

Le Manganèse dans les vins, origine et teneurs

Damien KALANQUIN, Marion COSTE, Tatiana PARICAUD, Matthieu DUBERNET
Laboratoires Dubernet / SRDV- 35, rue de la Combe du Meunier - ZA du Castellas - 11100 Montredon des Corbières
Jérôme FIL, Jean-Dominique FOURMENT
CICOVI / SRDV- 17, rue de la Tasque – 11220 Mailhac
Stéphanie PRABONNAUD, Gwénaél THOMAS
Natoli & Coe / SRDV- 425, av St Sauveur du Pin – 34980 St-Clément-de-Rivière

La présence de manganèse dans les vins est connue depuis longtemps. Les teneurs observées restent faibles avec des valeurs allant de 0,5 à 3,5 mg/L. Les études sur ce cation restent cependant rares, car sa toxicité est nulle et n'entraîne pas de risque de sécurité alimentaire.

Le présent travail vise à montrer les corrélations pouvant exister entre la nature des sols, l'adsorption de manganèse par la plante et la présence de ce dernier dans les moûts et les vins.

1 Le Manganèse dans les sols et dans la vigne : données générales

1.1 Origine et disponibilité dans les sols du Manganèse

Le Manganèse (Mn) est un élément constitutif de nombreux minéraux primaires, principalement sous forme d'oxyde MnO_2 (pyrolusite) ou $MnO(OH)$ (manganite) mais aussi de carbonates $MnCO_3$ et de silicates $MnSiO_3$. Il est présent en conséquence dans tous les sols, à des teneurs variant de 200 à 3000 ppm (600 ppm en moyenne).

Il est libéré sous forme d'ion Mn^{2+} lors des phénomènes d'altération des roches. Cet ion, soluble et échangeable, s'oxyde rapidement pour former des oxydes et hydroxydes, qui sont eux insolubles dans les conditions les plus courantes (5).

Une petite partie de ces ions Mn^{2+} est adsorbée par la matière organique et les minéraux argileux, ou reste libre dans la solution du sol. De plus, l'ion Mn^{2+} s'oxyde en Mn^{3+} selon l'équilibre rédox suivant : $Mn^{3+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$

Seul l'ion Mn^{2+} libre constitue la fraction assimilable par les plantes (4).

En milieu acide (pH inférieur à 6), ou en phase d'anoxie, l'équilibre redox se déplace vers la forme réduite Mn^{2+} et augmente ainsi la fraction libre.

Le déplacement dans le sens de la réduction du Manganèse s'accompagne donc d'un accroissement de la proportion de fer ferrique (forme oxydée), qui est en revanche moins facilement assimilable par la plante. L'antagonisme Mn/Fe, combiné à une bonne

disponibilité du Manganèse et une moins grande disponibilité du fer, entraîne alors une assimilation préférentielle du Manganèse.

A l'inverse, dans les sols calcaires (basiques), bien aérés, et/ou riches en matière organique, surtout en période de sécheresse, sa disponibilité est plus faible, et son antagonisme avec le fer freine alors son absorption par les racines.

1.1 Rôle physiologiques du Manganèse dans la vigne

Le Manganèse agit comme cofacteur dans un certain nombre de réactions enzymatiques (synthèse de la chlorophylle et de nombreuses protéines). Il joue un rôle important dans la photosynthèse, en intervenant dans l'hydrolyse de l'eau et dans la réduction des nitrates.

Les besoins en Manganèse de la vigne sont faibles, 80 g/ha/an, d'après LAFON et al (3), mais une assimilation trop faible ou trop forte de cet oligo-élément entraîne, dans les deux cas, des perturbations physiologiques caractéristiques.

La carence en Manganèse est observable sur les feuilles les plus âgées, avant le début de la véraison et se caractérise par un jaunissement ou rougissement du limbe et



Figure 1 - Symptôme de carence en Manganèse sur feuille

l'apparition de marbrures vert jaunâtre ou rougeâtre (Figure 1). Elle est observée pour des teneurs en Manganèse des pétioles inférieures à 20 mg.kg⁻¹ de matière sèche.

Elle peut être corrigée par un apport d'engrais foliaire, généralement à base de sulfate de Manganèse, à la floraison. L'utilisation de fongicides à base de dithiocarbamate (contenant du Manganèse) peut contribuer à atténuer le déficit. A l'inverse, les apports d'engrais au sol sont souvent inefficaces, car les formes solubles sont rendues rapidement inassimilables (voir § 1.1).

La toxicité en Manganèse se manifeste sur feuilles par un enroulement du limbe (involution), avec apparition de nécroses internervaires brunes pouvant entraîner des déchirures et la chute des feuilles. Des striures et pigmentations noires brillantes d'oxyde de Manganèse sont parfois visibles sur les rafles et les rameaux jusqu'à

l'aoutement (2). Cette toxicité est observée pour des teneurs pétiolaires supérieures à 500 mg/kg de matière sèche. Ces symptômes de toxicité pouvant parfois se confondre avec ceux de la carence, l'analyse pétiolaire est donc un moyen sûr de diagnostic. Sur certains terroirs, cette toxicité est à l'origine de phénomènes importants de mortalité des vignobles.

La lutte contre cette toxicité passe par un relèvement du pH du sol au moyen d'apport d'amendement basique (magnésien notamment), couplé, en respectant un certains un décalage dans le temps, à des amendements organiques de fond.

1.2 Toxicité alimentaire

Le Manganèse fait partie des éléments les moins toxiques pour les mammifères. Seule l'exposition à des concentrations extrêmes résultant d'activités humaines produit des effets nocifs. En revanche, il est indispensable à la bonne santé et la recommandation de consommation quotidienne pour les adultes est de 2 mg (Directive européenne 2008/100/CE), mais certaines études suggèrent que cette dose est sous estimée et le chiffre de 5 mg est souvent cité.

Sa teneur est règlementée dans les eaux de boisson (la directive européenne 98/83/CE donne 0,05 mg.L⁻¹ comme valeur indicative) surtout pour des considérations techniques (il peut tacher les appareils ou encrasser les réseaux) et organoleptiques. Une étude réalisée au Japon a montré que la consommation quotidienne d'eau contenant 0,75 mg.L⁻¹ ne produit aucun effet nocif sur la santé. La norme codex pour les eaux minérales naturelles est de 0,4 mg.L⁻¹.

Dans le vin, le Manganèse n'est quasiment jamais dosé, car il est sans conséquence organoleptique ou technologique (il n'est pas cause d'instabilité comme le fer ou le cuivre). Il n'existe d'ailleurs pas de limite réglementaire de sa teneur dans le vin.

2 Dynamique d'évolution du Manganèse dans le végétal, apport de l'analyse pétiolaire

2.1 Matériel et méthode

Au cours de la période physiologiques de la vigne et pour les années 2011 et 2012, plus de 2000 analyses pétiolaires ont été réalisées sur de nombreuses parcelles de vigne du Languedoc Roussillon présentant des caractéristiques pédo-climatiques très variées. Par ailleurs, en 2012, 9 parcelles de référence ont fait l'objet d'un suivi renforcé. Les analyses sont effectuées aux différents stades phénologiques :

- Boutons floraux séparés (BFS)
- Floraison (F)
- Nouaison (N)
- Taille de pois (TP)
- Fermeture de grappe (FG)
- Véraison (VER)
- Maturité (MAT)

Les pétioles de vigne sont prélevés sur les feuilles adultes de la zone fructifère, à raison d'un pétiole par cep, sur un minimum de 50 ceps répartis sur la parcelle (bordures exclues). Le lot est séché au four jusqu'à dessiccation complète puis homogénéisé par broyage au mixeur.

L'analyse est réalisée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (iCAP 6000 Thermo) après minéralisation totale par l'acide nitrique à chaud. Le moût de raisin et le vin sont analysés de la même façon après minéralisation.

2.2 Résultats

2.2.1 Evolution de la teneur en Manganèse au cours des stades phénologiques

La figure 2 représente les moyennes par stade phénologique des teneurs en Manganèse moyennes des analyses en 2011 et 2012 sur plus de 1000 données.

La teneur moyenne en Manganèse des pétioles progresse au fur et à mesure du vieillissement de l'organe à partir de la nouaison qui constitue un point bas.

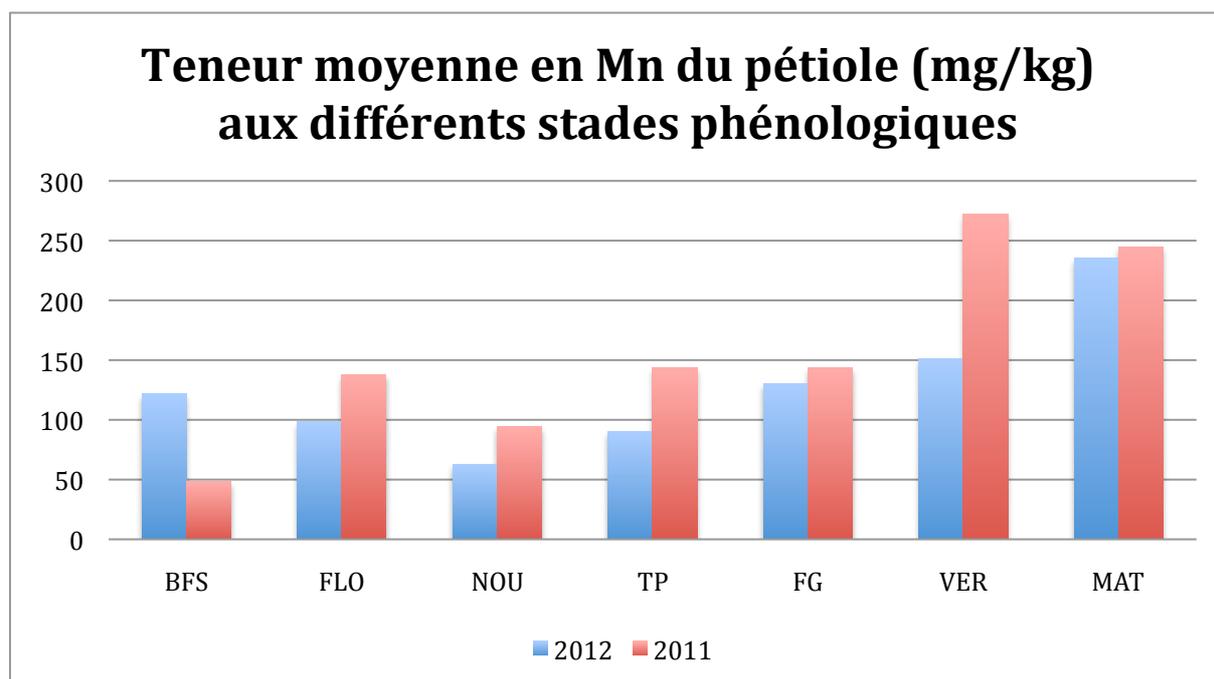


Figure 2

La comparaison entre les saisons 2011 et 2012 montre quelques différences pour l'évolution de l'absorption. Globalement, il est observé une accumulation au cours du cycle. Les différences entre millésimes sont également observées pour d'autres éléments comme le potassium et le magnésium. Elles sont vraisemblablement liées aux différences de pluviométrie entre les deux millésimes. A maturité, les valeurs moyennes se rejoignent avec une valeur globale de 240 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ppm).

Une approche plus fine a été obtenue sur les 9 parcelles de référence analysées en 2012 (Figure 3).

Une approche plus particulière a été réalisée en 2012 avec le suivi individuel de 9 parcelles de référence, au cours des stades phénologiques (Figure 3).

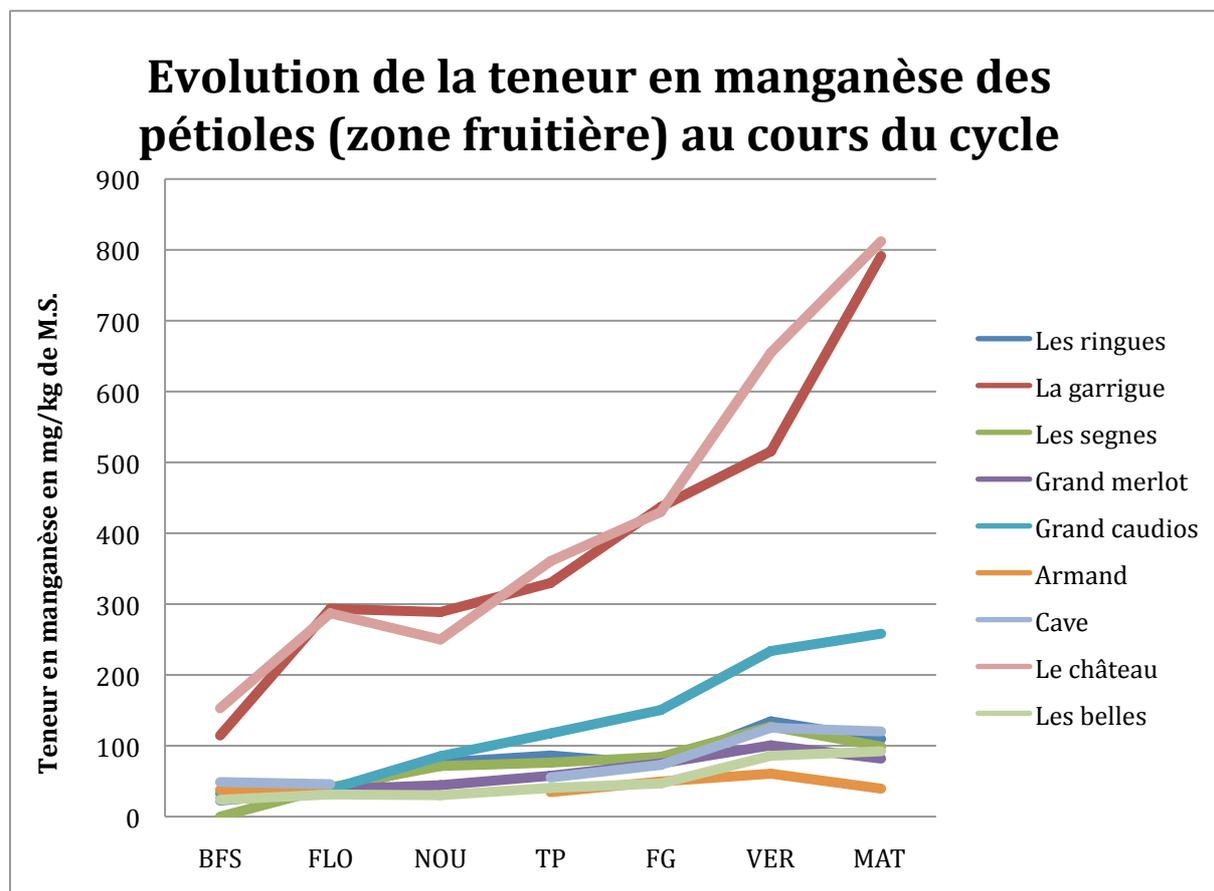


Figure 3

Les teneurs initiales et finales sont très variables selon les parcelles, mais dans tous les cas, on observe un accroissement de la teneur en Manganèse des pétioles de la zone fruitière au cours du cycle, en particulier à partir de la nouaison.

Deux parcelles se distinguent par des teneurs plus élevées en Manganèse, qui ne font que s'accroître au cours des stades phénologiques.

2.2.2 Paramètres d'influence sur les teneurs en Manganèse pétiolaire

Pour identifier les paramètres à l'origine des différences observées, une étude statistique des résultats obtenus a été menée en introduisant les données disponibles sur :

- Le cépage ;

- Le porte-Greffe ;
- Le type de sol.

Il a ainsi été mis en évidence que le type de sol est de loin le paramètre plus influent sur les teneurs en Manganèse (figure 4), avec un élément de discrimination principal qui est l'acidité des sols.

Boîte de dispersion du taux de manganèse en fonction du type de sol, à véraison

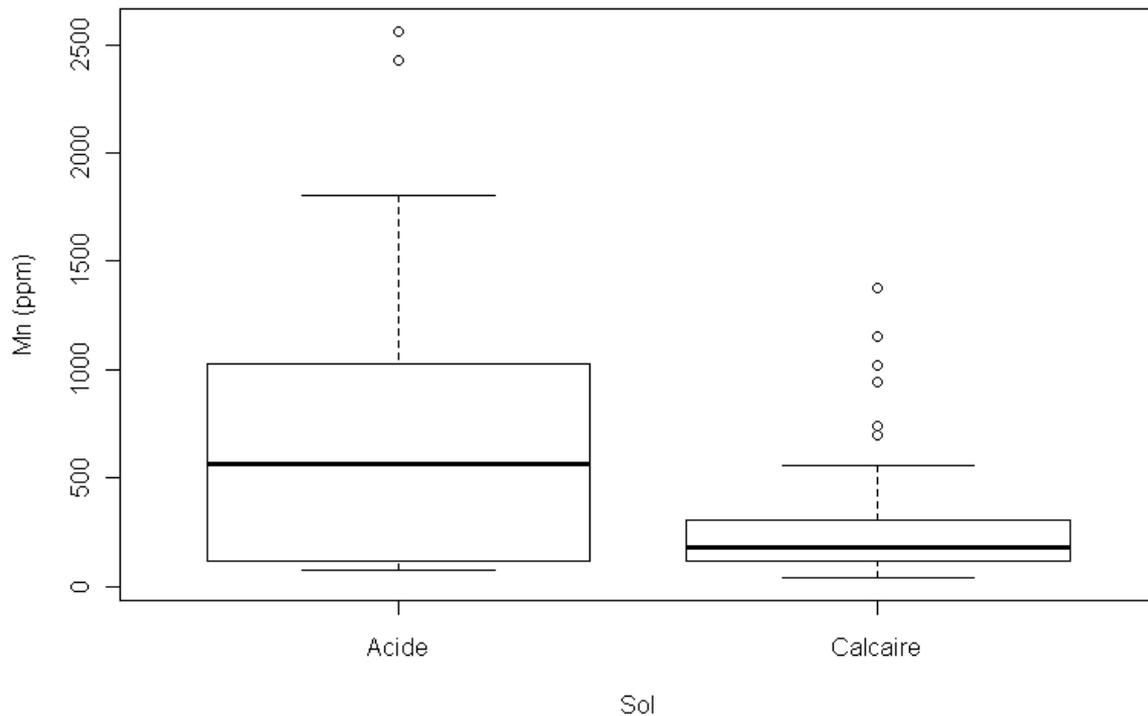


Figure 4

La valeur moyenne est significativement plus élevée sur sol acide. Des valeurs extrêmes (jusqu'à 2500 ppm) sont rencontrées sur ce type de sol.

On peut néanmoins rencontrer des teneurs élevées en sol calcaire (points isolés sur la figure 4). On rencontre en particulier des teneurs élevées de Mn sur les vignes cultivées sur des sols hydromorphes (à nappe perchée plus ou moins battante) ou sur des sols argileux lourds. Ces cas de figure restent néanmoins marginaux.

2.2.3 Teneur en Manganèse des raisins

Les résultats des dosages de manganèse réalisés sur les moûts de raisins à maturité montrent une corrélation significative avec les teneurs relevées pour les pétioles correspondants au stade véraison (Figure 5). La variabilité observée néanmoins est accentuée en raison du procédé expérimental d'extraction du moût à partir des raisins, qui n'a pas été uniforme pour toutes les parcelles.

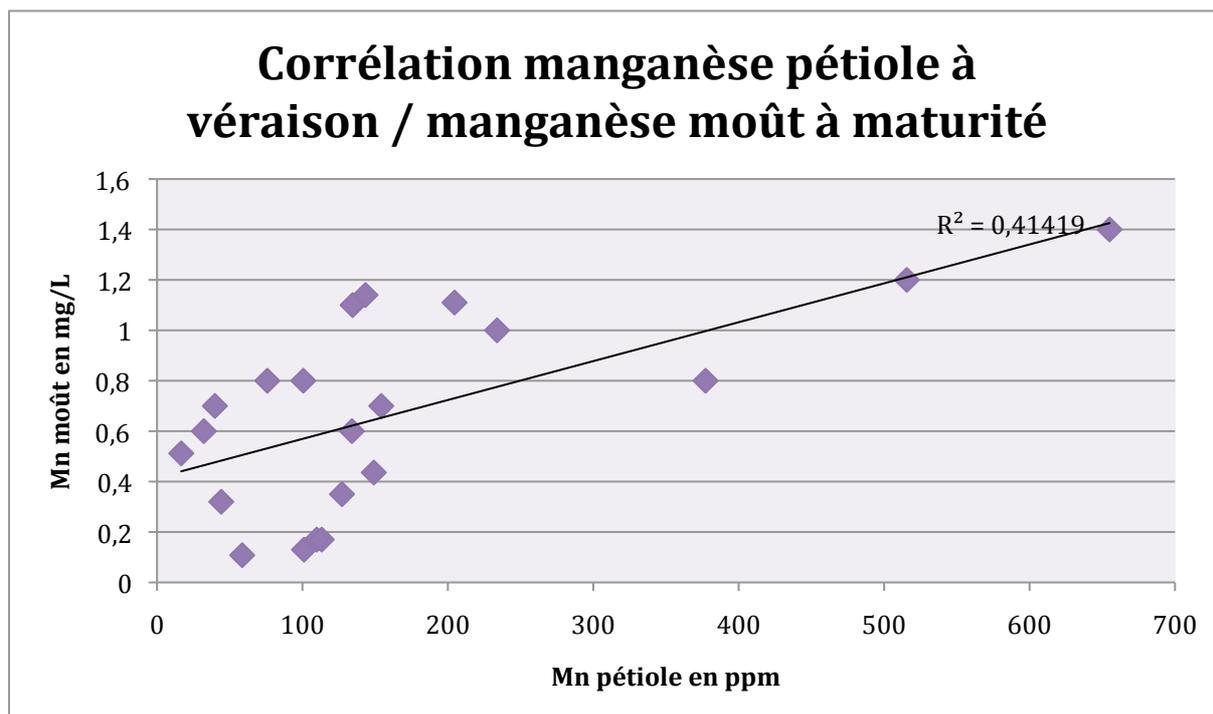


Figure 5

Le lien est assez net sur les valeurs les plus élevées mesurées sur moût (respectivement 1,4 -1,2 et 1 mg.L⁻¹) qui correspondent aux trois parcelles ayant les teneurs pétiolaires les plus hautes (respectivement « La garrigue », « Le château » et « Grand caudios »).

2.2.4 Teneur en Manganèse dans les vins

Le Manganèse du vin provient essentiellement du raisin, en effet :

- Les intrants œnologiques du Codex OIV ne sont pas susceptibles de provoquer un enrichissement du vin en Manganèse.
- Le risque d'enrichissement en Manganèse des moûts et des vins par contact avec le matériel vinaire est négligeable, les aciers utilisés en œnologie (AISI 304L et AISI 316L) en contiennent environ 2 % mais ils ne sont pas corrodables dans les conditions d'utilisation normales

Un sondage effectué sur 23 vins du Languedoc Roussillon issus de différents terroirs a montré la répartition suivante des teneurs en manganèse :

Teneur en Mn (Mg.L ⁻¹)	Mini	Max	Moyenne
Blanc et rosé	< 0,3	1,27	1
Rouge	< 0,3	3,07	1,3

Les teneurs observées sont conformes à ce qui est indiqué dans la bibliographie existante sur le sujet pour des vins extérieurs à cette région. Par ailleurs, les teneurs élevées correspondent systématiquement à des terroirs présentant des sols acides. La teneur supérieure des vins rouges s'explique par le fait que le manganèse est présent en

quantité plus importante dans les pellicules (et surtout les pépins) que dans la pulpe, et est donc davantage extrait lors des vinifications avec macération.

3 Conclusion.

Le Manganèse est présent dans tous les sols. Il constitue un oligo-élément indispensable au métabolisme des plantes comme des animaux, et est naturellement présent dans le vin, comme dans la plupart des aliments.

Les variations des teneurs rencontrées s'expliquent principalement par la nature du sol sur lequel la vigne est cultivée. Les vins issus de vignes poussant sur des terroirs acides contiennent, en moyenne, des teneurs en Manganèse plus hautes. Certaines conditions spécifiques, l'anoxie du sol en particulier, peuvent également entraîner une concentration élevée en Manganèse, y compris sur des terroirs qui ne sont pas particulièrement acides.

Les teneurs élevées rencontrées dans les vignes constituent forcément un frein physiologique au bon fonctionnement du végétal. Dans les cas extrêmes, ces déséquilibres physiologiques conduisent à des phénomènes de mortalité qui peuvent être très significatifs à l'échelle d'un vignoble.

Les teneurs rencontrées dans les vins (quelques ppm au maximum) sont sans conséquence pour la qualité du produit et la santé du consommateur.

Références bibliographiques

- (1) CABRERA-VICQUE C., TEISSEBRE P.L., CABANIS M.T., CABANIS J.C., 2000
Manganese Determination in Grapes and Wines From Different Regions of France.
Am. J. Enol. Vitic. 51:103-107
- (2) CHAMPAGNOL F., 1984
Éléments de physiologie de la vigne et de viticulture générale.
Edité par l'auteur, Saint-Gély-du-Fesc
- (3) LAFON J., COUILLAUD P., GAY-BELLILE F., COMPAIN-METHEREAU., 1965
Influence de la charge sur la production et la composition minérale des feuilles.
«Vrai Cognac », 201
- (4) LOUÉ A., 1986
Les oligo-éléments en agriculture.
Agri Nathan International, Paris, p. 71-92
- (5) MATHIEU C. et LOZET J., 2011
Dictionnaire encyclopédique de science du sol.
Lavoisier, Paris, p.353
- (6) RENOUIL Y., 1988.
Dictionnaire du vin.
Edition Sézanne, Boulogne-sur-Seine, p.884
- (7) RIBEREAU-GAYON P., GLORIES Y., MAUJEAN A. et DUBOURDIEU D., 2012
Traité d'œnologie, T. 2, 6^e ed.
Dunod, Paris
- (8) RIZZON L., 1985.
Lithium, Manganèse, Incidence de la macération sur la composition chimique des vins.
Thèse - Université de Bordeaux II