

INTERET DU TANISAGE POUR L'ELIMINATION DES COMPOSES SOUFRES

CAYLA Laure ^a, MASSON Gilles ^b, BLATEYRON Lucile^c, CUENAT Philippe^d, LORENZINI Fabrice^d, LEMPEREUR Valérie ^e

^a Rapporteur « thiols » ITV France, Centre de Recherche et d'Expérimentation sur le Vin Rosé, 70 avenue Wilson, 83550 Vidauban laure.cayla@itvfrance.com

^b Chambre d'Agriculture du Var, Centre de Recherche et d'Expérimentation sur le Vin Rosé, 70 avenue Wilson, 83550 Vidauban, centredurose@wanadoo.fr

^c ICV, Département Recherche et Développement, La Jasse de Maurin, 34978 Lattes cedex lblateyron@icv.fr

^d Station fédérale de recherches en production végétale de Changins, CH-1260 Nyon philippe.cuenat@rac.admin.ch

^e Coordinatrice groupe Tanins ITV France, 210 en Beaujolais, BP 320, 69661 Villefranche sur Saône cedex valerie.lempereur@itvfrance.com

Ces résultats sont issus des essais menés dans le cadre du **groupe national de travail sur les tanins œnologiques**. Cet article fait suite aux premiers résultats développés en septembre 2002.

INTRODUCTION

Certains composés soufrés sont responsables dans les vins de notes aromatiques désagréables, qualifiées de caoutchouc, croupi, œufs pourris ... Ces substances sont formées par la levure au cours de la fermentation alcoolique à partir des acides aminés soufrés (cystéine et méthionine) ou suite à la transformation du SO₂. Classés selon leur point d'ébullition, ce sont les composés légers (hydrogène sulfuré, méthane-thiol et éthane-thiol) qui jouent un rôle déterminant dans ces déviations organoleptiques (Goniak et Noble, 1987). Ce caractère déprécie fortement l'arôme du vin et dans la pratique est amoindri par aération, balayage à l'azote ou traitement au cuivre. Les thiols ou mercaptans sont des composés très réactifs et facilement oxydables en disulfures. L'éthane-thiol (seuil de perception de 1,1 µg/L), dont l'odeur rappelle l'ail, l'oignon et le gaz naturel, s'oxyde rapidement en diethyldisulfure (DEDS). Ce dernier dont le seuil de perception est plus élevé (4,3 µg/L) est caractérisé par une odeur de gomme soufrée.

Sur vins rouges, la présence de tanins pourrait permettre de fixer les composés soufrés et ainsi atténuer leur impact négatif. En effet, au pH du vin, de Freitas (1995) a montré que suite à la réorganisation des tanins condensés, le carbocation formé à partir de la procyanidine B3 est susceptible de réagir facilement avec un élément nucléophile tel que l'éthane-thiol. D'ailleurs, l'effet des proanthocyanidines de pépins de raisin et des ellagitanins sur la disparition de l'éthane-thiol exogène a été mis en évidence par Vivas (1997) en solution modèle proche du vin. Un effet synergique en présence d'oxygène a également été noté ; une oxydation couplée conduisant à des hydroperoxydes et à des radicaux libres étant mise en avant.

Dans le cadre de l'étude des propriétés technologiques des tanins œnologiques, cette activité est étudiée sur 6 origines botaniques différentes (tableau1). L'expérimentation est conduite en deux phases, une première approche sur des vins rouges et rosés supplémentés en composés soufrés, une deuxième, plus pragmatique, sur des vins de Chasselas susceptibles de présenter la déviation.

MATERIEL ET METHODES

Première partie :

L'expérimentation porte sur un vin rouge léger de syrah, après fermentation malolactique, de la région Languedoc Roussillon et un vin rosé d'assemblage de la région Provençale après deux mois d'élevage en cuve. Ces vins ne présentent pas de déviations aromatiques. Ils sont supplémentés en éthane-thiol (éthyl-mercaptop, Merk 7.00796.0250, solution mère à 1 g/L) à la dose de 10 µg/L pour le rouge et 100 µg/L pour le rosé. L'éthane-thiol a été retenu pour sa volatilité plus faible en comparaison avec l'hydrogène sulfuré et le méthane-thiol.

Le vin est ensuite réparti en 28 flacons en polyéthylène de 1 litre. Ceux-ci permettent de tester selon un plan factoriel complet l'effet des 6 tanins à 2 doses différentes (50 et 200 mg/L) ainsi que l'effet de l'oxygénation et de la durée de la conservation à 18°C (30 et 60 jours). L'essai est complété par deux témoins enrichis en éthane-thiol mais non tanisés, incluant le facteur aération au cours du temps. L'aération consiste à transférer le vin d'un contenant à un autre à une hauteur fixe.

Les échantillons sont codifiés d'après l'origine botanique des tanins (tableau 1), T signifiant témoin (vin supplémenté en éthane-thiol mais sans tanin), TA témoin aéré. Le caractère aéré ou non et la dose de tanins sont

précisés pour le vin rouge. Les résultats présentent l'évolution des composés thiolés, en considérant l'éthanthiol restant, oxydé en DEDS et les pertes de ces deux composés.

La disparition des composés soufrés est mesurée par un bilan matière de l'éthanthiol et du diéthylsulfure (DEDS), son produit d'oxydation. Les dosages sont réalisés par l'INRA de Montpellier (équipe de Raymond Baumes) par GC/MS avec une micro-extraction en phase solide (SPME) (Belancic et al., 2002). La validité est assurée par dilution isotopique.

Tableau 1 : Nature et codification des tanins œnologiques étudiés

Origine botanique	Famille	Code
Pépins de raisins	Proanthocyanidines	PEP
Pellicules de raisins	Proanthocyanidines	PEL
Noix de galles	Gallotanins	GAL
Quebracho	Proanthocyanidines	QUE
Chêne	Ellagitanins	CHE
Châtaignier	Ellagitanins	CHA

Deuxième partie :

Les essais sont conduits en 2001 sur un vin de Chasselas issu de raisins d'une vigne où la concurrence hydro-azotée est régulièrement manifeste. La composition du moût est donnée dans le tableau 2. Le moût est supplémenté en phosphate d'ammonium (30 g/hl) afin de contribuer à une bonne activité fermentaire. A la fin de la fermentation alcoolique, le vin centrifugé est réparti dans 14 bonbonnes. Deux bonbonnes constituent les témoins avec et sans aération. Cette dernière est effectuée en fin de fermentation malolactique. Les 6 origines botaniques de tanins sont ajoutés à 1 et 4 g/hl avant la fermentation malolactique. La bonne homogénéité des lots est vérifiée par les analyses œnologiques classiques des vins mis en bouteille après filtration. L'analyse sensorielle est effectuée après 3 mois de bouteille par un collège de dégustateurs de la Station fédérale de Changins (profil descriptif).

Tableau 2 : Chasselas de Changins 2001. Analyses du moût

°Brix		18,1
pH		3,46
acidité totale ¹	g/l	6,5
acide tartrique	g/l	5,2
acide malique	g/l	4,1
indice de formol		11
NH ₃	mg/l	17
Acides aminés totaux	mg/l	1249
Chaptalisation	%	2

¹ exprimée en acide tartrique

RESULTATS ET DISCUSSION

Incidence de l'apport de tanins sur la disparition de l'éthanthiol et de son produit d'oxydation dans les vins rouge et rosé :

Domaine de validité des analyses des composés soufrés

La répétabilité de l'analyse est évaluée par 5 extractions à partir du vin rouge additionné de 16,2 µg/L d'éthanthiol et de 1 µg/L de DEDS (tableau 3). Le niveau d'oxydation de l'éthanthiol en cours d'analyse est évalué. Etant bas, il peut être négligé. Bien que les coefficients de variation de ces dosages soient relativement élevés, ils restent bons par rapport à d'autres systèmes d'analyses.

Tableau 3 : Répétabilité de la méthode d'analyse de l'éthanethiol et de son produit d'oxydation sur le vin rouge

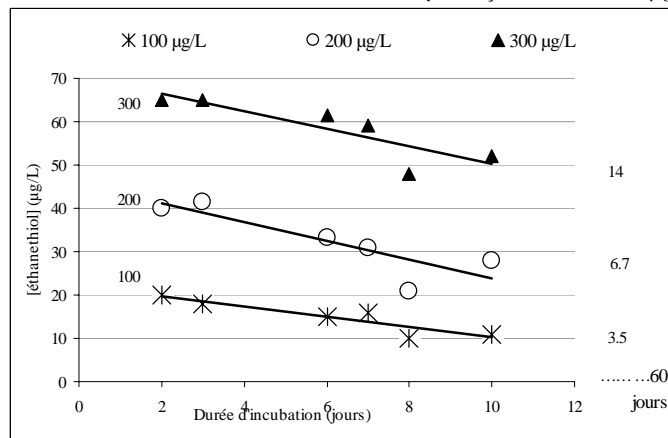
Sur 5 analyses	[éthanethiol] mesuré (µg/L)	[diéthylsulfure] mesuré (µg/L)	Pourcentage d'oxydation ¹ (%)
moyenne	15,5	1,15	0,24
seuil de détection	1,6	0,07	0,12
% Coeff. Variation	10,4	5,9	-

1- proportion d'éthanethiol oxydé en cours d'analyse

Influence de la dose initiale en éthanethiol

L'évolution de la concentration en éthanethiol dans le vin rosé supplémenté en ce composé à trois concentrations est étudiée sur 10 jours (graphe 1). La première extraction a été faite 2 jours après l'ajout d'éthanethiol. L'oxydation est très forte dès le départ (perte d'environ 75% de l'éthanethiol, probablement oxydé en DEDS). En outre, quelle que soit la dose initiale en éthanethiol (100, 200 et 300 µg/L), les cinétiques de disparition de la molécule sont comparables. La capacité du vin à éliminer les composés soufrés ne semble pas limitée aux température et concentrations considérées. La dose initiale d'éthanethiol n'influence que la durée nécessaire à la disparition complète de la teneur de ce composé dans le vin. Afin de prendre en compte la grande capacité de ce vin rosé à éliminer l'éthanethiol, la dose initiale d'ajout a été portée à 100 µg/L.

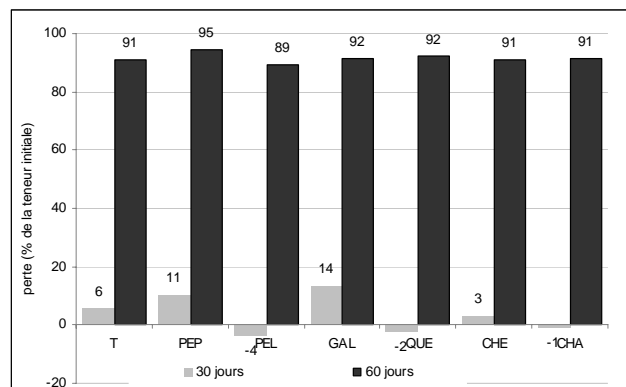
Graphe 1: Evolution au cours du temps de la concentration en éthanethiol dans le vin rosé ayant reçu 100, 200 et 300 µg/L d'éthanethiol



Effet de la durée de conservation

La comparaison des pertes totales (rapport des concentrations en éthanethiol disparu sur apporté) à 30 et 60 jours, montre un effet net de la durée de conservation (graphe 2, cas du vin rosé). En effet à 60 jours, les pertes sont toujours très importantes (de 68% à 89% sur rouge et de 89% à 95% sur rosé). Les écarts entre les différentes modalités, témoin y compris, sont faibles. A 30 jours, au contraire et sur les deux types de vin, les pertes sont plus variables et sont fonction des modalités. Les concentrations mesurées étant très proches du domaine de validité de l'analyse, les valeurs négatives sont considérées comme des artefacts. C'est pourquoi, pour ces cas, nous estimerons que les pertes observées sont négligeables.

Graphe 2 : Pertes composés thiolés selon les modalités de tanisage (200 mg/L) et la durée de conservation pour le vin rosé additionné de 100 µg/L d'éthanethiol



Calcul des pertes : $[(\text{dose initiale en éthanethiol} - (\text{somme des concentrations mesurées d'éthanethiol et de DEDS})) * 100 / \text{dose initiale en éthanethiol}]$

Tableau 3 : Evolution des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en éthanethiol et en DEDS à 30 et 60 jours sur les modalités de vin rosé supplémenté avec $100 \mu\text{g/L}$ d'éthanethiol

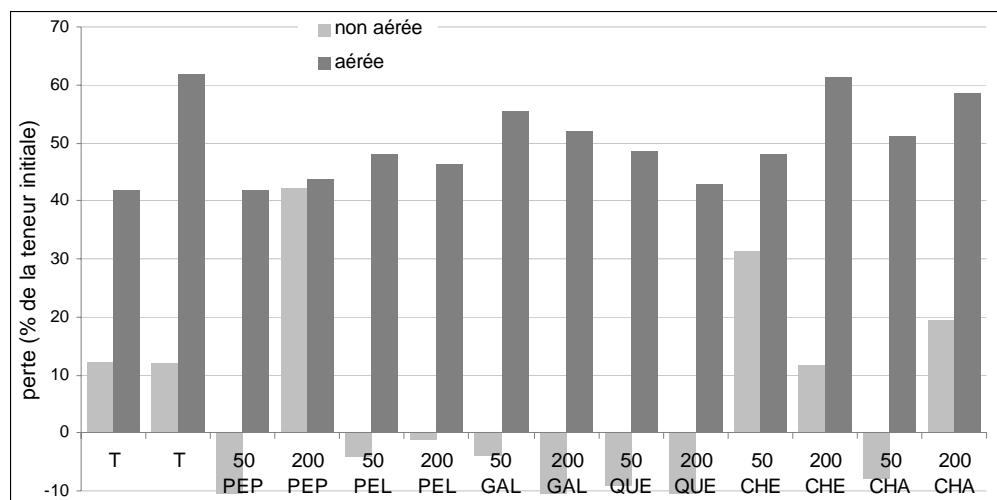
		T	PEP	PEL	GAL	QUE	CHE	CHA
30 jours	[Ethanethiol]	21,9	19,8	22,4	19,8	22,0	20,9	20,8
	[DEDS]	72,4	69,7	81,4	66,6	80,3	76,0	80,5
60 jours	[Ethanethiol]	3,5	2,0	4,3	3,8	2,6	4,3	3,1
	[DEDS]	5,6	3,5	6,6	4,7	5,1	4,7	5,6

L'éthanethiol semble en premier lieu oxydé en DEDS puis ce sont les deux composés qui disparaissent du milieu.

Effet de l'aération

Sur le vin rouge, à 30 jours, les pertes en composés soufrés sur les modalités non aérées (témoin et essais) sont comprises entre 0 et 42% alors qu'elle varient de 42 à 62% sur les modalités aérées (graphe 3). L'aération est un moyen efficace pour éliminer l'éthanethiol. Ceci confirme les résultats trouvés par Karagiannis et Lanaridis (2000). L'aération induit la formation de davantage de DEDS (taux d'oxydation de 37 % pour les modalités non aérées contre 53% avec aération, en moyenne, à 30 jours). Son seuil de perception plus élevé que l'éthanethiol (respectivement 4,3 et 1,1 $\mu\text{g/L}$) contribue à la disparition des odeurs désagréables dans le bouquet global du vin. En outre, l'aération conduit à des pertes comprises entre 42 et 62 % alors que le tanisage, le plus efficace, sans aération conduit à une perte de 42% (PEP à 200 mg/L).

Grappe 3 : Effet de l'aération sur les pertes en composés thiolés mesurées à 30 jours selon les modalités de tanisage pour le vin rouge additionné de $10 \mu\text{g/L}$ d'éthanethiol



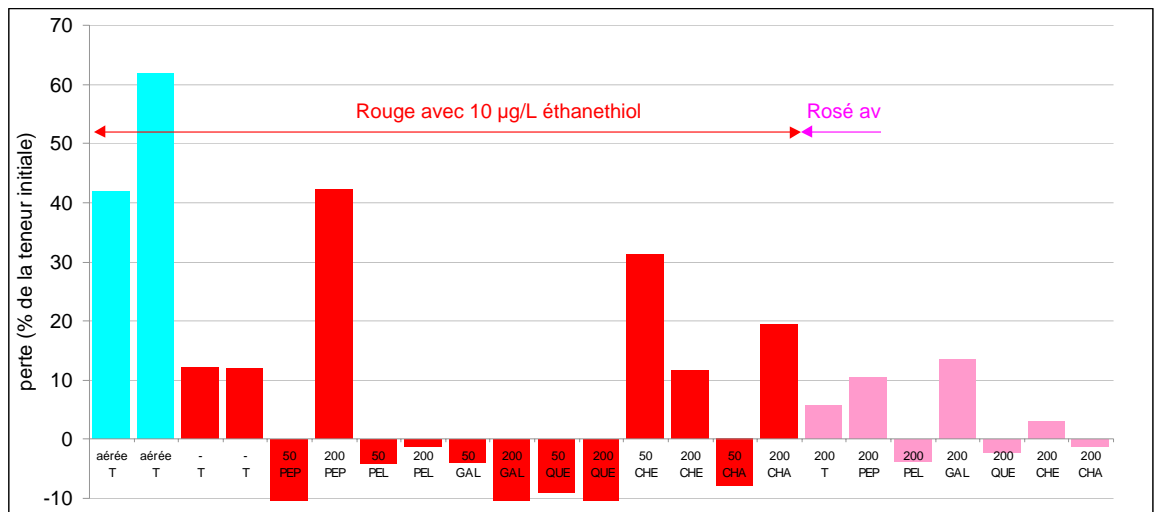
Effet de la dose et de l'origine botanique du tanin

Nous avons vu, précédemment, que l'aération est le moyen le plus efficace pour augmenter l'élimination et l'oxydation de l'éthanethiol. **L'étude de l'influence du tanisage ne s'appuie donc que sur les modalités non aérées, à 30 jours.**

Dans le cas du vin rouge (graphe 4), sur l'ensemble des 12 modalités tanisées, sans aération, 3 traitements permettent une perte en éthanethiol sensiblement supérieure à celles observées sur le témoin : PEP à 200 mg/L, CHE à 50 mg/L et CHA à 200 mg/L. Dans le cas du vin rosé (graphe 4), sur l'ensemble des 6 modalités tanisées à 200 mg/L, les modalités PEP et GAL permettent une perte de composés thiolés sensiblement supérieure à celles observées sur le témoin.

A 30 jours, sur les modalités non aérées, seule une origine botanique de tanin a un effet sur les pertes en éthanethiol des vins rouge et rosé considérés : le tanin de pépins de raisins. Cet effet n'est mesuré qu'à la dose d'emploi de 200 mg/L et dans tous les cas, il est inférieur ou égal à celui d'une aération.

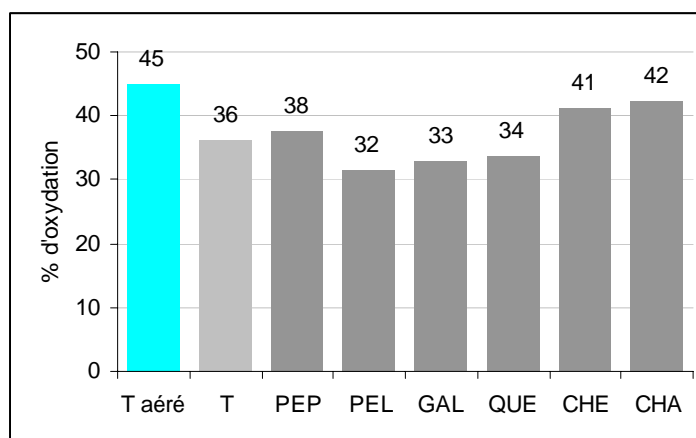
Graphe 4 : Effet du tanisage sur les pertes en composés thiolés mesurées à 30 jours pour le vin rouge non aéré et le vin rosé



Nous soulignons que les pourcentages de pertes observés sur vin rouge et sur rosé sont différents ; jusqu'à 14% sur le vin rosé et 42% sur le vin rouge. Il ne nous est pas possible de déterminer si ceci est dû à la composition de la matière première ou à la dose d'éthanethiol initialement introduite dans le vin.

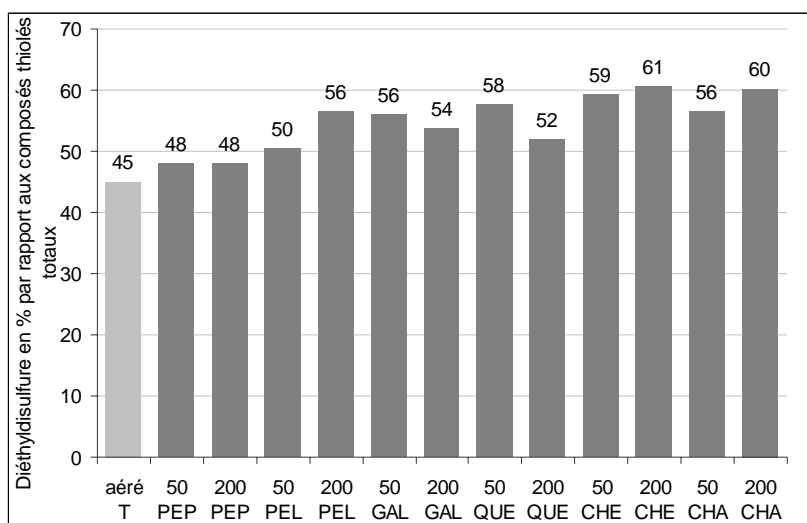
Enfin le vin rouge non aéré, les tanins CHE et CHA à la dose de 200 mg/L conduisent à une proportion de forme oxydée sensiblement supérieure à celle observée sur le témoin non aéré. Ce pourcentage d'oxydation est comparable à celui obtenu par simple aération des témoins (TA sur le graphe 5). Par contre pour les modalités aérées (graphe 6), toutes les modalités tanisées conduisent à une proportion de forme oxydée comparable ou supérieure aux deux témoins (jusqu'à 14% de plus). Parmi les modalités qui ont l'effet le plus marqué, nous retrouvons les tanins CHE et CHA. La précision de la méthode nous oblige à rester très prudent, mais on constate que la présence de certains tanins ou de leurs produits de réaction avec des constituants du vin rouge favorise également l'oxydation de l'éthanethiol en diéthyldisulfure. Cependant, cette augmentation de la proportion de DEDES peut n'être qu'apparente et ne résulter que de la disparition de l'éthanethiol. L'équilibre éthanethiol/DEDS est probablement réversible. La réactivité de l'éthanethiol avec les autres constituants du vin peut entraîner sa disparition du milieu, ce qui conduit au déplacement de l'équilibre vers l'éthanethiol.

Graphe 5 : Effet du tanisage à 200 mg/L sur la proportion de forme oxydée à 30 jours pour le vin rouge **non aéré** avec 10 µg/L d'éthanethiol



le pourcentage d'oxydation est le rapport de DEDES dosé sur la somme des composés thiolés (éthanethiol + DEDES)

Graph 6 : Effet du tanisage sur la proportion de forme oxydée à 30 jours **avec aération** pour le vin rouge avec 10 µg/L d'éthanethiol

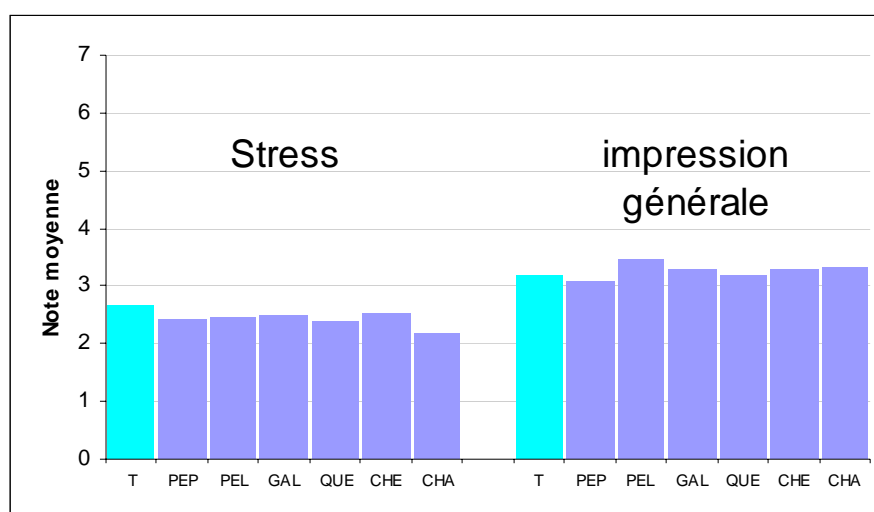


Incidence de l'apport de tanins sur la qualité gustative des vins de Chasselas susceptibles de présenter des déviations aromatiques de type « réduit »

D'une manière générale, tous les vins, quelle que soit la modalité, sont de qualité gustative très faible.. La note d'impression générale est inférieure à 4 sur une échelle de 7. Elle correspond à un potentiel qualitatif médiocre lié à la faible teneur en azote du moût choisi. Les bouquets sont fermés, peu expressifs, grossiers et les vins sont amers. Le caractère de stress que l'on note généralement sur les vins issus de moûts fortement carencés en azote assimilable (Maigre et al., 1995, Spring, 2002) n'est pas aussi dominant en 2001 qu'il l'était les millésimes précédents.

Dans le cas d'ajouts de tanins à la dose de 1 g/hl, aucune différence significative entre les vins n'est relevée pour les deux descripteurs considérés (stress et qualité globale). En ce qui concerne l'ajout de tanins à la dose de 4 g/hl (graphe 7), les différences observées entre les diverses variantes ne sont pas plus marquées. Il apparaît que l'impact de divers tanins œnologiques, à respectivement 1 et 4 g/hl, sur le caractère de « stress » des vins de Chasselas est faible, dans les conditions de cet essai. Il n'est cependant pas exclu que des ajouts plus importants de tanins puissent avoir un effet plus marqué. Le choix du vin susceptible de présenter cette déviation restant un facteur prépondérant.

Graph 7 : Analyse sensorielle des vins de Chasselas traités par les tanins à la dose de 4 g/hl



T : témoin, vin sans ajout de tanin

CONCLUSION

L'effet escompté des tanins sur la maîtrise des odeurs de réduction n'est pas clairement mis en évidence par ces essais. Les vins rosés et rouges étudiés possèdent une forte capacité naturelle à éliminer l'éthanethiol dans un temps relativement court. En effet, à la concentration ajoutée d'éthanethiol sur vin rouge, l'aération est le facteur le plus efficace pour éliminer les composés soufrés. L'effet des tanins n'est perçu qu'à la dose de 200 mg/L, pour les tanins de pépins de raisins. Dans la pratique, le caractère de « stress » que l'on note généralement sur les vins de Chasselas issus de moûts carencés en composés azotés n'est pas atténué par l'utilisation préventive sur vin de tanins de diverses origines botaniques.

Cet usage ne semble donc pas justifié au niveau de pratiques œnologiques courantes. Il pourrait être envisagé, toutefois, en curatif, dans le cas de vin à mettre rapidement sur le marché et dont une aération pourrait altérer les qualités. Les vins rosés et blancs représentent ce type de matière première, les essais sont peut-être à approfondir dans ce sens. On peut toutefois s'interroger sur les conséquences organoleptiques et sur l'évolution de la couleur à des doses de tanins exogènes de 20g/hl.

BIBLIOGRAPHIE

- ☞ Belancic AB, Schneider R, Lepoutre JP, lempereur V, Baumes R. SIDA of ethanethiol and its diethylsulfide in wine using solid phas micro extraction. Application to the study of the effect of enological tanins. The 10th Weurman Flavour Research Symposium. Beaune, 24-28 juin 2002.
- ☞ De Freitas V (1995) Recherches sur les tanins condensés : application à l'étude des structures et propriétés des procyanidines du raisin et du vin. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux II.
- ☞ Goniak OJ, Noble AC (1987) Sensory study of selected volatile sulfur compounds in white wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 223-227.
- ☞ Karagiannis S, Lanaridis P (2000) Incidence des conditions de conservation des vins blancs sur la teneur en composés soufrés volatils. *Vitis* 39, 71-78. *Rev. Oenol*, 85, 23-30.
- ☞ Maigre D, Aerny J, Murisier F (1995) Entretien des sols viticoles et qualité des vins de Chasselas : influence de l'enherbement permanent et de la fumure azotée. *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic.* 27, 237-251.
- ☞ Spring JL (2002) Influence du type d'enherbement sur le comportement de la vigne et la qualité des vins. Résultats d'un essai sur Chasselas dans le bassin lémanique. 2. Résultats œnologiques. *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic.* 34, 111-116.
- ☞ Vivas N (1997). Composition et propriétés des préparations commerciales de tanins à usage œnologique. *Rev. Oenol.*, 24:15-21.

RESUME

Ces résultats sont issus des essais menés dans le cadre du **groupe national de travail sur les tanins œnologiques**.

Dans la première phase de ce travail, l'élimination des composés soufrés responsables des odeurs de type « réduit » a été modélisé par de l'éthanethiol et étudié dans un vin rouge et un rosé en cours d'élevage. L'efficacité des préparations taniques est évaluée dans le temps (30 et 60 j) en tenant compte de l'apport éventuel d'oxygène et de la dose d'ajout. La disparition des composés soufrés est mesurée par un bilan matière de l'éthanethiol et du diéthylsulfure, son produit d'oxydation. Il apparaît, dans nos conditions expérimentales, que la durée de conservation et l'aération sont les moyens les plus efficaces pour éliminer l'éthanethiol.

Certaines origines botaniques de tanins à la dose de 200 mg/L pourraient permettre toutefois, quand l'aération ne peut s'envisager et que le vin ne peut attendre, d'éliminer une proportion plus grande de composés soufrés.

Dans un deuxième temps, les différents tanins œnologiques sont apportés sur un vin de Chasselas dans le but de corriger le caractère de « stress » perçu dans les vins issus de raisins provenant de vignes ayant souffert d'une concurrence hydro-azotée importante. Les résultats montrent que l'apport de tanins, quel qu'en soit l'origine botanique, à 1 ou 4 g/hl n'atténue pas ce défaut gustatif.

MOTS CLES

Tanins, composés soufrés, éthanethiol, vin