

Bull. Soc. linn. Bordeaux, 24 (4) 1996 : 195-198.

Note sur les tanins ellagiques de quelques espèces de *Quercus* et de *Castanea* (Fagales, Fagaceae)

Nicolas VIVAS

Tonnellerie Demptos, détaché à la Faculté d'Œnologie
Université Victor Segalen Bordeaux II,
351 cours de la libération 33405 Talence

Résumé : En utilisant comme marqueurs variétaux des ellagitanins de structures connues, l'auteur a tenté une classification chimiotaxinomique de quelques espèces de *Quercus* et de *Castanea*.

Summary : The author used a chimiotaxonomic technique with some ellagitanins of well known structure, for a classification attempt within the *Quercus* and *Castanea* species.

Introduction

La chimiotaxonomie est une méthode relativement spécifique. Elle permet, lorsque les marqueurs variétaux sont convenablement choisis, d'identifier l'espèce végétale à laquelle est rattachée un échantillon anonyme. De très nombreux travaux ont porté sur des études de chimiotaxonomie interspécifiques, ou intraspécifiques (ROGGERO *et al.*, 1988; Viriot *et al.*, 1994 ; VIVAS *et al.*, 1996) ; on a également utilisé cette démarche pour déterminer par espèces, l'effet d'une attaque sur l'apparition de substances phénoliques (MARTIN, 1958 ; TRONCHET, 1978). L'ultrastructure du bois et son grain sont des paramètres souvent insuffisants pour caractériser certains *Quercus* et *Castanea* relativement proches sur le plan phylogénique.

Les tanins du bois de coeur de nombreuse espèces de chênes (*Quercus* sp.) appartiennent principalement au groupe des tanins hydrolysables. Il comprend, les gallotanins et les ellagitanins, libérant respectivement de l'acide gallique ou de l'acide ellagique après hydrolyse acide. Dans le bois des chênes (*Q. petraea*, *Q. robur*) et de châtaignier (*Castanea sativa*), on retrouve majoritairement deux isomères, la vescalagine et la castalagine. Plus récemment des ellagitanins dimères et des formes pentosylées ont été décrites, il s'agit des roburines A, B, C, D, E et de la grandinine. Ces différentes structures apparaissent constituées d'une chaîne glucosidique linéaire dont les OH sont estérifiés par les fonctions carboxyliques de groupes hexahydroxydiphéniques et nonahydroxytriphéniques (VIVAS *et al.*, 1996).

Extraction et dosage des ellagitanins

Les analyses ont porté sur les ellagitanins solubles dans le mélange acétone-eau (7:3, v:v) de 7 espèces dont l'origine botanique a été contrôlée. Il s'agit toujours d'échantillons prélevés dans le premier tiers de l'arbre, dans le duramen. Chaque espèce est représentée par 10 échantillons constitués par la totalité du duramen. Il s'agit d'une espèce de châtaignier *Castanea sativa* et de 6 chênes : *Q. robur*, *Q. petraea* (France), *Q. farnetto* (Hongrie), *Q. alba*, *Q. stellata* (Etats-Unis) et *Q. oocarpa* (Costa-Rica). Les analyses sont réalisées par HPLC en phase inverse (SCALBERT *et al.*, 1990) et l'identification habituelle des pics (tr et spectre UV 240-350 nm) est complétée par le couplage HPLC-LSIMS (VIVAS *et al.*, 1996).

Résultats et discussion

Les profils chromatographiques des extraits de bois de cœur analysés permettent de distinguer :

- Le groupe des espèces présentant les 8 ellagitanins : *Q. robur*, *Q. petraea*, *Q. farnetto* ;
- Le groupe des espèces ne présentant que des monomères : *Q. oocarpa* ;
- Le groupe des espèces présentant la vescalagine, la castalagine et des dimères de vescalagine : *Q. stellata*, *Q. alba* et *C. sativa*.

Comme nous l'avons constaté précédemment (VIVAS *et al.*, 1996), les profils chromatographiques sont identiques pour les échantillons d'une même espèce. Les différences qualitatives observées ont donc, majoritairement, une origine variétale au regard de l'hétérogénéité intraspécifique. La quantification des ellagitanins monomères et dimères connus, révèle de la même façon des écarts appréciables entre espèces (tableau). Seuls *Q. robur* et *Q. petraea* ont une composition similaire. Les ellagitanins sont les principaux tanins des espèces de chênes analysées ainsi que du châtaignier. Nous n'avons pas retrouvé de gallotanins et les proanthocyanidines demeurent quantitativement minoritaires.

Les espèces européennes possèdent les 4 ellagitanins monomères (vescalagine, castalagine, grandinine, roburine E) et les 4 dimères (roburine A, B, C, D). *Q. farnetto* se distingue des autres espèces européennes par une plus grande quantité d'ellagitanins pentosylés (55%, 22,5%, 39% et 20% respectivement pour *Q. farnetto*, *robur*, *petraea*), liée à une forte teneur en dimères pentosylés, roburines B et C. /

En outre, le rapport vescalagine totale/castalagine totale est voisin de 2 pour *Q. robur* et *Q. petraea* et de 4,5 pour *Q. farnetto*, pour lequel la vescalagine représente le principal ellagitanin. Les extraits de bois de cœur des espèces américaines renferment presque exclusivement des ellagitanins monomères (> 90%). *C. sativa* présente les mêmes caractéristiques avec, en plus, une quasi absence de molécules pentosylées.

Références

- MARTIN (C.), 1958. - Etude de quelques déviations de métabolisme chez les plantes atteintes de maladies à virus, Thèse d'Etat, Université de Paris.
- ROGGERO (J.P.), LARICE (J.L.), ROCHEVILLE-DIVORNE (C.), ARCHIER (P.) & COEN (S.), 1988. - Composition anthocyanique des cépages. I - Essai de classification par analyse factorielle discriminante - *Rev. Fr. Œnol.* (cahier scientifique), 112 : 41-48.
- SCALBERT (A.), DUVAL (L.), PENG (S.), MONTIES (B.) & HERVÉ DU PENHOAT (C.L.M.), 1990. - Polyphenols of *Quercus robur* L. II - Preparative isolation by low-pressure and high-pressure liquid chromatography of heartwood ellagitannins.- *J. Chromatogr.*, 502 : 107-119.
- TRONCHET (J.), 1978. - Effets réversibles des frottements sur le contenu flavonique des organes aériens. Hypothèses d'une série commune de flavonosides, spécialisées dans la défense - *JIEP "Bull. Liaison"*, 8 :410-419.
- VIRIOT (C.), SCALBERT (A.), HERVÉ DU PENHOAT (C.L.M.) & MOUTOUNET (M.), 1994. - Ellagitannins in wood of Sessile oak and sweet Chestnut. Dimerization and hydrolysis during wood ageing - *Phytochemistry*, 36 :1253-1261.
- VIVAS (N.), BOURGEOIS (G.), VITRY (C.), FREITAS (V.) & GLORIES (Y.), 1996. - Study on the composition of commercial tannins extracts by liquid secondary ion mass spectrometry (LSIMS) - *J. Sci. Food Agric.*, (sous presse).
- VIVAS (N.), GLORIES (Y.), BOURGEOIS (G.) & VITRY (C.), 1996. - Les ellagitannins de bois de coeur de différentes espèces de chênes (*Quercus* sp.) et de châtaignier (*Castanea sativa* MILL.). Dosage dans les vins rouges élevés en barriques.- *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 2 : 8-33.

Tableau : Dosage par HPLC en phase inverse, des ellagitanins des espèces de *Quercus* et *Castanea* étudiées
(Résultats des dosages en mg/g de bois sec)

	<i>Q. robur.</i>	<i>Q. petraea</i>	<i>Q. farnetto</i>	<i>Q. alba</i>	<i>Q. stellata</i>	<i>Q. oocarpa</i>	<i>C. sativa</i>
Monomères							
Vescalagine	26,7	8,7	15,7	3,8	16,3	6,5	22,6
Castalagine	30,1	12,4	14,0	26,4	29,6	23,7	17,4
Grandidine	8,5	5,8	5,2	tr.*	6,4	6,2	tr.
Roburine E	4,0	4,7	8,7	2,8	8,5	2,9	0
Dimères							
Roburine A	8,7	2,4	12,2	tr.	1,9	0	3,8
Roburine D	2,3	0,4	5,2	0	0	0	0
Roburine B	3,6	2,6	26,0	tr.	2,3	0	tr.
Roburine C	3,5	2,1	21,0	tr.	1,9	0	0
% dimères	21	19	58,5	< 1	9	0	9
% monomères	79	81	41,5	> 99	91	100	91
% ellagitanins pentosylés*	22,5	39	55	9	28	23	< 1
Vescalagine libre/Castalagine libre	0,88	0,7	1,1	0,14	0,55	0,27	1,3
Vescalagine totale/Castalagine totale†	1,7	2	4,6	0,26	1,25	0,65	1,5

*tr. : traces, * ellagitanins pentosylés : Grandidine + Roburine E + Roburine B + Roburine C

† Vescalagine et Castalagine totale = molécules libres + pentosylées + sous formes de dimères