

## ETUDE DE LA COMPOSANTE PHENOLIQUE DES VINS ROUGES COLLES AVEC DES PROTEINES VEGETALES

Sandrine LEFEBVRE<sup>1</sup>, Chantal MAURY<sup>2</sup>, Barbara SCOTTI<sup>3</sup>, Pascale SARNI-MANCHADO<sup>4</sup>, Véronique CHEYNIER<sup>4</sup>, Michel MOUTOUNET<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Martin Vialatte Œnologie, Station Œnotechnique de Champagne - 79, avenue A.A. Thevenet - BP 1031 MAGENTA - 51319 Epernay Cedex - France

slefebvre@sofralab.com

<sup>2</sup> 7, chemin des Gentianes - 31450 Ayguesvives - France

<sup>3</sup> ENARTIS - ESSECO spa - Trecate - Italie

<sup>4</sup> UMR Sciences pour l'Œnologie - INRA - 2 place Viala - 34060 Montpellier Cedex 1 - France

### RESUME

Le collage est une étape très importante en œnologie, destinée à clarifier les vins et à en diminuer l'astringence. Une meilleure compréhension de l'action des protéines de collage, en particulier des gélatines, sur les composés phénoliques permettra de mieux maîtriser la technique de collage et d'orienter la recherche de nouveaux types de protéines pouvant se substituer aux gélatines comme les protéines végétales. La composition phénolique de 5 vins a été étudiée avant et après collage avec 2 gélatines de poids moléculaire homogène et distinct (16 kD et 190 kD) et avec 3 protéines végétales. Les gélatines précipitent des quantités de tanins identiques (15 % environ) mais la qualité des tanins est différente. La gélatine la plus hydrolysée (16 kD) élimine des tanins à degré de polymérisation plus élevé que la gélatine la moins hydrolysée (190 kD). L'analyse sensorielle des vins montre que la diminution de l'astringence est liée à la diminution de la concentration en tanins condensés (plus ou moins polymérisés) et/ou à l'élimination de tanins de degré de polymérisation élevé et fortement galloylés. Par rapport aux gélatines, les protéines végétales éliminent des quantités de tanins moindres mais la qualité des tanins éliminés reste la même : ils sont fortement polymérisés et galloylés. Ces résultats indiquent que les protéines végétales peuvent être utilisées comme produits de collage.

### 1. INTRODUCTION

Pour la plupart des vins, le collage est une étape primordiale et décisive dans l'élaboration du produit fini. Il est pratiqué à des fins d'obtention de la limpidité des vins (clarification, stabilité colloïdale, amélioration de la filtrabilité) ainsi que pour l'affinement des caractères organoleptiques. Les gélatines, notamment pour le traitement des vins rouges sont, depuis longtemps, largement utilisées. L'apparition des événements liés à l'Encéphalopathie Spongiforme Bovine suivie par l'interdiction de l'utilisation de l'albumine de sang a créé un climat négatif à l'utilisation des auxiliaires d'origine animale. Notre société a rapidement réagi en 1997 en lançant un programme de recherches sur les protéines d'origine végétale. L'objectif des études menées a été de développer des produits d'origine végétale présentant des efficacités similaires aux gélatines tout en offrant des garanties quant à leurs innocuités (1 - 3). Le panel de produits, correspondant à des extraits protéiques de végétaux utilisés très largement en agro-alimentaire, a été testé et comparé aux gélatines vis à vis des effets clarifiants, de la composante phénolique des vins et des modifications organoleptiques. Cet article concerne l'étude de la composante phénolique et des modifications organoleptiques.

Dans un premier temps, nous avons confirmé le rôle du taux d'hydrolyse des gélatines. Les gélatines commerciales sont des mélanges complexes et hétérogènes de polypeptides et présentent des poids moléculaires polydispersés (quelques kD à plusieurs centaines de kD). Deux fractions de poids moléculaires homogènes et distincts : 16 et 190 kD ont été préparées à partir d'une même gélatine porcine commerciale (5 à 380 kD). Les composés phénoliques des précipités et des surnageants de vins collés avec ces fractions ont été étudiés et comparés aux résultats de l'analyse sensorielle. Dans le but d'évaluer la quantité et la qualité des tanins éliminés par les protéines végétales, les composés

phénoliques des précipités et des surnageants de vins traités ont été déterminés dans un deuxième temps. Les protéines végétales étudiées proviennent du blé et du lupin. Les résultats ont été confrontés à ceux obtenus avec les gélatines.

## 2. MATERIEL ET METHODES

**2.1 Les vins :** Le tableau 1 présente les vins analysés dans cette étude

Vins	Millésimes	Lieux de production
A Syrah	1997	Nîmes, Gard, France
B $\frac{3}{4}$ Syrah et $\frac{1}{4}$ Grenache	1998	St-Jean de la Blanquière, Hérault, France
C $\frac{1}{4}$ Syrah et $\frac{3}{4}$ Grenache	1998	St-Jean de la Blanquière, Hérault, France
D Merlot	1998	Prignac, Gironde, France
E Syrah	1999	Générac, Gard, France

Tableau 1 – Les vins

**2.2 Les gélatines :** Les gélatines de 16 kD (G16) et de 190 kD (G190) proviennent de chez Martin Vialatte Œnologie et ont été obtenues par précipitation au sulfate d'ammonium suivie d'une dialyse (4) à partir d'une gélatine standard de poids moléculaire moyen de 25 kD (G5-380).

Les vins A, B, C et D ont été traités avec G16, G25 et G5-380.

**2.3 Les protéines végétales :** Fournies par Martin Vialatte Œnologie, elles se présentent sous forme de poudre et correspondent à :

- deux protéines de blé : un gluten hydrolysé (noté Gh)  
un gluten natif (noté Gn)
- une protéine de lupin (noté L).

Les vins D et E ont été traités avec Gh, Gn et L.

**2.4 Le collage :** Le collage a été réalisé sur 20 mL de vin. Après ajout de la colle (gélatine ou protéine végétale) à la dose de 10 g/hL de protéine, le mélange a été agité et laissé au repos pendant 48 heures. Puis une étape de centrifugation à 1900 g a permis la séparation du culot et du surnageant. Ce mode opératoire a donné les mêmes résultats que les collages réalisés au laboratoire sur des volumes plus importants (5). Les essais de collage ont été réalisés en triple et une analyse de la composition phénolique a été effectuée sur chaque essai.

**2.5 Analyse des composés phénoliques des vins :** Après avoir été traités avec du SDS pour dissocier les complexes tanins-protéines solubles et insolubles, les vins, les culots et les surnageants ont été analysés selon la technique décrite par SARNI-MANCHADO et al. (6). L'analyse se déroule en 3 étapes :

**Etape 1- Séparation des polyphénols.** Cette étape a permis de récupérer la fraction I qui contient les composés phénoliques monomères : anthocyanes libres, acides phénols, flavonols, flavanols monomères et la fraction II : les flavanols polymères (c'est-à-dire les proanthocyanidols ou tanins condensés).

**Etape 2- Caractérisation des composés phénoliques simples (fraction I).** Les composés phénoliques simples sont analysés par CLHP couplée à un détecteur UV-visible. Les composés ont été quantifiés par étalonnage externe sur la base des aires des pics chromatographiques à leur longueur d'onde maximale d'absorption (520 nm pour les anthocyanes, exprimées en équivalent malvidine 3-glucoside, 360 nm pour les flavonols, exprimés en équivalent 3-glucoside de quercétine, 310 nm pour les acides

hydroxycinnamiques exprimés en équivalent acide t-caftarique, 280 nm pour les flavanols monomères et l'acide gallique qui sont tous calibrés individuellement).

**Etape 3- Caractérisation des proanthocyanidols (fraction II).** Les teneurs en flavanols oligomères et polymères (proanthocyanidols ou tanins condensés), leur composition moyenne en unités galloylées et en unités épigallocatechines ainsi que leur degré moyen de polymérisation (DPM) ont été estimés par thiolyse suivie d'une séparation par CLHP (6). Pour comparer l'efficacité de chaque protéine, une analyse de variance a été réalisée pour chaque paramètre.

**2.6 Analyse sensorielle :** Le jury est composé de 12 dégustateurs. Les vins B et C traités avec les gélatines G16 et G190 ont été dégustés. Une série est composée de 3 verres : vin non collé, vin collé avec G16 et vin collé avec G190. Deux séries ont été proposées : l'une constituée du vin B, l'autre du vin C. Les différentes modalités ont été présentées dans un ordre différent et aléatoire pour chaque dégustateur. Chaque ordre a été testé deux fois. Pour chaque série, le dégustateur a noté l'astringence de 1 à 3, 1 correspondant au vin le plus astringent. Plusieurs séances ont été mises en place et la somme des rangs a été calculée pour chaque vin. Les résultats ont été traités par la méthode statistique de « Chi2 » suivi de l'ECSTUD (7).

**2.7 Turbidité :** Les mesures de turbidité ont été réalisées à l'aide d'un turbidimètre portable (HACH 2100P). La prise d'essai était de 20 mL.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de l'analyse de la fraction I (composés phénoliques simples) des culots de tous les vins collés montrent que les composés phénoliques simples ne sont pas précipités (résultats non présentés). Les résultats présentés concernent la composition des culots et des surnageants en proanthocyanidols.

Les proanthocyanidols sont des oligomères de flavanols, aussi désignés par le terme de tanins condensés. Dans le raisin, deux classes, qui se distinguent par le niveau d'hydroxylation du noyau B de leurs unités constitutives (Figure 1), sont représentées. Il s'agit des procyanidols, constitués d'unités catéchine et épicatechine, différenciées par la stéréochimie de l'hydroxyle en position 3 : 2,3 *cis* (épicatechine) ou 2,3 *trans* (catéchine), et des prodelphinidols, composés d'unités trihydroxylées sur le noyau B (majoritairement épigallocatechine). En outre, certaines unités sont acylées par l'acide gallique ou galloylées (épicatechine 3-gallate, Figure 1).

Les tanins du pépin de raisin sont exclusivement des procyanidols tandis que ceux des pellicules comprennent à la fois des procyanidols et des prodelphinidols et sont donc caractérisés par la présence d'unités épigallocatechine. Les unités galloylées sont au contraire davantage représentées dans le pépin.

Les proanthocyanidols sont constitués de chaînes plus ou moins longues de ces unités monomériques, leur nombre étant appelé degré de polymérisation (DP). La caractérisation de ces structures fait appel à une méthode de dépolymérisation (thiolyse) donnant accès au degré de polymérisation moyen (DPM) ainsi qu'aux teneurs et proportions des différentes unités constitutives dans la fraction de polymères analysée.

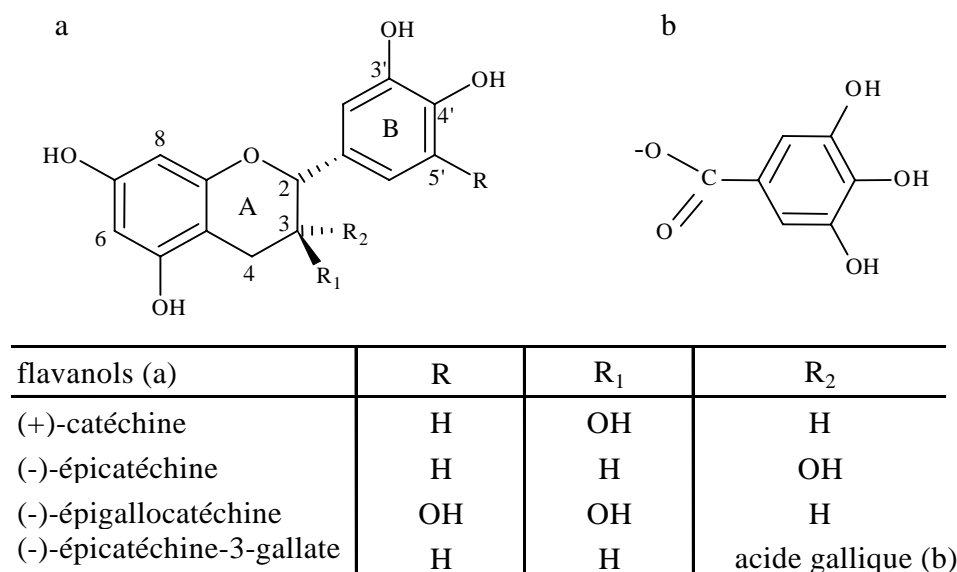


Figure 1- Structures des unités constitutives monomériques des proanthocyanidols présents dans les raisins et les vins

**3.1 Influence du poids moléculaire des gélâtines :** Les vins A, B, C et D ont été traités par G16, G190 et G5-380.

L'analyse statistique a montré que la teneur totale en tanins condensés (culot + surnageant) n'est pas significativement différente au seuil de 5 % de celle du vin non collé. Ce bilan a été vérifié et s'est révélé correct pour chaque vin. Ainsi, les résultats obtenus sur le culot et le surnageant peuvent être comparés.

**3.1.1 Analyse des culots :** Environ 10 % des tanins condensés présents dans les vins précipitent avec les gélâtines G16 et G190 (Tableau 2). Les taux de précipitation sont plus élevés avec G5-380 et peuvent atteindre 16 % (vin D). On assiste certainement à un effet synergique des deux types de poids moléculaires présents dans G5-380. En ce qui concerne G16 et G190, le poids moléculaire des gélâtines n'influence pas la quantité de tanins éliminés. Ce résultat est en accord avec celui de Yokotsuka et Singleton (8) qui montrent que cette influence existe lorsque le rapport [protéines]/[tanins] est supérieur à 1. Dans nos conditions, ce rapport varie entre 0,1 et 0,15.

Quels que soient le vin et la colle utilisée, les tanins précipités sont significativement plus polymérisés que ceux du vin non collé (Tableau 2). Pour les 3 gélâtines, les DPm des tanins des culots augmentent de façon linéaire avec les DPm du vin non collé. Ces résultats confirment que la précipitation par les protéines affectent en premier les tanins de plus hautes masses moléculaires. Ces tanins de taille élevée possèdent un nombre de groupements hydroxyles important qui augmentent leur capacité à établir des liaisons hydrogènes avec des composés donneurs et accepteurs tels que les protéines (9). Par ailleurs, ces tanins à DPm élevé possèdent aussi plus de cycles aromatiques qui ont la propriété d'engendrer des interactions hydrophobes avec d'autres structures hydrophobes telles que celles des protéines.

	Gélatines	Vin A	Vin B	Vin C	Vin D
<b>Tanins précipités (%)</b>	G16	7,0	9,0	8,0	10,0
	G190	5,0	9,0	9,0	11,0
	G5-380	nd	14,0	11,0	16,0
<b>Degré de polymérisation moyen (DPM)</b>	vin non traité	<b>9,5 a</b>	<b>10,4 a</b>	<b>12,3 a</b>	<b>5,8 a</b>
	G16	21,5 b	20,3 b	26,7 b	12,3 b
	G190	17,8 c	18,1 b	23,1 c	10,4 c
	G5-380	nd	21,1 b	24,7 bc	11,5 b
<b>EGC (%)</b>	vin non traité	<b>17,7 a</b>	<b>19,9 a</b>	<b>22,6 a</b>	<b>12,8 a</b>
	G16	19,7 b	19,6 a	22,5 a	13,8 a
	G190	17,8 a	19,3 a	21,4 a	14,9 a
	G5-380	nd	20,4 a	23,9 a	14,7 a
<b>Galloylation (%)</b>	vin non traité	<b>5,0 a</b>	<b>5,0 a</b>	<b>4,8 a</b>	<b>8,3 a</b>
	G16	6,5 b	6,1 b	5,9 b	10,2 b
	G190	6,5 b	6,1 bc	5,8 b	10,9 c
	G5-380	nd	5,5 c	6,5 ab	10,5 bc

Tableau 2 : Composition des tanins condensés des vins A à D (en gras) et des culots des vins A à D collés avec G16, G190 et G5-380.

EGC : Epigallocatechine

Les exposants identiques au sein d'une même colonne indiquent des différences non significatives.

De plus, l'utilisation de 2 protéines de poids moléculaires différents permet d'affirmer que le degré de polymérisation des tanins éliminés par la gélatine de poids moléculaire le plus bas (G16) est significativement plus élevé que celui des tanins éliminés par la gélatine de poids moléculaire le plus élevé (G190). La gélatine G5-380 a un comportement intermédiaire. Le poids moléculaire des gélatines joue un rôle très important dans le collage puisqu'il est directement relié à la nature des tanins précipités.

Toujours d'après le tableau 2, on peut observer que les taux des unités épigallocatechines dans les tanins des culots ne sont pas significativement différents de ceux des vins non traités et indiquent que ces unités ne sont pas sélectivement précipitées par les gélatines. Par contre, les taux d'unités galloylées sont significativement plus élevés que ceux des tanins des vins non traités. Les tanins galloylés sont donc sélectivement éliminés par le collage aux gélatines. La préférence pour les unités galloylées est certainement due à la présence du cycle aromatique de l'acide gallique qui favorise les interactions hydrophobes avec les protéines (10).

**3.1.2 Analyse des surnageants :** Les surnageants se sont significativement appauvris en tanins condensés, en particulier avec G16 et G5-380 (Tableau 3). Les valeurs des DPM des tanins restant dans les surnageants sont très proches de celles des tanins des vins non collés dans le cas des vins C et D. Par contre, elles sont significativement inférieures dans le cas des vins A et B, en particulier avec la colle G16. Les pourcentages des unités épigallocatechines des tanins des surnageants ne sont pas significativement différents de ceux des vins non collés. Quant aux pourcentages de galloylation des vins collés, ils sont inférieurs à ceux des tanins des vins non collés, en particulier pour le vin D, la différence n'étant cependant pas significative dans tous les cas (Tableau 3).

	<b>Gélatines</b>	<b>Vin A</b>	<b>Vin B</b>	<b>Vin C</b>	<b>Vin D</b>
<b>Tanins (g/L)</b>	Vin non traité	<b>1,1 a</b>	<b>1,0 a</b>	<b>1,1 a</b>	<b>0,7 a</b>
	G16	0,9 a	0,8 b	1,0 b	0,5 b
	G190	1,0 a	0,8 b	1,1 ab	0,6 b
	G5-380	nd	0,8 b	0,9 c	0,5 b
<b>Degré de polymérisation moyen (DPM)</b>	vin non traité	<b>9,5 a</b>	<b>10,4 a</b>	<b>12,3 a</b>	<b>5,8 a</b>
	G16	8,8 b	8,7 b	11,7 a	5,6 a
	G190	9,7 a	9,5 ac	11,8 a	5,9 a
	G5-380	nd	9,5 c	11,3 a	5,7 a
	<b>EGC (%)</b>	vin non traité	<b>17,7 a</b>	<b>19,9 a</b>	<b>22,6 a</b>
	G16	18,4 a	18,3 a	21,9 b	12,2 a
	G190	18,5 a	19,4 a	21,8 b	14,4 b
	G5-380	nd	20,0 a	22,0 b	14,7 b
<b>Galloylation (%)</b>	vin non traité	<b>5,0 a</b>	<b>5,0 abc</b>	<b>4,8 a</b>	<b>8,3 a</b>
	G16	4,9 a	4,8 a	4,9 a	8,3 a
	G190	4,9 a	4,7 bc	4,8 a	7,8 b
	G5-380	nd	4,3 c	4,6 b	7,9 b

Tableau 3 : Composition des tanins condensés des vins A à D (en gras) et des surnageants des vins A à D collés avec G16, G190 et G5-380.

EGC : Epigallocatechine

Les exposants identiques au sein d'une même colonne indiquent des différences non significatives.

Les tanins éliminés par le collage à la gélatine sont fortement polymérisés et galloylés. De plus, les gélatines sont sélectives : les tanins éliminés par une gélatine de faible poids moléculaire (G16) possèdent des DPM plus élevés que ceux éliminés par une gélatine de poids moléculaire plus important (G190).

**3.1.3 Analyse sensorielle** : Dans cette étude, le but de l'analyse sensorielle est de percevoir l'astringence d'un vin après différents collages afin d'évaluer l'effet du traitement sur l'astringence des vins.

L'astringence ressentie comme une sensation diffuse d'assèchement, de rétraction des tissus de la cavité buccale et de rugosité est une caractéristique des vins rouges, parfois perçue comme excessive. La réduction ou au mieux l'élimination de cette sensation est un critère d'efficacité d'une colle. L'astringence résulte de l'interaction des tanins avec les protéines et glycoprotéines salivaires. Il a été décrit récemment que l'astringence des tanins condensés augmente avec leur degré de polymérisation et leur taux de galloylation (11).

Les vins B et C non traités et traités avec G16 et G190 ont été dégustés (Tableau 4). Les différences en terme d'astringence sont significatives au seuil de 5 % entre les vins traités et non traités. Cette différence d'astringence peut être imputée à la diminution de la concentration en tanins par le collage puisque environ 15 % des tanins sont éliminés par ces colles. Elle peut également être due à l'élimination de tanins particuliers, puisque les gélatines éliminent du milieu les tanins les plus polymérisés et galloylés qui sont aussi les plus astringents (11).



	Non traité	G16	G190
Vin B	83	98	98
Vin C	60	106	100

Tableau 4 : Taux d'astringence (somme des rangs) des vins B et C non collés et collés avec G16 et G190.

Les surnageants issus des collages du vin B avec les deux fractions de gélatines ont des niveaux d'astringence comparables, ne permettant pas de différencier les collages. Par contre, le surnageant issu du collage du vin C avec G16 est significativement moins astringent que celui issu du collage avec G190. Cette différence de perception s'explique puisque G16 précipite des tanins plus fortement polymérisés donc plus astringents que G190.

En ce qui concerne le vin B, la différence de DPm des tanins précipités par G16 et G190 est de 2, alors qu'elle est de 4 dans le cas du vin C. Cela expliquerait que les surnageants issus du vin B aient des niveaux d'astringences identiques, tandis que le surnageant issu du collage du vin C avec G16 est significativement moins astringent que celui issu du collage avec G190.

**3.2 Elimination des tanins par les protéines végétales :** Les vins D et E ont été traités par les glutens hydrolysé (Gh) et natif (Gn), la protéine de lupin (L) et par la gélatine G5-380. La figure 2 montre les turbidités des vins obtenues après 48 heures sur colle. Les protéines végétales ont une activité clarifiante. A la dose de 10 g/hL, on note une diminution de la turbidité des vins collés de 50 % au moins par rapport à celle des vins témoins.

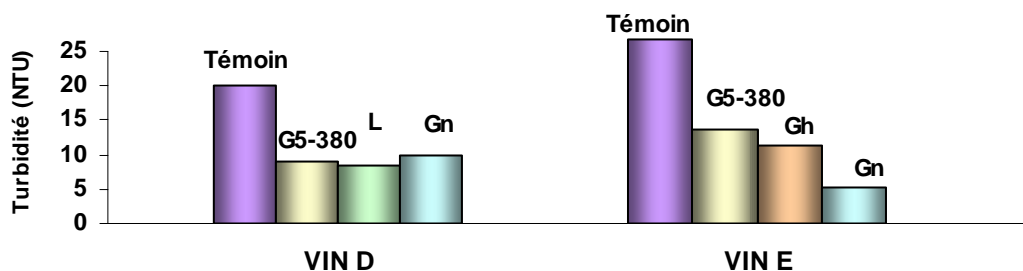


Figure 2 : Turbidités à 48 h des vins D et E collés avec les protéines végétales Gn, Gh et L et avec la gélatine G5-380

**3.2.1 Analyse des culots :** 1 à 5 % des tanins sont précipités par les protéines végétales alors que le traitement à la gélatine commerciale en élimine 16 % (Tableau 5). Les gélatines hydrolysées précipitent 5 à 11 % (Tableau 2). Le faible pourcentage obtenu avec les protéines végétales suggère que les protéines végétales éliminent moins de tanins que les gélatines. Comme l'ont montré MAURY et al (12), le bilan analytique n'est pas correct. 10 % environ des tanins initiaux ne sont pas retrouvés. Dans le but d'améliorer le bilan et de rendre ainsi les interprétations plus faciles, les culots et les surnageants ont été traités au SDS. Un traitement au SDS permet d'augmenter la concentration en tanins dans les surnageants uniquement suggérant que les pertes sont majoritairement dans les surnageants. La difficulté à dissocier les complexes tanins-protéines végétales empêche de déterminer précisément les taux de précipitation et indique que les liaisons tanins-protéines végétales sont plus fortes que celles qui existent dans les complexes tanins-gélatines.

	<b>Protéines</b>	<b>Vin D</b>	<b>Vin E</b>
<b>Tanins précipités (%)</b>	G5-380	16,0	16,0
	L	5,0	
	Gn	2,0	1,0
	Gh		3,0
<b>Degré de polymérisation moyen (DPm)</b>	vin non traité	<b>5,8 a</b>	<b>10,3 a</b>
	G5-380	11,5 b	22,2 b
	L	10,4 c	
	Gn	7,4 d	8,8 c
	Gh		16,8 d
<b>EGC (%)</b>	vin non traité	<b>12,8 a</b>	<b>19,5 a</b>
	G5-380	14,7 a	20,2 a
	L	16,8 b	
	Gn	9,5 b	nd
	Gh		14,9 b
<b>Galloylation (%)</b>	vin non traité	<b>8,3 a</b>	<b>5,1 a</b>
	G5-380	10,5 b	6,4 b
	L	9,4 c	
	Gn	12,0 d	8,4 c
	Gh		6,7 b

Tableau 5 : Composition des tanins condensés des vins D et E (en gras) et des culots des vins D et E collés avec G5-380, L, Gn et Gh.

EGC : Epigallocatechine

Les exposants identiques au sein d'une même colonne indiquent des différences non significatives.

Concernant la qualité des tanins éliminés, les tanins précipités par Gh et L présentent des DPm élevés voisins de ceux des tanins précipités par la gélatine (Tableau 5). Les tanins précipités par Gn ont des DPm plus faibles. Les taux des unités épigallocatechines des culots des vins traités avec les protéines végétales sont significativement différents de ceux des vins non traités. La protéine de lupin précipiterait également des tanins riches en unités épigallocatechines. Ce résultat est à confirmer sur d'autres vins. Concernant les tanins galloylés, les taux des vins non traités sont significativement plus élevés que ceux des vins traités et comme avec les gélatines, les unités galloylées sont sélectivement précipitées. La protéine de blé Gn entraîne des tanins plus galloylés que la gélatine. Ce n'est pas le cas de la protéine de lupin qui précipite des tanins un peu moins galloylés que la gélatine.



**3.2.2 Analyse des surnageants** : Les teneurs en tanins des surnageants des vins collés sont diminuées par rapport à celles des vins non collés.

	<b>Gélatines</b>	<b>Vin D</b>	<b>Vin E</b>
<b>Tanins (g/L)</b>	vin non traité	<b>0,7 a</b>	<b>0,9 a</b>
	G5-380	0,5 b	0,7 b
	L	0,6 c	
	Gn	0,6 c	0,7 b
	Gh		0,6 c
<b>Degré de polymérisation moyen (DPm)</b>	vin non traité	<b>5,8 a</b>	<b>10,3 a</b>
	G5-380	5,7 a	9,0 b
	L	5,8 a	
	Gn	6,3 a	8,3 b
	Gh		9,6 b
<b>EGC (%)</b>	vin non traité	<b>11,8 a</b>	<b>19,5 a</b>
	G5-380	14,7 a	17,4 b
	L	12,6 a	
	Gn	11,7 a	16,3 c
	Gh		17,5 abc
<b>Galloylation (%)</b>	vin non traité	<b>8,3 a</b>	<b>5,1 a</b>
	G5-380	7,9 b	4,9 b
	L	8,4 a	
	Gn	8,6 c	5,3 a
	Gh		5,2 a

*Tableau 6 : Composition des tanins condensés des vins D et E (en gras) et des surnageants des vins D et E collés avec G5-380, L, Gn et Gh.*

*EGC : Epigallocatechine*

*Les exposants identiques au sein d'une même colonne indiquent des différences non significatives.*

Pour le vin D, les DPm des tanins restant dans le vin après collage ne sont pas significativement différents de ceux du vin avant collage. Ce n'est pas le cas du vin E pour lequel le DPm des tanins du surnageant est inférieur à celui du vin non collé. Ce résultat confirme que les protéines végétales éliminent des tanins fortement polymérisés, en accord avec ceux obtenus sur les tanins des culots. Le taux des unités épigallocatechines n'est pas modifié significativement sauf pour le traitement à la gélatine et au gluten natif du vin E. Le taux de galloylation est légèrement diminué par la gélatine et le gluten natif.

En conclusion, les protéines végétales précipitent des quantités de tanins plus faibles que les gélatines. Les liaisons tanins-protéines sont plus fortes dans les complexes tanins-protéines végétales que dans les complexes tanins-gélatines. Comme les gélatines, les protéines végétales précipitent sélectivement les tanins les plus fortement polymérisés et galloylés, dont la forte astringence a par ailleurs été démontrée.

#### 4. CONCLUSIONS

L'analyse de la composition polyphénolique de vins non traités et traités montre que la gélatine précipite des quantités variables de tanins selon les vins. Cependant, la même conclusion reste valable pour tous les vins : les composés phénoliques simples ne précipitent pas et la précipitation affecte sélectivement les tanins fortement polymérisés et galloylés. Les résultats montrent que pour un même pourcentage de précipitation, la gélatine de faible poids moléculaire G16 précipite des tanins plus polymérisés que la gélatine de plus haut poids moléculaire G190. La dégustation permet de conclure que les vins traités sont moins astringents que les vins non traités. Ce résultat peut s'expliquer par une plus faible quantité de tanins dans le surnageant après le collage et par l'élimination spécifique de tanins fortement polymérisés qui sont aussi fortement astringents. L'astringence moins importante notée avec le vin collé avec G16 permet de confirmer que les tanins les plus polymérisés sont les plus astringents.

Les protéines végétales réagissent comme les gélatines. Les composés phénoliques simples ne sont pas éliminés. Les tanins avec des DPM élevés et fortement galloylés sont sélectivement éliminés. Cependant, la quantité de tanins éliminés est plus faible qu'avec les gélatines. Ce résultat peut être corrélé à l'observation pratique suivante : pour un résultat équivalent, la dose de protéine végétale est toujours légèrement supérieure à la dose de gélatine quel que soit le vin. La perte importante en tanins, malgré le traitement au SDS suggère que les protéines végétales se lient plus fortement aux tanins que les gélatines. Cela pourrait expliquer la faible quantité de lies obtenue lors des collages aux protéines végétales. Les vins D et E n'ont pas pu être dégustés mais les nombreux essais de collage réalisés au laboratoire ou en cave depuis plusieurs années ont montré que les vins traités aux protéines végétales sont moins astringents que les vins non traités.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- LEFEBVRE S., GERLAND C., MAURY C., GAZZOLA M., 2000. Nouvelles colles végétales : origines, propriétés et performances. *Revue Française d'Œnologie*, 184, 28-32.
- 2- LEFEBVRE S., GERLAND C., SCOTTI B., BONNY G., 2002. Le collage aux protéines végétales : performances à l'échelle de la cave. *Revue Française d'Œnologie*, 195, 31-34.
- 3- LEFEBVRE S., RESTANI P., SCOTTI B., 2003. L'utilisation des protéines végétales en œnologie : le point sur l'autorisation et les risques d'allergie. *Revue Française d'Œnologie*, 202 (sept-oct), accepté pour publication.
- 4- MAURY C., SARNI-MANCHADO P., LEFEBVRE S., CHEYNIER V., MOUTOUNET M., 2001. Influence of fining with different molecular weight gelatins proanthocyanidin composition and perception of wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 52, 2, 140-145.
- 5- AVALONNE S., 1996. Caractérisation des polyphénols des vins précipités par les protéines de collage, Diplôme d'Etudes Approfondies Sciences des Aliments, Université de Montpellier I.
- 6- SARNI-MANCHADO P., DELERIS A., AVALONNE S., CHEYNIER V., MOUTOUNET M., 1999. Analysis and characterization of wines condensed tannins precipitated by proteins used as fining agent in enology. *Am. J. Enol. Vitic.*, 50, 1, 81-86.
- 7- TOMASSONE R., FLANZY A.C., 1977. Présentation synthétique de diverses méthodes d'analyses de données fournies par un jury de dégustateurs. *Ann. Technol. Agr.*, 26, 4, 373-418.
- 8- YOKOTSUKA K., SINGLETON V.L., 1995. Interactive precipitation between phenolic fractions and peptides in wine-like model-solutions : turbidity, particle size, and residual content as influenced by pH, temperature and peptide concentration. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 3, 329-338.

9- LEA A.G.H., 1990. Bitterness and astringency : The procyanidins of fermented apple ciders. *In* Developments in Food Science 25, R.L. ROUSEFF (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 123-143.

10- BAXTER N.J., LILLEY T.H., HASLAM E., WILLIAMSON M.P., 1997. Multiple interactions between polyphenols and a salivary proline-rich protein repeat result in complexation and precipitation. *Biochem.*, 36, 5566-5577.

11- VIDAL S., FRANCIS L., GUYOT S., MARNET N., KWIATKOWSKI M., GAWELL R., CHEYNIER V., WATERS, E.J., 2003. The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine like medium. *J. Sci. Food Agric.* 83, 6, 564-573.

12- MAURY C., SARNI-MANCHADO P., LEFEBVRE S., CHEYNIER V., MOUTOUNET M., 2003. Influence of fining with plant proteins on proanthocyanidin composition of red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 54, 2, 105-111.