ETUDE DU BRUNISSEMENT DES VINS BLANCS

II - INFLUENCE DE CERTAINS TRAITEMENTS SUR LA TENEUR EN COMPOSÉS PHÉNOLIQUES ET SUR LE BRUNISSEMENT

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

I. INTRODUCTION

On admet depuis longtemps (1) que les composés phénoliques jouent un rôle important dans la coloration des vins blancs et sur leur évolution au cours du brunissement. Cependant, de nombreux problèmes théoriques restent à résoudre dans ce domaine de l'œnologie pour avoir une interprétation correcte de la nature chimique de la couleur des vins blancs.

Dans une publication précédente (2) nous avons montré l'existence de variations de la teneur en composés phénoliques au cours du brunissement. Cependant, l'étude d'un grand nombre d'échantillons ne permet pas de mettre en évidence des relations directes entre les teneurs en composés phénoliques ou leurs variations, d'une part, et l'intensité du brunissement d'autre part.

Certains traitements diminuent la teneur en composés phénoliques et, par conséquent, sont susceptibles d'avoir une influence sur l'aptitude au brunissement des vins blancs.

Nous avons étudié l'influence de quatre d'entre eux sur la teneur en composés phénoliques et sur le brunissement d'un même vin blanc : caséine, charbon, polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)** et poudre de polyamide **(Divergan)**.

Les deux premiers sont des traitements connus depuis longtemps et légalement autorisés. La caséine est utilisée, entre autres actions, comme traitement préventif et curatif de la madérisation des vins blancs. « Elle prévient cette madérisation en éliminant les substances phénoliques dont l'oxydation provoque le phénomène » (3). Elle possède également un certain pouvoir décolorant. A l'état pur, la caséine est insoluble

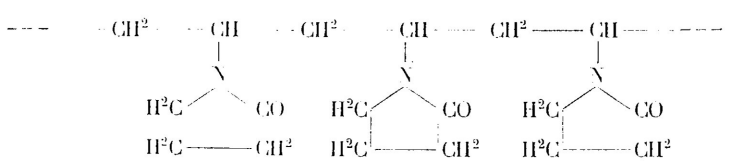
dans l'eau; elle est soluble, en majeure partie tout au moins, en milieu alcalin; pour cette raison, les caséines commerciales sont constituées d'un mélange de poudre de caséine et de carbonate de sodium; on l'emploie, dans la pratique, à des doses variant de 5 à 20 g par hectolitre.

Le charbon, ou noir animal, est employé dans le traitement des vins blancs tachés ou madérisés; il possède un fort pouvoir décolorant lié à un pouvoir adsorbant élevé; les doses utilisées varient généralement de 10 à 50 g par hectolitre.

Le traitement par la poudre de polyamide a déjà fait l'objet d'expérimentations sur diverses boissons fermentées. CURTIS et CLARK (4) l'ont expérimenté sur les vins blancs; ces auteurs ont constaté que le traitement par la poudre de polyamide enlève une partie des composés phénoliques des vins blancs et augmente la résistance vis-à-vis du brunissement. Nous avons utilisé le **Divergan** (BASF) qui est une poudre de polyamide insoluble, de couleur blanche; ce produit fixe par adsorption les tanins facilement oxydables et, en particulier, les tanins à base de leucoanthocyanes, sans retenir les glucides et divers autres constituants qui sont éliminés par lavage de l'eau; ces propriétés ont permis à MASQUELIER (7) de mettre au point une méthode de dosage de ces substances par fixation sur poudre de nylon. L'emploi de ce produit n'est pas autorisé en France.

Pour le traitement de la madérisation et pour décolorer les vins blancs oxydés, les doses d'emploi efficaces sont comprises entre 100 et 500 g par hectolitre. Ce produit n'a pas d'influence défavorable sur l'arôme et le goût.

La polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT,** General Aniline and Film Corporation) est une substance polymère insoluble qui comme la poudre de polyamide, fixe par adsorption les composés phénoliques et peut être employée à titre préventif ou curatif dans le traitement des vins blancs contre le brunissement.



C'est une poudre blanche très fine dont l'emploi n'est pas autorisé en France. On peut l'utiliser comme traitement à la fois préventif et curatif de la madérisation des vins blancs, à des doses variant de 10 à 50 g par hectolitre; cette substance, expérimentée par Mc KISSOCK (8) pour le traitement des vins blancs et des vins rouges, entraîne une diminution des composés phénoliques ainsi qu'une diminution de la couleur des vins traités; aux doses d'emploi recommandées, l'arôme et les qualités organoleptiques ne sont pas affectés.

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Nous avons étudié l'influence de ces produits sur les composés phénoliques d'un vin blanc donné, évalués au moyen des déterminations analytiques suivantes (2) :

— Détermination de la densité optique à 440 nm sous 1 cm d'épaisseur.

— Dosage des composés phénoliques totaux avec le réactif de Folin-Ciocalteu.

— Réaction avec la vanilline.

— Dosage des tanins à base de leucoanthocyanes.

— Dosage des composés orthodihydroxylés et orthotrihydoxylés.

Nous avons ensuite traité différents échantillons d'un même vin blanc par deux doses de chaque produit; une dose faible, voisine de la dose inférieure d'emploi, et une dose 50 fois plus importante.

Produits	**Doses employées**	
Caséine soluble	100 mg/l	5 g/l
Charbon décolorant	100 mg/l	5 g/l
Polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)**	100 mg/l	5 g/l
Poudre de polyamide **(Divergan)**	1 g/l	50 g/l

Après addition à un échantillon (200 ml) du produit correspondant, on agite sous atmosphère inerte pendant 5 minutes. On décante et on filtre. Les déterminations sont faites immédiatement sur les divers filtrats.

Afin d'étudier ensuite l'influence de ces traitements sur l'aptitude au brunissement nous avons soumis les différents échantillons de vin traité au test de brunissement accéléré précédemment décrit (2); les mêmes déterminations analytiques ont été faites après brunissement.

III. — INFLUENCE DES TRAITEMENTS SUR LES COMPOSES PHENOLIQUES

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

1° - Influence sur la densité optique.

Le traitement par la caséine entraîne la plus faible diminution de la densité optique initiale du vin. Aux teneurs auxquelles ce produit est habituellement employé (de 5 à 30 g. par hectolitre); il n'a pas d'action sensible sur la coloration du vin.

Le charbon et la poudre de polyamide provoquent les plus importantes diminutions de la coloration. Le second produit, à doses dix fois plus élevées, possède une efficacité semblable à celle du premier; en outre, son prix de revient est élevé (14 F le kg pour le **Divergan** contre 3,25 F pour le charbon) et son emploi n'est pas autorisé en France.

La polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)** entraîne également une diminution sensible de la densité optique du vin; à doses dix fois plus faibles que celles de la poudre de polyamide son influence sur la décoloration du vin est sensiblement identique; on peut donc en conclure qu'en ce qui concerne la décoloration des vins blancs, le **Polyclar AT** est dix fois plus efficace que le **Divergan;** cependant son emploi dans le traitement des vins n'est pas autorisé en France et son prix de revient est actuellement le plus élevé des quatre produits étudiés ici (environ 25 F. le kg).

2° - Influence sur la teneur en composés phénoliques totaux.

Les résultats montrent la grande efficacité du charbon; l'influence du traitement par la caséine est faible, même à forte dose. Les traitements par la poudre de polyamide et par la polyvinylpyrrolidone, cette dernière étant utilisée à dose dix fois plus faible que le **Divergan,** ont des effets sensiblement identiques.

La comparaison des teneurs en composés phénoliques totaux restant après un traitement faisant tomber la densité optique à zéro, montre que

TABLEAU I

Influence des traitements sur les composés phénoliques d'un vin blanc

ECHANTILLON	Densité optique à 440 nm	Diminution de la densité optique (%)	Teneur en composés phénoliques totaux (1)	Diminution de la teneur en composés phénoliques totaux (%)	Réaction avec la vanilline (1)	Diminution de la réaction avec la vanilline (%)	Teneur en leucoanthocyanes (1)	Diminution de la teneur en leucoanthocyanes (%)	Teneur en composés orthodihydroxylés (mg/l de pyrocatéchol)	Diminution de la teneur en composés orthodihydroxylés (%)	Teneur en composés orthotrihydroxylés (mg/l de pyrogallol)	Diminution de la teneur en composés orthotrihydroxylés (%)
Témoin	0,065		0,325		0,215		0,270		55		36	
Traitement par la caséine												
+ 100 mg/l	0,065	0	0,310	5	0,165	23	0,220	18	51	7	26	10
+ 5 g/l	0,035	46	0,244	24	0,155	27	0,080	70	33	40	26	10
Traitement par le charbon												
+ 100 mg/l	0,020	69	0,260	20	0,177	16	0,205	24	55	0	25	30
+ 5 g/l	0	100	0,103	68	0,055	74	0	100	0	100	20	44
Traitement par la polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)**												
+ 100 mg/l	0,027	58	0,255	21	0,139	35	0,160	40	52	5	22	38
+ 5 g/l	0,001	98	0,194	40	0,097	54	0	100	18	61	14	61
Traitement par la poudre de polyamide **(Divergan)**												
+ 1 g/l	0,012	81	0,268	17	0,140	34	0,140	48	48	12	21	41
+ 50 g/l	0	100	0,160	50	0,100	54	0	100	4	92	8	77

(1) Les chiffres représentent les valeurs des densités optiques obtenues après la réaction appropriée correspondante.

les valeurs correspondantes varient entre 30 et 75 % des teneurs initiales, c'est-à-dire dans des proportions importantes (tableau II).

TABLEAU II

Composés phénoliques totaux (pourcentage de la teneur initiale) après des traitements conduisant à des densités optiques du vin égales à zéro

Traitements	Dose de traitement (g/l)	Densité optique	Composés phénoliques totaux
Charbon	5	0	32
Polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)**	5	0	60
Poudre de polyamide **(Divergan)**	50	0	75

Ces résultats montrent d'une part que les modes d'action de ces divers traitements ne sont pas identiques, d'autre part que les composés phénoliques ne suffisent pas pour interpréter la couleur des vins blancs.

3° - Influence sur la réaction avec la vanilline.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour les composés phénoliques totaux.

4° - Influence sur la teneur en tanins à base de leucoanthocyanes.

Les traitements par le **Polyclar AT** et par le charbon entraînent les plus fortes diminutions des tanins à base de leucoanthocyanes; la poudre de polyamide, à dose dix fois plus forte, a la même efficacité. L'action de la caséine est faible.

Lorsqu'à l'issue des traitements les plus efficaces la teneur en tanins à base de leucoanthocyanes est nulle, il reste encore (tableau III) 32 à 50 % de la teneur initiale en composés phénoliques totaux et 26 à 48 % de l'intensité initiale de la réaction avec la vanilline. Par conséquent, une fraction importante des composés phénoliques des vins blancs ne possède pas la structure flavane diol-3,4, seule susceptible d'être transformée en anthocyanidine rouge lors de l'hydrolyse acide à 100 °C; cette fraction possède en outre un noyau phloroglucinol réagissant avec la vanilline. Enfin, les chiffres du tableau III confirment que les différents traitements n'agissent pas de façon identique sur les composés phénoliques des vins blancs.

TABLEAU III

Teneurs en composés phénoliques totaux et réactions avec la vanilline après des traitements éliminant totalement les tanins à base de leucoanthocyanes

Traitements	Dose de traitement (g/l)	Teneur en tanins à base de leucoanthocyanes	Composés phénoliques totaux (pourcentage de la teneur initiale)	Réaction avec la vanilline (pourcentage de la teneur initiale)
Charbon	5	0	32	26
Polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)**	5	0	60	46
Poudre de polyamide **(Divergan)**	50	0	50	48

IV. INFLUENCE DES TRAITEMENTS SUR LE BRUNISSEMENT

Les résultats rassemblés dans le tableau IV traduisent l'évolution des composés phénoliques au cours du brunissement.

1° - Evolution de la densité optique.

Tous les échantillons traités voient leur densité optique augmenter au cours du test de brunissement accéléré.

Cette augmentation est, en valeur absolue, d'autant plus faible que le traitement a été plus énergique, c'est-à-dire que la densité optique initiale était faible. Cependant, si on exprime les augmentations de la densité optique de chaque échantillon en pour cent de la densité optique initiale avant brunissement (tableau V), il apparaît que les échantillons traités par les doses les plus élevées des divers produits, c'est-à-dire ayant les densités optiques initiales les plus faibles, sont ceux pour lesquels ces augmentations sont les plus importantes.

Ce résultat rejoint les conclusions de FULLER (9); cet auteur admet, dans certains cas, la possibilité d'une fixation, par la poudre de polyamide, de substances inhibitrices du brunissement qui se trouvent normalement dans les vins.

TABLEAU IV

Influence des traitements sur le brunissement

ECHANTILLONS	Densité optique à 440 nm		Composés phénoliques totaux (1)		Réaction avec la vanilline (1)		Tanins à base de leucoanthocyanes (1)		Composés orthodihydroxylés (mg/l pyrocatéchol)		Composés orthotrihydroxylés (mg/l pyrogallol)	
	Brunissement		Brunissement		Brunissement		Brunissement		Brunissement		Brunissement	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Témoin	0,065	0,350	0,325	0,235	0,215	0,090	0,270	0,125	55	38	36	40
Traitement par la caséine												
+ 100 mg/l	0,065	0,280	0,310	0,250	0,165	0,060	0,220	0,160	51	49	26	32
+ 5 g/l	0,020	0,186	0,244	0,180	0,095	0,060	0,080	0,060	33	40	26	21
Traitement par le charbon												
+ 100 mg/l	0,020	0,350	0,260	0,220	0,177	0,072	0,150	0,055	55	66	25	22
+ 5 g/l	0	0,065	0,103	0,075	0,055	0,077	0	0	0	0	20	18
Traitement par la polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)**												
+ 100 mg/l	0,027	0,310	0,255	0,220	0,139	0,066	0,160	0,120	52	63	22	18
+ 5 g/l	0,001	0,084	0,194	0,155	0,097	0,100	0	0	18	23	14	6
Traitement par la poudre de polyamide **(Divergan)**												
+ 1 g/l	0,012	0,275	0,268	0,198	0,140	0,095	0,140	0,070	48	50	21	20
+ 50 g/l	0	0,107	0,160	0,140	0,100	0,093	0	0	22	8	4	3

(1) Les chiffres représentent les valeurs des densités optiques obtenues après la réaction appropriée correspondante.

TABLEAU V

Variations de la densité optique et de la teneur en composés phénoliques totaux au cours du brunissement

Traitements	Caséine		Charbon		Polyvinyl-pyrrolidone (Polyclar AT)		Poudre de polyamide (Divergan)	
	+100 mg/l	+ 5 g/l	+100 mg/l	+ 5 g/l	+100 mg/l	+ 5 g/l	+ 1 g/l	+ 5 g/l
Augmentation de la densité optique (% de la valeur avant brunissement)	320	830	1650	*	1048	*	2191	*
Teneur en composés phénoliques totaux (% de la teneur avant brunissement).	19	26	15	27	13	20	26	12

* Densité optique nulle avant brunissement

2° - Evolution de la teneur en composés phénoliques totaux.

Dans le cas des trois premiers traitements (tableau V), la diminution de la teneur en composés phénoliques totaux, au cours du brunissement, est proportionellement plus importante pour les échantillons traités à forte dose. Avec le quatrième traitement, on observe le phénomène inverse; ce fait confirme les modes d'action différents des quatre traitements sur les composés phénoliques.

3° - Evolution de la réaction avec la vanilline.

Comme nous l'avons précédemment montré, les différents traitements diminuent plus ou moins l'intensité de la réaction avec la vanilline. Mais le brunissement diminue également l'intensité de cette réaction; cependant, après brunissement, cette réaction est à peu près la même dans les vins traités que dans le vin témoin. Le brunissement n'affecte pas certains constituants phénoliques qui ne sont pas éliminés par les traitements.

4° - Evolution des tanins à base de leucoanthocyanes.

Comme nous l'avons déjà constaté (2), la variation de la teneur en tanins à base de leucoanthocyanes est très variable d'un échantillon à l'autre et sans relation avec le brunissement.

5° - Evolution de la teneur en composés orthodihydroxylés et orthotrihydroxylés.

On observe des variations relativement peu importantes de ces composés, bien qu'ils doivent jouer un rôle prépondérant dans l'oxydation des composés phénoliques.

V. CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'influence de quatre traitements sur la teneur en composés phénoliques d'un vin blanc et sur son aptitude au brunissement. Le charbon, la polyvinylpyrrolidone **(Polyclar AT)**, la poudre de polyamide **(Divergan)** sont les produits les plus efficaces pour enleyer les composés phénoliques; la caséine n'a qu'un effet limité.

La décoloration complète s'accompagne d'une diminution des composés phénoliques, très variable selon le traitement. De même, il n'y a pas de relation entre la teneur en tanins à base de leucoanthocyanes et celle des composés phénoliques totaux restant après traitement. Ces faits confirment que les composés phénoliques ne suffisent pas pour interpréter la couleur des vins blancs.

Après brunissement, les vins traités sont moins colorés que les vins non traités; cependant, proportionnellement, ce sont les échantillons traités par les doses les plus importantes qui voient leur densité optique augmenter de la manière la plus importante; ces résultats montrent que le brunissement est un phénomène complexe qui entraîne les transformations profondes et dans lequel interviennent certainement d'autres substances que les composés phénoliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) RIBÉREAU-GAYON P. — La couleur des vins. **Bull. Soc. Hyg. Alim.,** 1965, **53,** 232-138.

(2) SAPIS J.-C. et RIBÉREAU-GAYON P. — Etude du brunissement des vins blancs. I. - Transformation des composés phénoliques au cours du brunissement. **Conn. Vigne Vin,** 1968, **4,** 323-348.

(3) RIBÉREAU-GAYON J. et PEYNAUD E. — **Traité d'Œnologie,** tome II, Béranger, éd., Paris 1964.

(4) CURTIS N.S. et CLARK A.G. — Nylon treatment of beer. **J. Inst. Brew.,** 1960, **226,** 189-278.

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

(6) CANTARELLI C. — Le traitement par la poudre de polyamide en œnologie (en italien). **At Accad. It. Vite Vino,** 1962, **14,** 1-33.

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

(8) Mc KISSOCK A. — Polyvinylpyrrolidone in wine technology. **Food Techn. New Zealand,** déc.-janvier 1966-67.

(9) FULLER W.J. — Browning of white wines. **Thèse Master of Science,** Davis, Californie, 1965.