LA BIBLIOTHEQUE R&D DEMPTOS
Publications scientifiques et techniques

INCIDENCE DE PRÉPARATIONS COMMERCIALES DE TANINS SUR LES CARACTÉRISTIQUES CHROMATIQUES DES VINS ROUGES

Nicolas VIVAS, Marie-Françoise NONIER et Nathalie VIVAS DE GAULEJAC

TONNELLERIE DEMPTOS, détachée au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO), Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, **33405 TALENCE**.
n.vivas@cesamo.u-bordeaux.fr

L'utilisation de tanins dits oenologiques s'est largement répandue ces dernières années au point de devenir aujourd'hui l'un des produits les plus employés. Il est certain que leurs propriétés peuvent rendre de nombreux services dans le cas de vendanges pourries, insuffisamment mûres ou déficitaires en tanins; nous donnons par ailleurs l'ensemble des propriétés de ces préparations (VIVAS, 1997,2000).

Comme tous les composés phénoliques, les tanins sont particulièrement réactifs entre eux ainsi qu'avec la matière colorante des vins. Leur ajout est donc susceptible de modifier profondément la couleur des vins rouges mais aussi des vins blancs et des rosés. La chimie des polyphénols permet des associations ou des combinaisons dont le résultat influence directement la couleur des vins. Il nous semblait donc important d'étudier ces paramètres pour en préciser l'impact exact sur la couleur des vins rouges. Il va de soit que dans un vin blanc l'ajout d'un tanin de couleur brun-marron ne peut que modifier sa nuance jaune mesurable pour l'absorbance à 420 ou 440 nm.

Concernant l'aspect aromatisant, il est bien certain que ces produits ne doivent pas apporter de substances dont le caractère odorant est identifiable après ajout de tanins. D'ailleurs, les conditions physico-chimiques d'extraction de la fraction polyphénolique de tissus végétaux sont généralement opposées à celles de l'extraction des arômes; pour fabriquer et conditionner un tanin oenologique de qualité, il est fait appel à des méthodes ne permettant pas de valoriser l'aromaticité de la préparation. Les tanins aromatiques sont donc produits ultérieurement par association d'extraits odorants constituant donc une falsification. Il est utile de préciser que si les tanins ne doivent pas apporter d'arômes exogènes, ils peuvent en revanche modifier le profil aromatique endogène du vin. En effet, il est impossible d'inhiber les réactions se produisant entre les proanthocyanidols, ou les ellagitanins et certains groupes de molécules odorantes comme les molécules à fonction thiols.

Notre article ne portera que sur l'aspect couleur en relation avec l'emploi de tanins.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les tanins œnologiques utilisés sont des proanthocyanidols (extraits de pépins de raisins), des gallotanins et des ellagitanins. Leur nature a été vérifiée par des analyses ; leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1. Le vin rouge choisi est un vin rouge de l'année, non traité. La solution modèle hydro-alcoolique, employée pour les mesures spectrophotométriques, se caractérise par : pH = 3,4 ; 5 g/l d'acide tartrique et 12 % d'éthanol.

Les densités optiques mesurées sont D.O 420, 520 et 620 représentant respectivement les couleurs jaune, rouge et bleue-mauve. L'apport d'oxygène, représentant 3 mg/l, est effectué une fois par semaine par aération.

RÉSULTATS

Dans le tableau 2 et la figure 1, nous avons regroupé les caractéristiques chromatiques de solutions hydro-alcooliques préparées juste avant les mesures spectrophotométriques. Globalement, les gallotanins apparaissent comme les solutions ayant le pouvoir colorant le plus faible.

Les ellagitanins et les proanthocyanidols se caractérisent par un spectre visible décroissant dont le maximum est situé autour de 400 nm. La mesure du dA% donne un indice du pouvoir colorant dans le rouge des tanins. Comme tous les résultats de cet indice sont négatifs, ils indiquent qu'aucune de ces préparations n'apportent directement de coloration rouge aux vins.

Dans une seconde expérience, nous avons supplémenté un vin rouge en différents tanins œnologiques (gallotanins, ellagitanins, tanins de raisins) et à deux doses : une dose moyenne de 0,1 g/l et une dose considérée comme forte 0,5 g/l. Les spectres visibles sont regroupés sur la figure 2a et 2b, et l'évolution au cours du temps des densités optiques d 420, 520, 620 nm est reportée sur les figures 3a et 3b. On peut noter qu'il existe deux types d'influence des tanins sur la couleur des vins :

1) Un phénomène copigmentaire dont l'effet est quasiment instantanément visualisé (T0 figures 2a et 2b) ; se caractérisant par un effet hyperchrome (augmentation de la densité optique à 520 nm), et d'un léger effet batochrome de l'ordre de quelques nm (déplacement du maximum d'adsorption vers les plus grandes longueurs d'onde). Dans notre cas, par rapport au témoin l'effet hyperchrome reste inférieur à 10 %. Il est minima pour des doses de 0,1g/l pour les gallotanins et tanins de raisins, respectivement de

TABLEAU 1

Caractéristiques des tanins oenologiques utilisés.

	IPT 1	Phénols totaux Equivalents			Nature et teneur en tanins		
		Catéchine (g/g)	*Ac. Gallique (g/g)*	*Ac. Ellagique (g/g)*	Proanthocyanidols 2 *(g/g)*	Gallotanins 3 *(mg/g)*	Ellagitanins 4 *(mg/g)*
Tanin A	63	-	2.19	-	-	790	-
Tanin B	21	-	-	1	-	-	222
Tanin C	27	2.5	-	-	1	-	-

1: IPT = Indice de phénols totaux
2 : équivalent procyanidols oligomériques de pépins de raisin
3 : équivalent acide gallique
4 : équivalent ellagitanins oligomériques de duramen de *Q. Petraea*

TABLEAU 2

Caractéristiques chromatiques initiales pour trois tanins oenologiques
(C=1 g/l dans une solution modèle : pH=3,4 ;5 g/l acide tartrique; 12 % EtOH)

	Gallotanin A	Ellagitanin B	Tanin de raisin C
Teinte 1	2.5	2.43	2.79
Intensité colorante 2	0.024	0.6	0.655
dA% 3	-50	-46	-56
d420% 4	62.5	62	68
d520% 5	25	25.5	24
d620% 6	12.5	12.5	8

1 : Teinte =D.O 420 / D.O 520
2 : IC = D.O 420 + D.O 520 + D.O 620
3 : dA% = { 1-(D.O 420 + D.O 620)/(2xDO 520)}x100
4 : d420% = (D.O 420/IC)x100
5 : d520% = (D.O 520/IC)x100
6 : d620% = (D.O 620/IC)x100

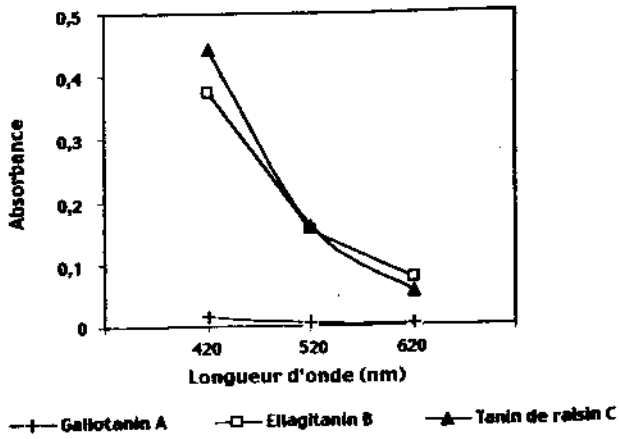

Figure 1

Caractéristiques chromatiques initiales
pour trois tanins œnologiques de nature différente
(C = 1 g/l dans une solution modèle ;
pH = 3,4 ; 5 g/l ; acide tartrique, 12% EtOH)

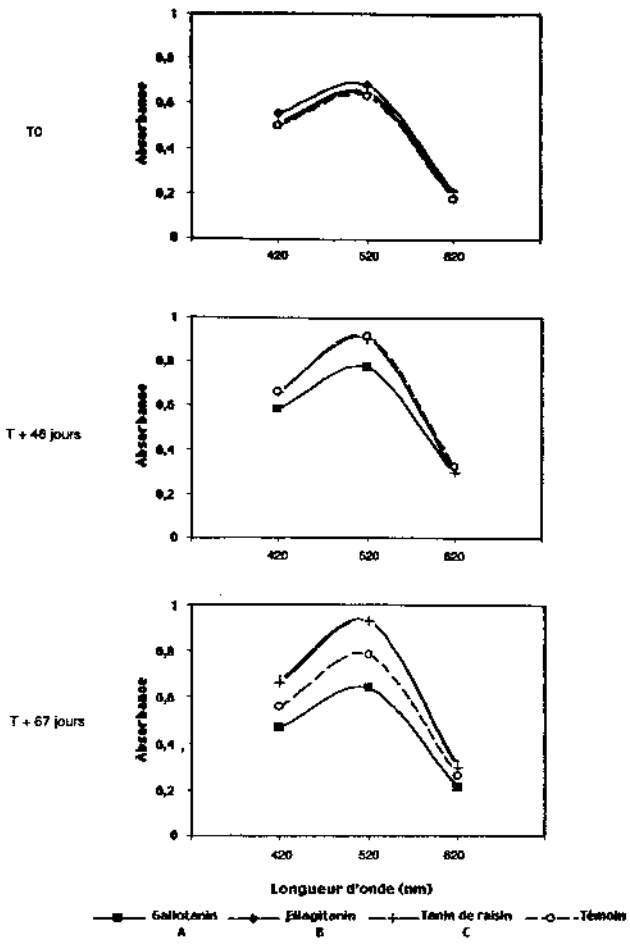

Figure 2a

Influence d'un ajout de tanins œnologiques (C=0,1 g/l) sur la coloration d'un vin rouge : suivi de l'absorbance au cours du temps

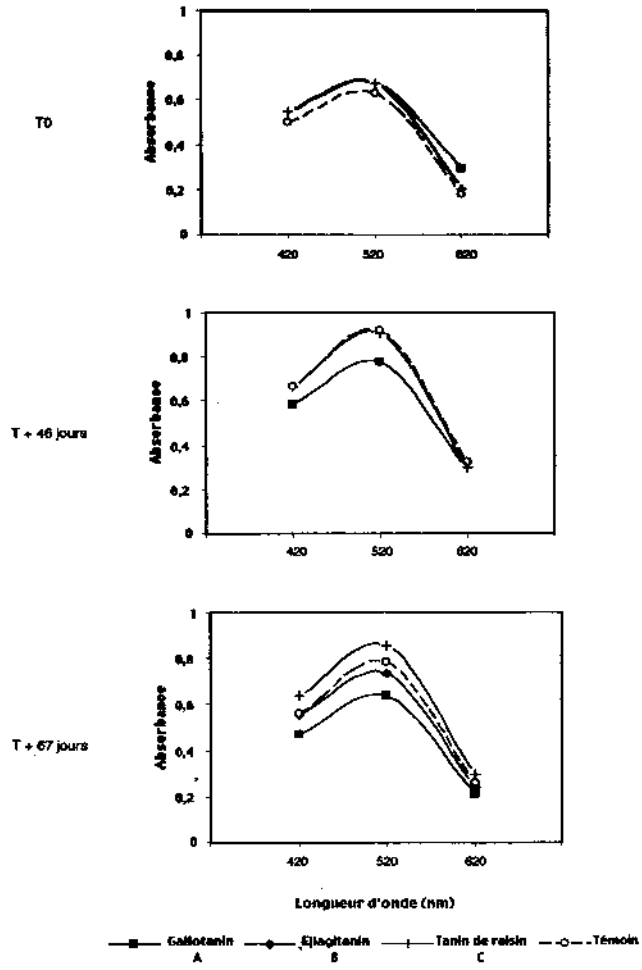

Figure 2b

Influence d'un ajout de tanins œnologiques (C=0,5 g/l) sur la coloration d'un vin rouge : suivi de l'absorbance au cours du temps

2,8 et 1,4 % et il est maximal pour le traitement aux ellagitanins à 0,1g/l (7,2 %), à 0,5g/l (9,8 %) ainsi pour les fortes doses de gallotanins et de tanins de raisins (respectivement 7,1 et 6,3 %). Cependant, ce type d'associations conduisant à une augmentation de la couleur rouge n'est pas stable dans le temps et susceptible d'être affecté par des variations de pH, de températures, de niveau en SO2 libre. Ce mécanisme reste dans le cas des vins très minoritaire et essentiellement limité pour une teneur en éthanol supérieure à 10 %. Précisons que plus le degré alcoolique du vin augmente et plus le phénomène copigmentaire est inhibé.

2) Après plusieurs jours et à la suite de la consommation de l'oxygène et des réactions normales d'oxydation, l'éthanal produit permet les réactions classiques conduisant à la formation de combinaisons tanins proanthocyanidoliques-éthyl-anthocyanes qui représentent la véritable forme stable de la matière colorante des vins rouges. Ces réactions se déroulent normalement pendant la phase d'élevage des vins. Dans notre expérience, ces réactions ont été simulées par aération une fois par semaine. Ces formes colorées sont à la fois peu sensibles aux conditions du milieu et sont plus rouges que les anthocyanes libres et ont souvent une couleur bleue-mauve plus élevée.

Si l'on suit au cours du temps pour les deux doses de tanins, l'évolution pour les densités d 420, 520, 620, on observe à la fois un effet dose et nature de tanins. Les gallotanins semblent avoir un effet très limité sur la stabilisation et l'augmentation de la couleur des vins ; on note d'ailleurs après 50 jours qu'ils ont un effet plutôt destructeur sur la couleur.

Ce phénomène est attribué à des réactions d'oxydation trop soutenues conduisant à la formation de polymères oxydatifs dont un certain nombre précipite au fond du tube. Le mécanisme est moins intense pour les fortes doses que pour les faibles doses, ce qui est logique puisque les gallotanins ont mieux joué leur rôle de capteur d'oxygène et de régulateur des phénomènes oxydatifs.

Les ellagitanins permettent à long terme une augmentation significative de la couleur pour de faibles doses ; en revanche, pour de fortes doses, au-delà de 50 jours, la couleur globale du vin diminue. A trop fortes doses, les ellagitanins, en favorisant la formation d'éthanal et donc des combinaisons tanins-anthocyanes (VIVAS *et al.*, 1996) ont conduit à des polymères de fortes masses qui ont fini par précipiter partiellement au fond des tubes.

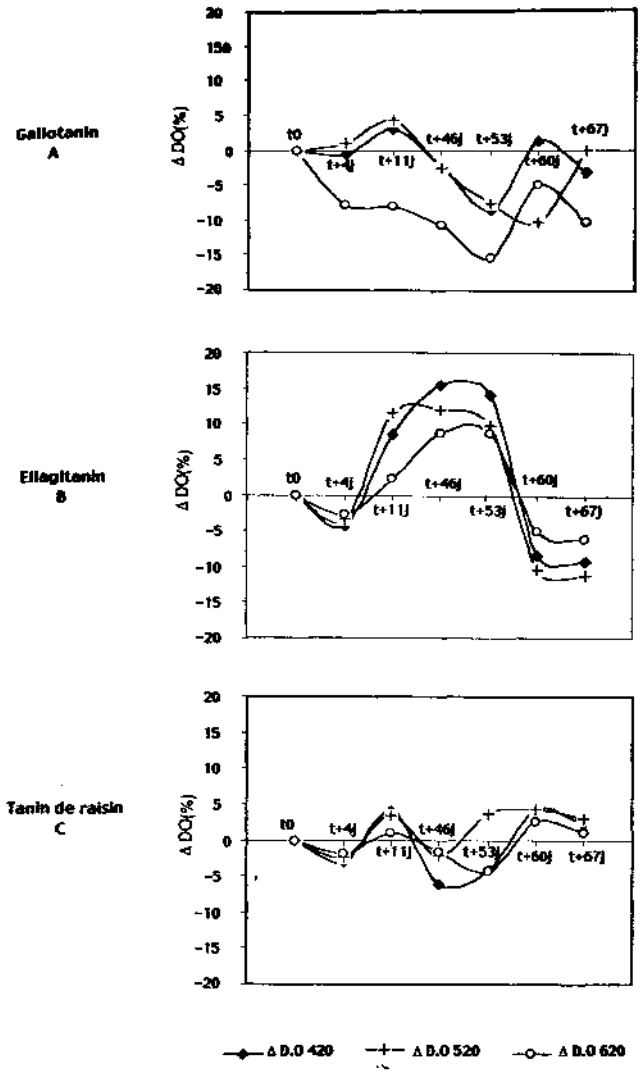

Figure 3a

Influence d'un ajout de tanins œnologiques (C=0,1 g/l) sur la coloration d'un vin rouge : suivi du Δ D.O (Δ D.O = D.O tanin - D.O témoin ; exprimé en %) au cours du temps

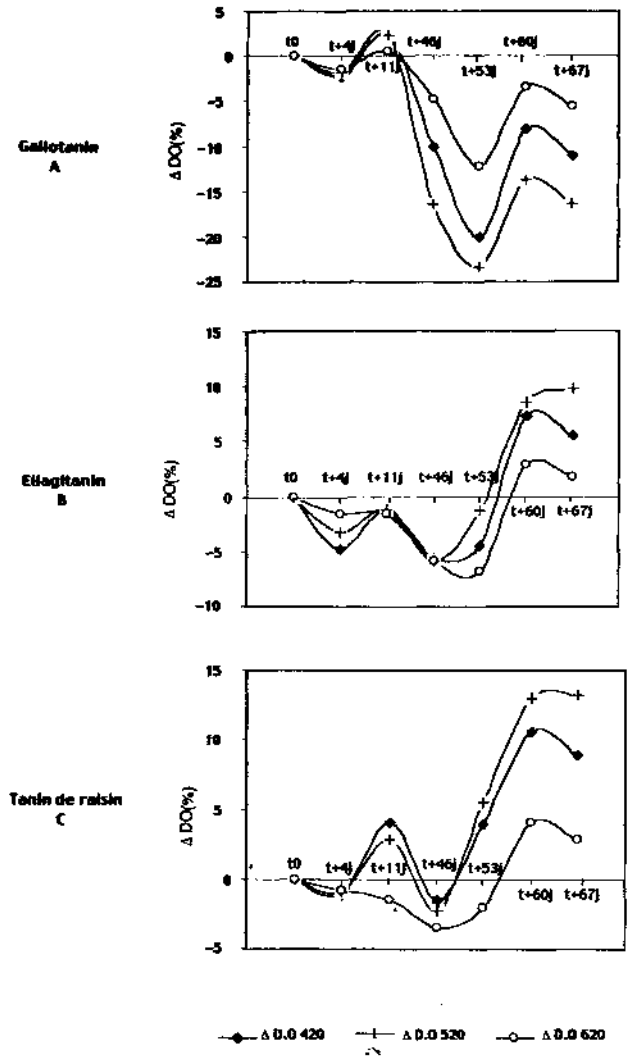

Figure 3b

Influence d'un ajout de tanins œnologiques (C=0,5 g/l) sur la coloration d'un vin rouge : suivi du Δ D.O (Δ D.O = D.O tanin - D.O témoin ; exprimé en %) au cours du temps

Pour les tanins de raisins, l'effet dose est très net ; pour de faibles doses, nous avons un fort effet stabilisant se traduisant par une augmentation importante de la couleur des vins au contraire, des trop fortes doses, dont l'effet sur la couleur reste très limité. On comprend bien, que si dans des conditions oxydatives, on rajoute une dose trop importante de tanins, on favorise la polymérisation et les risques de précipitations prématurées des formes combinées de la couleur. La présence de dépôt dans le tube contenant le vin rouge et les tanins de raisins à forte dose traduit bien cet effet.

III- DISCUSSION ET CONCLUSION

En s'appuyant à la fois sur cette expérimentation et sur la littérature (GUERRA *et al.*, 1996 ; VIVAS, 1999) existant dans ce domaine, il est évident que l'ajout de tanins œnologiques aux vins rouges agit sur la couleur par deux types de mécanismes ; d'une part, les effets copigmentaires qui agissent instantanément mais qui sont peu stables et dont la part dans l'augmentation de la couleur reste inférieure à 10%. D'autre part, la formation de combinaisons tanins-anthocyanes par l'intermédiaire de l'éthanal et des phénomènes oxydatifs représente l'origine majoritaire des modifications de la couleur sous une forme stable ; mais les réactions sont plus longues et nécessitent plusieurs semaines pour affecter sensiblement les caractéristiques chromatiques des vins.

Nous avons noté des comportements différents en fonction de la nature du tanin ; les gallotanins agissent davantage comme réducteurs en limitant les phénomènes oxydatifs et en protégeant les anthocyanes et les proanthocyanidols des vins. Les ellagitanins ont un effet initiateur en favorisant la consommation d'oxygène dissous et la production d'éthanal agissant ensuite comme pivot de condensation (GUERRA *et al.*, 1996). Enfin les tanins de raisins, en modifiant le rapport proanthocyanidols/anthocyanes (P/A), améliorent la stabilisation de la couleur. Cependant pour de

trop fortes doses de tanins de raisins, le rapport P/A se trouve déséquilibré, favorisant essentiellement les combinaisons entre tanins (GALVIN, 1993) provoquant des précipitations et laissant la matière colorante majoritairement sous forme libre donc sensible aux réactions oxydatives.

Au-delà de la nature du tanin, l'effet dose paraît le second paramètre déterminant ; quelle que soit la nature du tanin rajouté, les doses élevées provoquent systématiquement l'effet inverse recherché c'est-à-dire diminution de la couleur et précipitation d'une partie des polyphénols. L'adaptation de la dose de traitement en fonction du vin et de sa richesse en polyphénols, semble donc un paramètre important.

N. V., M-F. N. et N. V.-G.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GALVIN, C. 1993. Recherches sur les conditions de stabilisation et de dégradation de la matière colorante des vins rouges. Influence sur la couleur. Thèse Université Bordeaux II.

GUERRA, C. ; GLORIES, Y. ; VIVAS, N. 1996. Influence des ellagitanins sur les réactions de condensation flavanols/anthocyanes/éthanal. *J. Scie. Tech. Tonnellerie*, 2, 89-95.

VIVAS, N. 1997. Composition et propriétés des préparations commerciales de tanins à usage œnologique. *Revue Oenolog.*, 84, 15-21.

VIVAS, N. 1999. Acquisitions récentes sur l'oxydo-réduction des vins rouges lors de leur élevage. *Revue Oenolog.*, 90, 15-20.

VIVAS, 2000. Propriétés et intérêts des tanins œnologiques extraits du raisin. *Rev. Fr. Oenol.*, 183, 15-24.

VIENT DE PARAITRE

DROIT DU MARCHÉ VITI - VINICOLE

par

Jean-Marc BAHANS (1) - Michel MENJUCQ (2)

(1) Docteur en droit - Greffier associé du Tribunal de commerce de Bordeaux
Chargé d'enseignement à l'Université Montesquieu Bordeaux IV

(2) Agrégé des Facultés de droit - Professeur à l'Université Panthéon-Sorbonne (Paris I)

L'importance économique du marché viti-vinicole contraste avec la carence actuelle d'ouvrages généraux consacrés à l'étude du droit qui lui est applicable.

C'est précisément cette lacune que le présent ouvrage se propose de contribuer à combler.

Le droit du marché viti-vinicole est une matière riche et vivante. Elle a trait en premier lieu à l'organisation du marché communautaire et français avec ses institutions, ses professions, syndicats et interprofessions.

L'organisation du marché, c'est encore le droit de la qualité du vin, dont le système des appellations d'origine est la clé de voûte. L'organisation de ce marché connaît un système propre de régulation, essentiellement communautaire, portant sur les droits de plantations, la réorientation de la production et différentes mesures destinées à soutenir la filière face aux difficultés qu'elle peut rencontrer (restitutions, distillations,...).

Le droit du marché viti-vinicole concerne en second lieu les opérations qui sont réalisées sur ce marché. La vente est le coeur des opérations du marché viti-vinicole, comme de tout marché, ce qui justifie l'étude approfondie du droit qui lui est applicable.

La réussite des opérations de commercialisation implique une présentation pertinente du produit, qui obéit ici à des règles spéciales, régissant le choix du nom du vin, sa marque ou son étiquetage. Le succès des opérations commerciales est aussi lié à la promotion du produit, celle-ci faisant l'objet d'une réglementation restrictive s'agissant du vin. Les difficultés résultant de ces opérations peuvent donner lieu à la constitution de sûretés ou à la mise en oeuvre de voies d'exécution. Le vin étant un produit fiscalisé, sa circulation est assujettie à un formalisme et à des règles particulières dont l'importance est certaine. La consommation du vin achève le cycle commercial. Sur le terrain du droit, le consommateur est protégé par des mesures d'information et surtout par la législation sur les fraudes.

C'est l'ensemble de ces questions que le lecteur pourra découvrir ou approfondir par la lecture de cet ouvrage.

Ce nouvel usuel Féret intéressera en priorité les professionnels de la filière viti-vinicole, parmi lesquels les négociants, grossistes, importateurs, courtiers, et bien entendu les propriétaires.

Ce livre sera également pour les juristes qui interviennent dans ce secteur, un vade-mecum indispensable.

L'ouvrage est vendu au prix public de 33 Euros (frais de port : 5 Euros), 16X24 , 416 pages. Il peut être commandé aux :

ÉDITIONS FÉRET
21 avenue Henri Becquerel
33700 MÉRIGNAC
Tel : 05 56 13 79 95 - Fax : 05 56 13 79 96
E-mail : feret@feret.com