



Influence des ellagitanins sur les réactions de condensation flavanols/anthocyanes/éthanal

Celito GUERRA^{1*}, Yves GLORIES² et Nicolas VIVAS³

1 : EMBRAPA / CNPUV, BP 115, Bento Gonçalves, RS, Brésil
(détaché à la Faculté d'Œnologie) ;

2 : Faculté d'Œnologie, Laboratoire de Chimie Appliquée,
351, Cours de la Libération, 33405 Talence ;

3 : Tonnellerie Demptos, détaché à la Faculté d'Œnologie.

(Reçu après révision le 30 avril 1996)

Résumé : L'effet de la castalagine et de la vescalagine sur les réactions de condensation de la malvidine monoglucoside, la (+)-catéchine et l'éthanal en solution modèle a été suivi par HPLC. Il n'y a pas formation de nouveaux produits quand les ellagitanins sont rajoutés au milieu. Par contre, les tanins du bois semblent mieux protéger l'anthocyane et le flavanol de la dégradation oxydative.

Mots-clés : ellagitanins, couleur, anthocyane, flavanol, éthanal, condensation, protection

INTRODUCTION

L'un des premiers critères qualitatifs examiné lors de la dégustation d'un vin est la couleur. Les anthocyanes, extraites des pellicules pendant la vinification, en sont les responsables pour les vins rouges jeunes (MAZZA and MINIATI, 1993). Pendant l'élevage et le vieillissement, la couleur des vins change et peut aller du rouge mauve au rouge orangé tuilé (RIBÉREAU-GAYON, 1973). Ceci est dû à la formation de nouveaux pigments résultants des interactions entre les anthocyanes et d'autres composés phénoliques, en particulier, les flavanols (GLORIES, 1978, 1984 ; BROUILLARD and DANGLES, 1994).

De nombreux travaux ont été réalisés au cours des 30 dernières années pour étudier ces interactions. Deux principales voies chimiques ont été proposées pour expliquer ces phénomènes : l'une serait la formation de complexes de condensation à partir d'une anthocyane et d'un flavanol, reliés par ponts d'éthanal (TIMBERLAKE and BRIDLE, 1976 ; BARANOWSKI and NAGEL, 1983 ; DOURNEL, 1985) ; l'autre serait la polymérisation entre anthocyanes et flavanols pour former des composés jaune orangé (SOMERS, 1971 ; LIAO *et al.*, 1992)

Ces processus chimiques sont sous la dépendance de plusieurs paramètres, dont la température, la lumière, le pH et le rapport molaire entre les substances mises en réaction sont les plus importants (GALVIN, 1993 ; GUERRA and GLORIES, 1995).

*pour toute correspondance

L'élevage des vins rouges en fûts de chêne influence également le processus de stabilisation de la couleur. Cette pratique peut améliorer la qualité du vin. Elle permet l'entrée lente et continue de l'oxygène, favorise l'oxydation lente des composés phénoliques ; elle contribue à l'apport de nouvelles substances qui peuvent améliorer la qualité gustative et olfactive.

Les tanins ellagiques les plus importants sont la castalagine et son isomère optique, la vescalagine (SCALBERT *et al.*, 1989). Ils participent aux phénomènes oxydatifs en cours d'élevage, ce qui explique les faibles teneurs trouvées dans les vins (VIVAS et GLORIES, 1993).

Compte tenu des caractéristiques de ces composés (VIVAS *et al.*, 1996), ainsi que de la méconnaissance de leur réaction vis-à-vis des substances responsables de la stabilisation de la couleur dans les vins rouges, leurs évolutions en solutions modèles ont été étudiées.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I - PRODUITS UTILISÉS

La malvidine monoglucoside et la (+)-catéchine ont été fournies par Extrasynthèse™ (oenin chloride et (+)-catéchine pour HPLC Extrasynthèse™), ainsi que l'éthanal (Sigma™). La vescalagine et la castalagine ont été purifiées selon la procédure décrite par VIVAS *et al.* (1995).

II - PRÉPARATION DES SOLUTIONS MODELES

Une solution mère a été préparée comme suit : 12 % d'éthanol v/v, 5 g/l d'acide tartrique, pH 3,2. A partir de cette solution, on a préparé 7 solutions modèles :

- a) [cast + vesc] (0,1 M) / éthanal (1 M),
- b) [cast + vesc] (0,1 M) / malvidine (1 M),
- c) [cast + vesc] (0,1 M) / (+)-catéchine (1 M),
- d) [cast + vesc] (0,2 M) / malvidine (1 M) / (+)-catéchine (1 M),
- e) [cast + vesc] (0,2 M) / malvidine (1 M) / (+)-catéchine (10 M),
- f) [cast + vesc] (0,2 M) / malv (1 M) / (+)-cate (1 M) / éthanal (10 M),
- g) [cast + vesc] (0,2 M) / malv (1 M) / (+)-cate (10 M) / éthanal (1 M).

Des solutions sans ellagitanins ont été aussi préparées, dans le but de comparer les différences dues à ces composés. Les solutions (5 ml) ont été placées dans des flacons de 10 ml, avec des bouchons à sertir, en Téflon, munis d'un système étanche de prélèvement Supelco™ pour éviter toute perte d'éthanal. On les a placées à 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) et à l'abri de la lumière.

III - ANALYSES

Les cinétiques de réaction ont été suivies pendant 60 jours par HPLC, à l'aide d'un ensemble HPLC Beckman™, muni d'un détecteur à barrettes de diode piloté par le logiciel Gold 810™. On a utilisé pour le fractionnement des composés un gradient binaire, avec de l'eau acidifiée à 5 % par de l'acide formique v/v (A) et du méthanol

acidifié de la même façon (B). Le gradient débute à 100 % de A. En 74 minutes, on atteint 40 % de B. A ce moment, on monte à 55 % de B en une minute. On atteint ensuite 95 % de B en 35 minutes et on revient aux conditions de départ en 4 minutes. La colonne est une Zorbax C-18, 25 cm x 0,4 cm avec 0,5 µm de diamètre de particules. Le débit est de 1 ml/min et l'injection est faite automatiquement à l'aide d'une boucle d'injection rhéodyne de 20 µl.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats se trouvent sur les figures 1 à 5. En effet, les solutions A, B et C étant faites pour comparer les cinétiques de réaction des ellagitanins avec l'éthanal, l'anthocyane et la (+)-catéchine séparément, les résultats correspondants ne sont pas présentés.

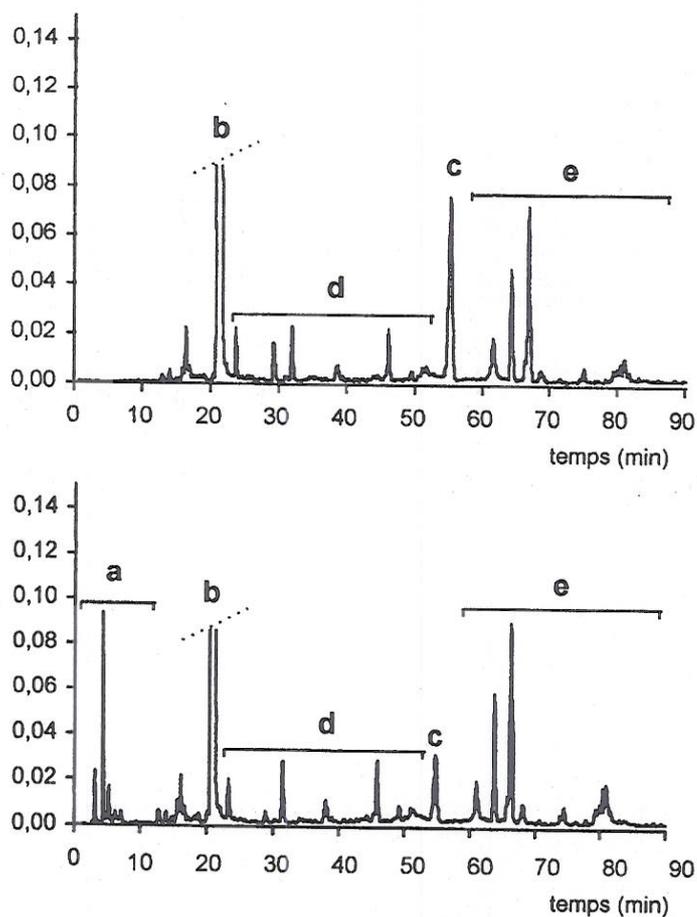


Figure 9 — Chromatogramme HPLC à 280 nm de la solution G après 60 jours de réaction. I : en absence d'ellagitanins - II : en présence d'ellagitanins

a : ellagitanins - b : (+)-catéchine - c : malvidine monoglucoside
d : produits de dégradation de la malvidine ou de la (+)-catéchine - e : produits de condensation, colorés et incolores

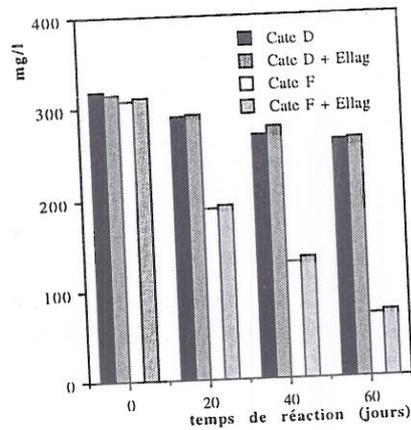


Figure 1 — Teneurs en (+)-catéchine des solutions D et F, en présence et en absence d'ellagitanins

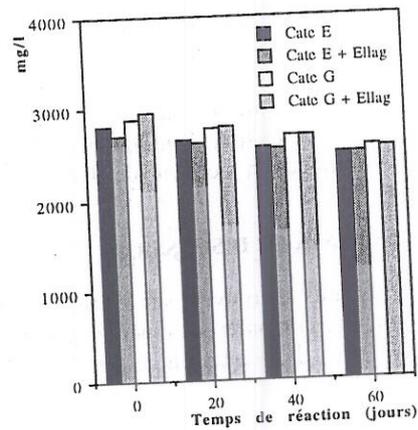


Figure 2 — Teneurs en (+)-catéchine des solutions E et G, en présence et en absence d'ellagitanins

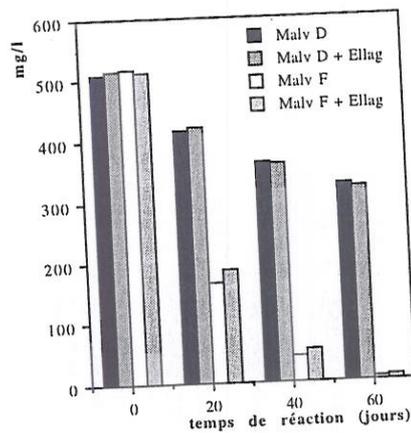


Figure 3 — Teneurs en malvidine monoglucoside des solutions D et F, en présence et en absence d'ellagitanins

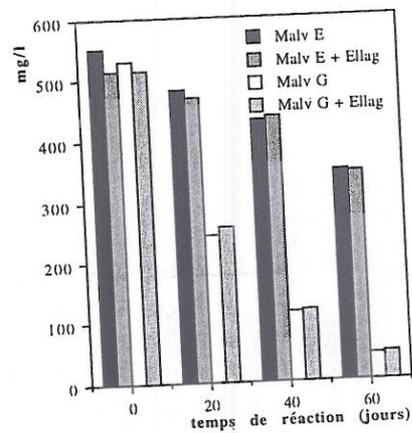


Figure 4 — Teneurs en malvidine monoglucoside des solutions E et G, en présence et en absence d'ellagitanins

La cinétique de disparition de la (+)-catéchine et de la malvidine monoglucoside en présence et en absence d'ellagitanins présente très peu de différence, ce qui démontre l'absence de réaction de ces derniers vis-à-vis des molécules responsables de la couleur (figures 1, 2, 3 et 4). D'autre part, on note que les teneurs en castalagine et en vescalagine ont diminué lentement et continuellement tout au long de la période d'observation. On n'a pas observé en revanche la formation de pics importants issus d'éventuels processus de dégradation ou de polymérisation de ces composés entre eux.

En ce qui concerne les processus réactionnels entre la malvidine, la (+)-catéchine et l'éthanal, on peut les diviser en condensation et dégradation ; le premier étant toujours largement plus important. Dans le cas présent, on a préparé deux types de

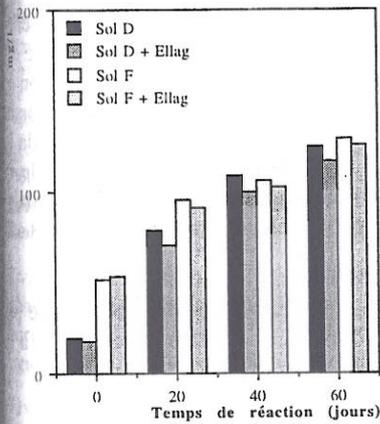


Figure 5 — Teneurs en produits de dégradation des solutions D et F, en présence et en absence d'ellagitanins

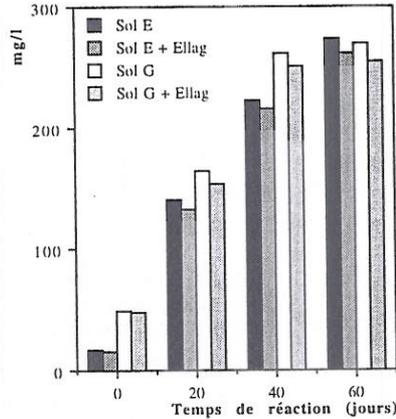


Figure 6 — Teneurs en produits de dégradation des solutions E et G, en présence et en absence d'ellagitanins

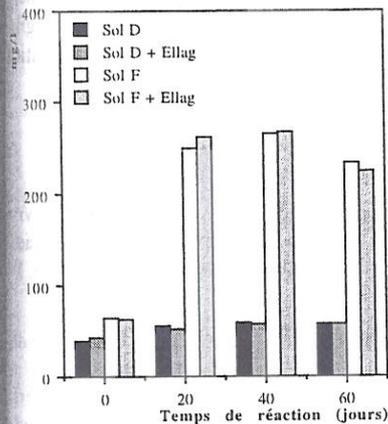


Figure 7 — Teneurs en produits de condensation des solutions D et F, en présence et en absence d'ellagitanins

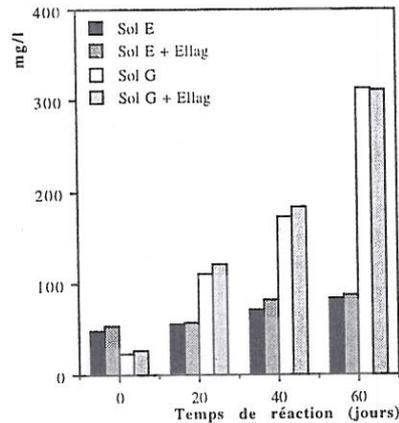


Figure 8 — Teneurs en produits de condensation des solutions E et G, en présence et en absence d'ellagitanins

solutions modèles. La solution F présente un maximum de formation des complexes de condensation colorés mauve violet et un minimum de composés de dégradation des réactifs de départ (figure 9, pics a, b et c). La solution G se rapproche des quantités réelles d'anthocyane, de flavanol et d'éthanal que l'on peut retrouver dans un vin rouge. Elle présente, après un certain temps de réaction, une quantité assez importante de produits de dégradation et la formation aussi importante de produits de condensation colorés mauve violet ou incolores. Les figures 5 et 6 montrent la formation de produits de dégradation de l'anthocyane ou du flavanol formés dans les solutions modèle avec et sans éthanal et en présence et absence des ellagitanins. On constate l'absence de différence par rapport à la formation de tels produits en présence ou en absence d'éthanal (on doit comparer les solutions D et F ; E et G qui contiennent, au départ, les mêmes quantités en flavanol). Par contre, on a observé

une formation plus faible de ces composés quand les solutions contiennent des ellagitanins, même s'il n'y a pas de différence dans les vitesses des réactions entre les solutions avec et sans castalagine et vescalagine (figures 5 et 6). La quantification de tels produits a été faite par rapport à la (+)-catéchine injectée dans les mêmes conditions. Il semble donc y avoir un effet protecteur des ellagitanins vis-à-vis de la malvidine et de la (+)-catéchine en solution modèle. Cet effet est plus visible en absence ou à des faibles teneurs d'éthanal. Ceci confirme l'effet protecteur des ellagitanins à l'égard de l'oxydation des composés phénoliques des vins rouges (VIVAS and GLORIES, 1996).

La quantification des produits de condensation, colorés ou incolores a été faite par rapport à la malvidine monoglucoside. Il n'y a pas eu de différences quant à la formation de complexes en présence et en absence d'ellagitanins (figures 7 et 8).

CONCLUSION

Etant donné qu'après 60 jours, les composés mélangés au départ n'avaient pas complètement réagi et, si on considère que l'élevage des vins rouges en fûts de chêne dure en moyenne 6 mois, on peut considérer qu'il y a un effet protecteur des ellagitanins par rapport aux anthocyanes et aux flavanols vis-à-vis de leur dégradation oxydative ; cet effet s'étend au-delà de la période initiale d'élevage.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARANOWSKI E.S. and NAGEL C.W., 1983. Kinetics of malvidin-3-glucoside condensation in wine model systems. *J. Food Sci.*, **48**, 419 - 424.
- BROUILLARD R. and DANGLES O. 1994. Anthocyanin molecular interactions : the first step in the formation of new pigments during wine aging. *Food Chem.*, **51**, 365 - 371.
- DOURNEL J.M. 1985. Recherches sur les combinaisons anthocyanes-flavanols. Influence de ces réactions sur la couleur des vins rouges. *Thèse Doctorat 3^e cycle*, Université de Bordeaux II.
- GALVIN C. 1993. Etude de certaines réactions de dégradation des anthocyanes et de leur condensation avec les flavanols ; conséquences sur la couleur des vins. *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux II.
- GLORIES Y. 1978. Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Bordeaux II.
- GLORIES Y. 1984. La couleur des vins rouges. I - Les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin*, **18**, 195 - 209.
- GUERRA C. et GLORIES Y., 1996. Rôle des flavan-3-ols, des anthocyanes et de l'éthanal dans la formation de complexes colorés. In : *C.R. 5^e Symp. int. Œnol.*, Bordeaux.
- LIAO H., CAI Y. and HASLAM E. 1992. Polyphenol interactions. Anthocyanins: co-pigmentation and colour changes in red wines. *J. Sci. Food Agric.*, **59**, 299 - 305.
- MAZZA G. and MINIATI E. 1993. *Anthocyanins in fruits, vegetables and grains*. CRC Press. Boca Raton.
- RIBÉREAU-GAYON P. 1973. Interprétation chimique de la couleur des vins rouges. *Vitis*, **12**, 119 - 126.
- SCALBERT A., MONTIES B. and JANIN G. 1989. Tannins in wood : Comparison of different estimation methods. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 1324-1329.

SOMERS T.C., 1971. The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, **10**, 2175 - 2184.

TIMBERLAKE C.F. and BRIDLE P. 1976. Interactions between anthocyanins, phenolic compounds and acetaldehyde and their significance in red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **27**, 97 - 109.

VIVAS N. et GLORIES Y., 1993. Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges : Aspects technologiques. *Rev. Fr. Œnol.*, **142**, 33-38.

VIVAS N., LAGUERRE M., GLORIES Y., BOURGEOIS G. and VITRY C., 1995.

Structure simulation of the ellagitannins from *Quercus robur*. *Phytochemistry*, **39**, 1193-1199.

VIVAS N. and GLORIES Y. 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, **47**, 166-173.

Vivas N., LAGUERRE M., GLORIES Y., 1996. Structure et propriétés physico-chimiques des deux principaux ellagitannins du bois de chêne : vescalagine et castalagine. In : *C.R. 5^e Symp. int. Œnol.*, Bordeaux.