils sont simplement de masse moléculaire trop élevée. La chromatographie d'exclusion ou chromatographie de perméation de gel (GPC) permet de connaître, après peracétylation des échantillons, la proportion des formes oligomères et polymères; donnant aussi la masse moléculaire moyenne du mélange et sa polydispersité. La mesure de la coloration jaune des solutions de tanins donne le pouvoir colorant des poudres et leur degré d'oxydation ($E_{1\%}$ à 420 nm). Ainsi pour des produits très polymérisés et de couleur jaune prononcée on peut penser, malgré une augmentation des doses d'emploi, au manque d'efficacité de la préparation commerciale.

UNE UTILISATION PLUS RAISONNÉE

Les tanins dits œnologiques ne sont pas bons à tout. On ne peut pas cacher sous un nom générique une véritable diversité de produits, s'ajoutant à une diversité de production dont l'efficacité avérée n'est jamais garantie *a priori*. Il nous semble donc utile de rappeler les rôles des tanins et leur spécificité.

Les propriétés gustatives des tanins représentent un de leurs principaux caractères communs. Pour les évaluer, nous avons pratiqué des dégustations en solution hydroalcoolique de tanins commerciaux à des concentrations croissantes (*tableau III*). La perception de l'amertume est plus basse pour le tanin de châtaignier et celui de galles, respectivement 48 et 35 mg/l, que pour le tanin de chêne ($S_{50\%}$: 100 mg/l). Cette différence est liée à la présence de molécules à caractère amer dans les extraits de châtaignier et de galles. Pour ces deux préparations, la présence de quantité appréciable de coumarines hétérosiques et d'acide digallique de l'ordre de quelques $\mu\text{g/g}$ (> au seuil de perception de chacune des molécules) explique ces résultats.

³ Il est précisé au Codex Œnologique International que les poudres de tanins doivent contenir plus de 65% de phénols estimés par méthode globale (indice de permanganate ou pour la version actualisée l'indice de Folin-Ciocalteu).

Tableau III / Table III

Détermination des seuils gustatifs de perception des caractères amer, astringent et boisé de quelques tanins œnologiques (seuils donnés pour 50% des dégustateurs, n = 25, résultats donnés en mg/l de solution hydroalcoolique)

Determination of bitterness, astringency and woody threshold for different enological tannins (Threshold calculated for 50% of tasters panel, n = 25, results expressed in mg/l of hydroalcoholic solution)

	Amertume	Astringence	Boisé
Chêne	100	50	460
Châtaignier	48	80	200
Galles	35	67	-

Il convient donc d'utiliser ces produits potentiellement amers à des teneurs compatibles avec la capacité de masquage des caractères gustatifs des composés du vin. L'astringence essentiellement imputable aux tanins est rapidement perçue dans le tanin de chêne ($S_{50\%}$: 50 mg/l) par rapport au châtaignier ($S_{50\%}$: 80 mg/l) et aux galles ($S_{50\%}$: 70 mg/l). On remarque à cet égard que ces deux derniers tanins contiennent moins de tanins dosables que les extraits de chêne. Le caractère boisé, essentiellement perçu au nez, n'apparaît que pour des quantités de tanins de chêne et de châtaignier trop importantes, qui ne sont plus compatibles avec la qualité gustative des vins. Ainsi, ces tanins ne peuvent raisonnablement pas être utilisés comme produits de boitage.

La formation de complexes entre les tanins et les protéines est une propriété connue depuis fort longtemps et valorisée, en particulier, dans le tannage des peaux. Cette propriété est d'ailleurs à l'origine du caractère astringent des tanins, facteur évoqué précédemment. On peut observer que l'ajout de tanins œnologiques à la dose de 100 mg/l, provoque sur un vin blanc sec par exemple la formation d'un trouble mesuré par néphélogométrie. Mais selon la nature du tanin, l'importance du trouble est variable. Les ellagitannins à l'inverse des proanthocyanidines forment peu de trouble. La formation de trouble est parfaitement corrélée à la disparition d'une partie des protéines solubles. Ainsi, pour les proanthocyanidines, cela provoque simultanément la formation d'un trouble abondant et une forte diminution des protéines solubles. Il apparaît alors que pour le traitement du surcollage ou l'élimination de protéines endogènes, il est préférable d'employer des préparations à base de proanthocyanidines.

Les composés phénoliques sont connus pour être des capteurs performants des radicaux libres. Cette propriété est essentielle pour préserver les tissus vivants des dommages causés par les radicaux. Très étudiées dans le domaine médical et pharmaceutique, les activités antiradicalaires à l'origine, pour une part au moins, du *French paradox* sont à l'étude dans les laboratoires œnologiques. Nous avons estimé l'activité antiradicalaire sur l'anion superoxyde d'une série de tanins. On observe d'une façon générale que tous les tanins testés sont antiradicalaires. Les tanins hydrolysables (gallotannins et ellagitannins) étant les plus performants.

Les composés phénoliques et en particulier les tanins sont des substances électroactives, qui peuvent être titrés par méthode potentiométrique directe. Ainsi ajoutées dans les vins, ces molécules sont susceptibles de provoquer, en l'absence stricte d'oxygène, des variations de potentiel d'oxydo-réduction (EH). On observe que les préparations contenant des ellagitanins provoquent des augmentations du EH. Dans les vins rouges, l'effet tampon des composés phénoliques limite le phénomène par rapport au vin blanc. Les préparations à base de gallotanins ont une action très limitée sur le EH, alors que les préparations contenant des proanthocyanidines favorisent la diminution du EH dans les vins blancs. En outre, il convient de noter, qu'après aération d'un vin et déroulement normal du processus oxydatif, le EH à l'équilibre (en absence d'oxygène et après un repos suffisant) est supérieur à sa valeur initiale. L'ajout de tanins commerciaux, indépendamment de leur nature, accentue le phénomène.

En milieu acide, il existe de nombreuses réactions, connues et décrites depuis longtemps, conduisant à la combinaison de thiols et de tanins. Ces propriétés sont communes aux tanins hydrolysables et condensés. En œnologie, cette propriété peut être avantageusement employée pour l'élimination d'une partie des thiols nauséabonds. En solution hydroalcoolique de composition proche du vin nous avons évalué la vitesse de disparition d'un thiol, l'éthánéthiol. En l'absence d'oxygène, les proanthocyanidines et surtout les ellagitanins provoquent une diminution appréciable du thiol, variant, respectivement de 25% à 50% en 60 jours. Mais l'effet des tanins est très largement accentué par l'apport d'oxygène. En condition oxydative, pour une période de 60 jours, les solutions contenant les proanthocyanidines et les ellagitanins ont perdu respectivement 50% et 86% de l'éthánéthiol initial.

Les tanins possèdent sur leurs noyaux phénoliques, des substituants hydroxyles qui peuvent conduire à la formation de complexes composés phénoliques-cations métalliques. C'est ce que l'on nomme des chélates. Souvent, on peut observer que des sels métalliques mis en solution dans un vin blanc conduisent à un précipité brun-verdâtre, caractéristique de ce type de réaction. On note que les ellagitanins et les gallotanins sont capables de former avec le cuivre un plus grand nombre de chélates que les proanthocyanidines. Cette chélation se traduit par la précipitation du complexe et la diminution de la teneur en cuivre dans la solution. Même si dans les vins cette propriété est secondaire, elle peut participer, pour une part, à l'élimination d'une partie du cuivre. Précisons que les chélates formés (cuivre + tanins) restant en solution ont des effets antiradicalaires plus limités que les tanins seuls; ce qui dans certains cas permet une élimination plus importante de thiols nauséabonds.

Les progrès récents dans le domaine de la connaissance des tanins dits œnologiques, nous invitent à l'abandon de l'utilisation générique de ces produits pour un choix raisonné et spécifique.
