ADS DE CHIMIE

THÈME : LES ANTHOCYANINES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Pourquoi la couleur bleue est-elle rare dans nos assiettes et nos verres ? », p 15 à 17, l'Actualité Chimique n°481, février 2023.

Article n°2 : « Investigation de la stabilité en solution de colorants naturels », p 44 à 49, l'Actualité Chimique n°444-445, octobre-novembre 2019.

Article n°3 : « Les pigments des vins rosés », p 26 à 30, l'Actualité Chimique n°479, décembre 2022.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les anthocyanines » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Pourquoi la couleur bleue est-elle rare dans nos assiettes et nos verres ?

À part les myrtilles, les quetsches et certains raisins (*figure 1*), il est rare que la couleur bleue apparaisse dans notre assiette. Il existe cependant d'autres aliments dont la couleur est à dominante bleue : certaines variétés de tomates, de maïs, de haricots, de pommes de terre… Ils sont toutefois peu répandus. Quant aux boissons bleues, elles se comptent sur les doigts d'une main : le célèbre Curaçao, bien sûr, mais aussi le gin *Sharish Magic blue*, le thé bleu, les vins dits « bleus » et certains sirops. Une telle rareté s'explique par le fait que la nature est parcimonieuse en pigments végétaux bleus. Voyons pourquoi.

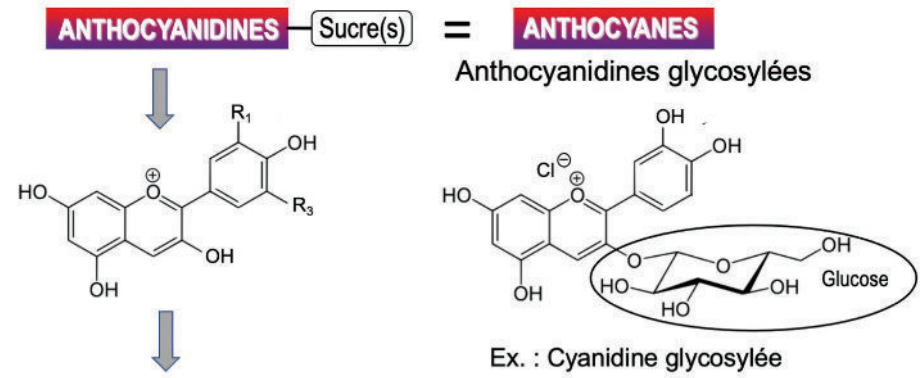
Pourquoi les pigments végétaux bleus sont-ils rares ?

Les couleurs qui prédominent dans le règne végétal sont d'origine pigmentaire [1] ; elles sont de fait rarement bleues [2]. On constate par exemple que, sur environ 300 000 plantes à fleurs, moins de 10 % produisent des fleurs bleues. Quelques rares végétaux doivent leur couleur bleue non pas à des pigments mais à l'interaction de la lumière avec des nanostructures particulières : on parle alors de couleurs structurelles [1]. C'est le cas par exemple des feuilles du bégonia paon ou des fruits du laurier-tin et de *Pollia condensata* : la couleur bleu métallique est due à des interférences lumineuses sur des multicouches. Les couleurs structurelles sont observées plus fréquemment dans le règne animal (ailes des papillons Morpho, plumes de paon par exemple), alors que les couleurs bleues pigmentaires y sont rares, comme dans le règne végétal.
Pourquoi une telle rareté des pigments bleus dans le monde vivant ? Rappelons tout d'abord qu'un pigment apparaît bleu lorsqu'il absorbe la majorité des radiations de lumière solaire sauf celles de longueurs d'onde correspondant au bleu qui sont renvoyées. Il absorbe donc aux grandes longueurs d'onde, ce qui est possible seulement avec des composés de formule complexe. De ce fait, le fort coût en énergie que nécessite leur synthèse par les organismes vivants la rend peu probable. C'est la raison souvent évoquée pour expliquer la rareté des pigments bleus.
Les seuls pigments à l'origine de la couleur bleue des végétaux sont les anthocyanes – constituant un sous-groupe important de la famille des flavonoïdes [1] – comme l'évoque l'étymologie du mot anthocyane qui vient du grec *anthos*, « fleur », et *kyanos*, « bleu ». C'est la couleur bleue qui nous intéresse ici, mais il faut savoir que les anthocyanes peuvent prendre d'autres couleurs (rouge, pourpre, jaune…) selon leur structure chimique et les conditions dans lesquelles ils se trouvent (voir ci-après).
Il est important de souligner qu'un végétal n'est jamais réellement bleu car il contient de toute façon des chlorophylles (de couleur verte), des caroténoïdes (de couleur jaune, orangé ou rouge) ainsi que d'autres flavonoïdes (jaune, crème) que les anthocyanes. Ainsi, les mélanges de pigments conduisent à de nombreuses nuances de couleurs qui font la beauté de la nature. À cet effet de mélange s'ajoute la sensibilité de la couleur des anthocyanes au pH du milieu et à l'association avec des ions ou des composés neutres. Examinons de plus près ces divers aspects.

Figure 1 - Quelques fruits bleus communs. En haut : myrtille, bleuet. En bas : raisin (cabernet sauvignon), quetsche. (Crédits : Katarzyna Matylla/Wikimedia Commons ; Tiia Monto/Wikimedia Commons ; Jonathan Billinger/Wikimedia Commons ; Christophe Eyquem/Wikimedia Commons).

Dans quelles conditions les anthocyanes sont-ils bleus ?

Les anthocyanes sont des pigments constitués d'anthocyanidines (cyanidine, delphinidine, pétudinine, malvidine, etc.) liées à un ou plusieurs sucres, souvent le glucose. Il s'agit donc de formes glycosylées, d'où leur autre nom d'anthocyanosides. La liaison avec un sucre renforce la stabilité du pigment et le rend plus soluble dans l'eau. La couleur d'un anthocyane dépend en premier lieu de la structure chimique de l'anthocyanidine, c'est-à-dire des substituants sur la formule de base (*figure 2*).
En outre, l'acidité du milieu joue un rôle important. Un cas bien connu est le jus de chou rouge qui offre un des plus beaux exemples d'indicateur coloré naturel. L'anthocyane est dans



Anthocyanidine	R_1	R_3	
Cyanidine	OH	H	Chou rouge, fraise, framboise, mûre, airelle, sureau…
Delphinidine	OH	OH	Myrtille, airelle, violette, pensée…
Pétunidine	OCH_3	OH	Myrtille, raisin, diverses fleurs
Malvidine	OCH_3	OCH_3	Raisin, myrtille, primevère…
Péonidine	OCH_3	H	Airelle, myrtille, prune, raisin, cerise…

Figure 2 - Formules des anthocyanidines et des anthocyanes les plus courants.

Figure 3 - Le jus de chou rouge contient un anthocyane, la cyanidine glycosylée, dont la couleur dépend considérablement du pH. Les formules chimiques correspondant aux formes dont les couleurs sont rouge, bleu et jaune sont données dans la *figure 4*. © Andy Brunning - Compound interest 2017/Creative Commons.

ce cas la cyanidine glycosylée. En milieu très acide, la couleur rouge observée est due au cation flavylium (*figure 3*). En milieu neutre ou légèrement basique, la couleur bleue vient de la forme quinoïde. Enfin, en milieu très basique, la forme chalcone est responsable de la couleur jaune (voir *figure 4* les formules de ces différentes formes). En milieu peu acide, la couleur est pourpre (mélange de rouge et de bleu) et en milieu modérément basique, elle est verte (mélange de bleu et de jaune).

L'association avec des ions métalliques (fer, magnésium, aluminium…) est également responsable des changements de couleur des anthocyanes. L'illustration la plus frappante est la différence de couleur du coquelicot et du bleuet alors que ces deux fleurs possèdent le même pigment : la cyanidine glycosylée [3]. Dans le bleuet, la couleur bleue de ce pigment n'est pas due à un effet du pH, comme on l'a longtemps cru, puisque dans les vacuoles des cellules végétales, le pH est de 4,6. C'est en fait l'association de six molécules de cyanidine (glycosylée) avec un ion fer (Fe^{3+}) et un ion magnésium (Mg^{2+}) qui est responsable de la couleur bleue. On explique de façon analogue la couleur des hortensias bleus : dans ces derniers la delphinidine (glycosylée) est liée à un ion aluminium [3]. Mélanger, au pied d'un hortensia rose, la terre avec de la poudre d'ardoise (qui contient de l'alumine) fera bleuir les fleurs.

Outre les effets de pH et de complexation avec des ions métalliques, des variations de couleurs résultent également de l'association avec des composés phénoliques dénommés co-pigments.

Les aliments bleus

Puisqu'aucun végétal n'est réellement bleu, on regroupera ici sous le qualificatif « bleu » toutes les teintes dont le bleu est la dominante : bleu-violet, bleu pourpre, bleu cyan, bleu turquoise, bleu lavande…

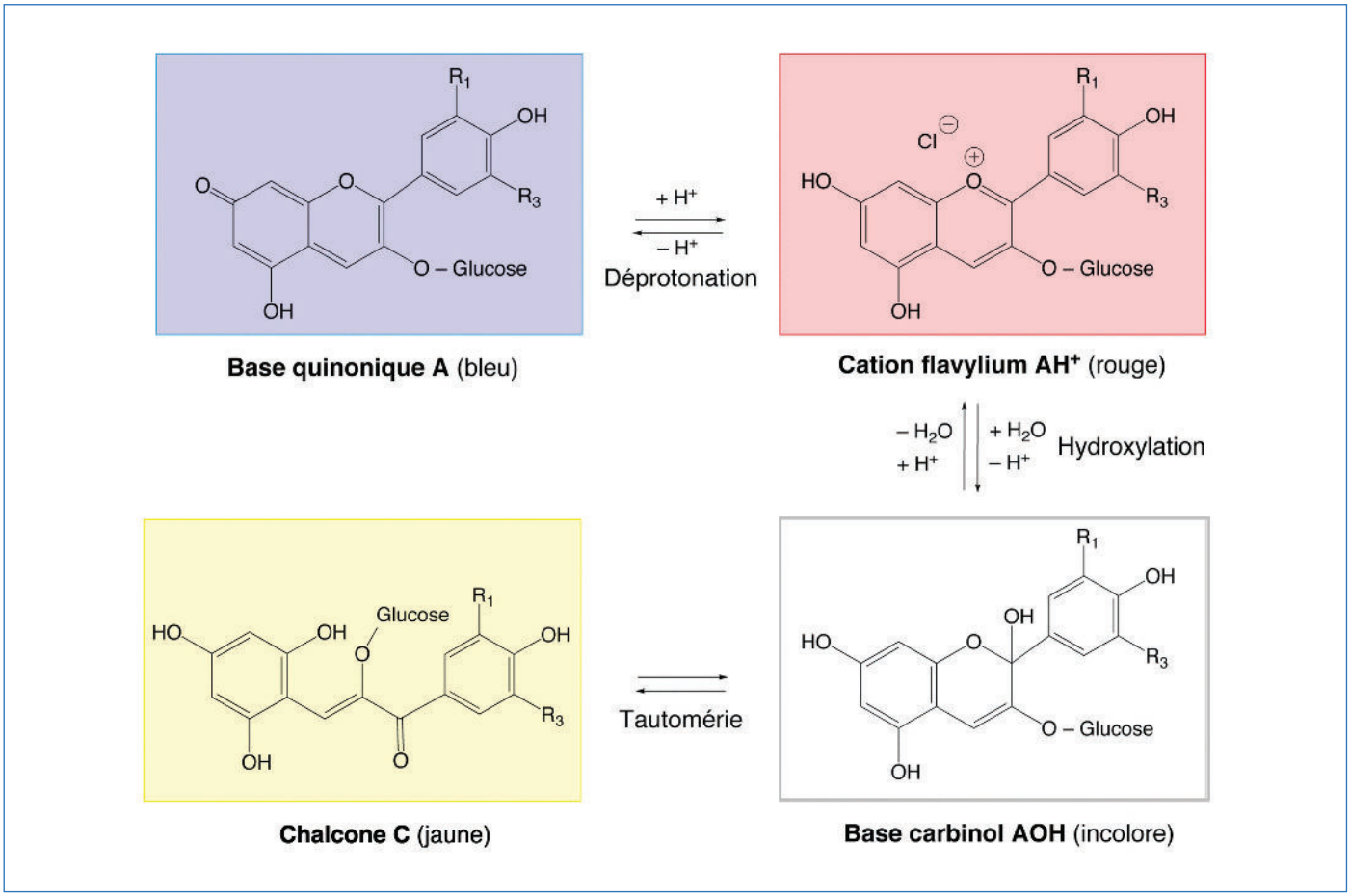


Figure 4 - Formules des diverses formes des anthocyanes.

Les aliments bleus sont essentiellement des fruits. Outre les fruits bleus bien connus, déjà cités, il en exis[illegible]autres, certes moins répandus : certaines variétés de ba[illegible] de maïs, d'olives, de tomates, de haricots... (ce sont tou[illegible] fruits !). Il faut ajouter des pommes de terre (qui sont des [illegible]ules comestibles) et les champignons (qui ne sont p[illegible]s végétaux).

Petit tour d'horizon (non exhaustif) des aliments ble[illegible] courants ou « exotiques » :

• **Myrtilles et bleuets** (*figure 1*) : ces fruits d'arbrisseaux appa[illegible] tiennent à la même famille et au même genre (*Vaccinium*) [illegible] il s'agit d'espèces différentes. La myrtille est le f[illegible] myrtillier (*Vaccinium myrtillus*), commun ou sauvag[illegible] est originaire d'Europe. Sa peau est noir bleuâtre e[illegible]air est bleu violacé. Les baies de bleuet (*Vaccinium [illegible]mbosum*) – qui n'a rien à voir avec la fleur appelée bl[illegible], originaires d'Amérique du nord, sont plus grosses et plus bleutées que les myrtilles européennes. Leur chair blanchâtre ne tache pas et est un peu moins savoureuse. Le bleuet cu[illegible] France est commercialisé sous le nom de *bluet des Vosg[illegible] Bleu Vert Vosges*.

• **Quetsches** (*figure 1*) : cette variété de prunes [illegible]me oblongue est le fruit du quetschier (un des sous-cult[illegible] prunier de Damas). Sa peau est bleue et sa chair est jaune [illegible] Au Canada, elle est commercialisée sous le nom de *prun[illegible] bleue*.

• **Raisins** (*figure 1*) : les raisins que l'on dénomme noirs p[illegible] des raisons historiques sont en fait d'un bleu plus ou [illegible] foncé souvent violacé. La peau, appelée pellicule, [illegible]e en anthocyanes. La pulpe est en revanche incolor[illegible] celle des baies de cépages teinturiers).

Figure 5 - Des fruits bleus peu courants : bananes *Blue Java*, maïs *Hopi*, olives bleues. (Crédits : Titabanana/Wiki[illegible]ommons ; Photo courtesy photos-public-domain.com ; Michael Coghlan-Flick[illegible]ommons).

• **Banane**[illegible]*e 5*) : la variété *Blue Java* a une peau qui est en fait d[illegible]eur cyan (intermédiaire entre le bleu et le vert) lor[illegible] n'est pas tout à fait mûre. La peau devient jaune [illegible]aturité et la chair de couleur blanc-crème a un goût de [illegible] notable. Ces bananes poussent aux Philippines, aux îles [illegible] Hawaii. Cette variété est un cultivar, c'est-à-dire une varie[illegible]enue artificiellement pour être cultivée.

• **Maïs** ([illegible]5) : c'est un fruit (!) habituellement jaune mais qui existe [illegible]ent sous d'autres couleurs. En particulier, la variété *Hopi* [illegible]le des grains bleu-violet. Il doit son nom

Investigation de la stabilité en solution de colorants naturels

Les anthocyanines

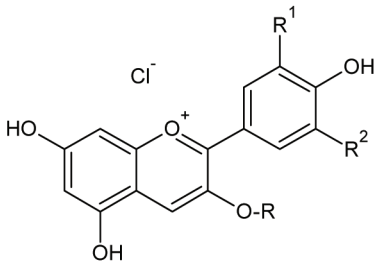
Résumé L'étude de la stabilité des colorants reste une problématique importante en chimie et un enjeu industriel. En effet, les colorants utilisés doivent être suffisamment stables dans le temps pour assurer la qualité des produits. La compréhension des mécanismes mis en jeu dans leur stabilité thermique et photochimique est ainsi indispensable. En s'appuyant sur le cas des anthocyanines – colorants naturels rencontrés notamment dans le domaine alimentaire, par exemple dans les boissons –, une démarche d'investigation incluant les principales techniques utilisées pour l'étude de la stabilité de colorants en solution aqueuse est présentée dans cet article, en particulier le vieillissement accéléré des solutions, la spectrométrie UV-visible, la modélisation moléculaire, la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la voltamétrie cyclique.

Mots-clés **Décoloration, colorants, anthocyanines, vieillissement accéléré, spectrométrie UV-visible, modélisation moléculaire, RPE, voltamétrie cyclique.**

Abstract **Investigation of stability in solution of natural dyes: the anthocyanins**
The study of colorants remains a challenging issue from a chemical and industrial point of view. Indeed, the dyes need to be sufficiently stable in time to ensure the good quality of the products. The understanding of the mechanisms involved in their thermal and photochemical stability is therefore essential. This article presents an investigation approach, introducing the main techniques used for characterizing the stability of colorants in solution by focusing on one example, anthocyanins, which are natural colorants mainly used in food industry, for instance in beverages. This includes in particular the accelerated ageing of the solutions, the UV-visible spectrometry, the molecular modelling, the electron spin resonance (ESR) and the cyclic voltammetry.

Keywords **Colour fading, dyes, anthocyanins, accelerated ageing, UV-visible spectrometry, molecular modelling, electron spin resonance (ESR), cyclic voltammetry.**

L'étude des colorants d'origine naturelle est un sujet de recherche en pleine expansion. En effet, ils attirent de plus en plus l'attention des industriels désireux de satisfaire les consommateurs sensibles aux problématiques environnementales et à l'innocuité des produits [1]. Parmi ces colorants, un engouement a été observé pour les anthocyanines, ou anthocyanes, solubles dans l'eau et appréciées pour leurs couleurs attractives allant du rouge au bleu [2]. Ces pigments sont contenus dans des fleurs, feuilles, légumes, fruits et racines (par exemple dans le raisin, les baies de cassis, le chou rouge, les orchidées, etc.). Les extraits contenant des anthocyanines sont constitués d'une multitude de molécules généralement dérivées des six structures polyphénoliques principales listées en *figure 1*. La composition en anthocyanines dépend de la nature des extraits et du procédé d'extraction utilisé.
Comme en témoignent des études archéologiques [4], les extraits naturels contenant des anthocyanines entraient autrefois dans la composition de certaines peintures. Actuellement, les anthocyanines sont particulièrement utilisées dans le domaine de l'alimentaire [1-2, 5]. En effet, elles ont l'avantage d'offrir une source renouvelable de pigments de couleur intense solubles dans l'eau. De plus, elles apportent des vertus bienfaisantes pour la santé grâce à leur activité antioxydante [6]. Des études commencent également à s'intéresser à leur utilisation pour la teinture de textiles [7].



	R^1	R^2	Couleur
Pelargodinin	H	H	Orange
Cyanidin	OH	H	Rouge-orange
Peonidin	OCH_3	H	Rouge
Delphinidin	OH	OH	Violet
Petunidin	OCH_3	OH	Violet
Malvidin	OCH_3	OCH_3	Violet

R: groupement glucoside

Figure 1 - Structures et couleurs des principales formes d'anthocyanines [3]. L'extrait en poudre correspond à un mélange d'anthocyanines extraites de carottes noires.

Les colorants naturels sujets à un manque de stabilité

Les anthocyanines, comme la plupart des colorants naturels, sont sensibles aux facteurs environnementaux tels que la lumière, la chaleur, la présence d'oxygène, le pH et à la réactivité avec les autres molécules en présence [8]. En dehors d'une éventuelle toxicité que pourraient avoir les produits de dégradation, ce manque de stabilité conduit souvent à une décoloration du milieu contenant les anthocyanines et affecte négativement la perception de la couleur. C'est pour cela que de nombreuses études s'intéressent à la stabilité des colorants

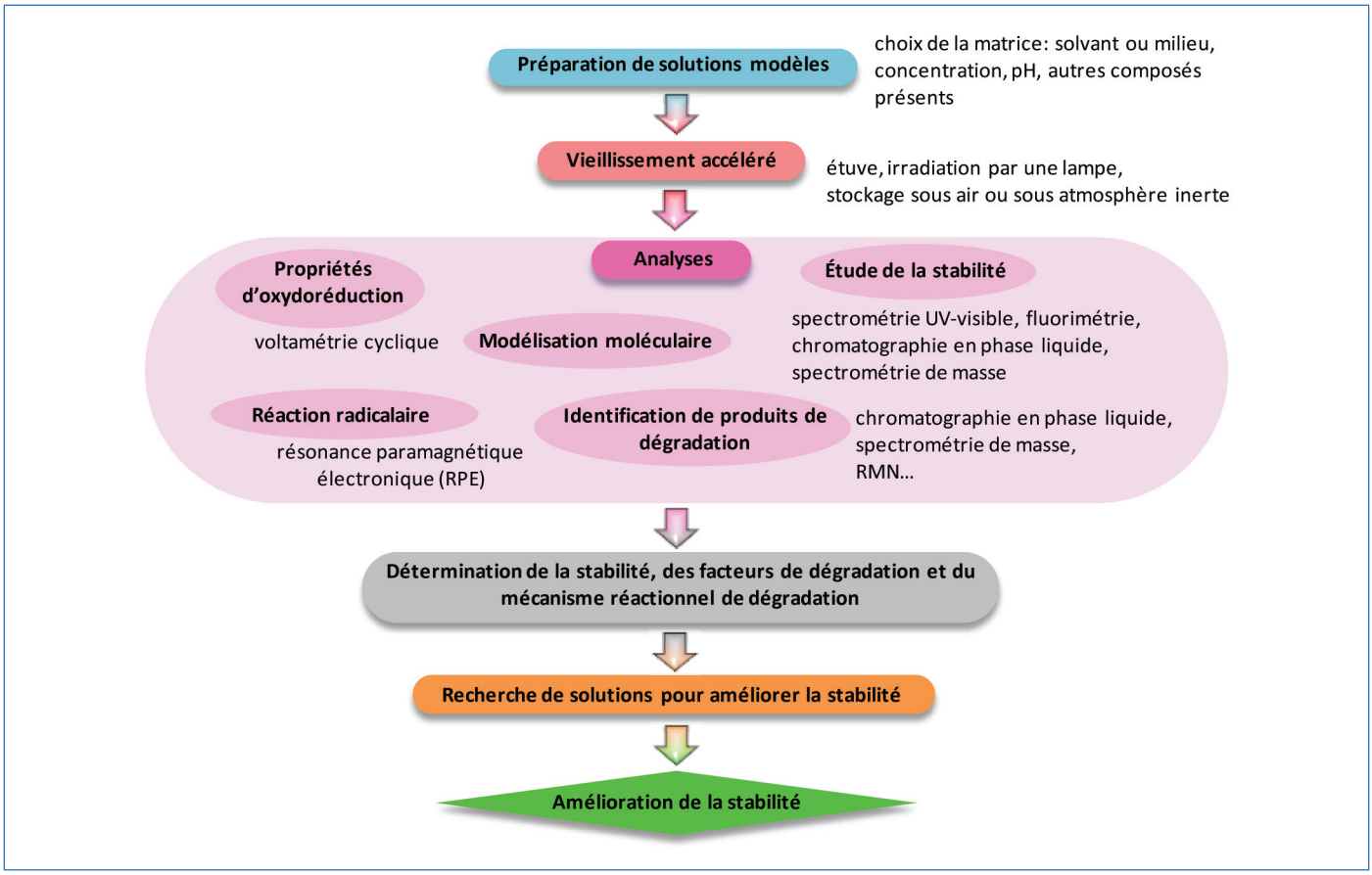


Figure 2 - Schéma d'un protocole de recherche pour l'étude de la stabilité de colorants en solution aqueuse et de leur mécanisme de dégradation sur des échantillons modèles.

naturels et aux mécanismes de dégradation afin de pouvoir améliorer leur stabilité et les rendre aptes à être utilisés industriellement.

En prenant l'exemple d'anthocyanines extraites de carottes noires, un protocole de recherche est présenté ici pour l'étude de la stabilité des colorants en solution aqueuse et de leur mécanisme de dégradation (*figure 2*) : vieillissement accéléré des solutions, spectrométrie UV-visible, modélisation moléculaire, résonance paramagnétique électronique (RPE) et voltamétrie cyclique. Dans le cas des boissons, ce type d'étude a pour but le développement de nouvelles formulations plus saines pour le consommateur.

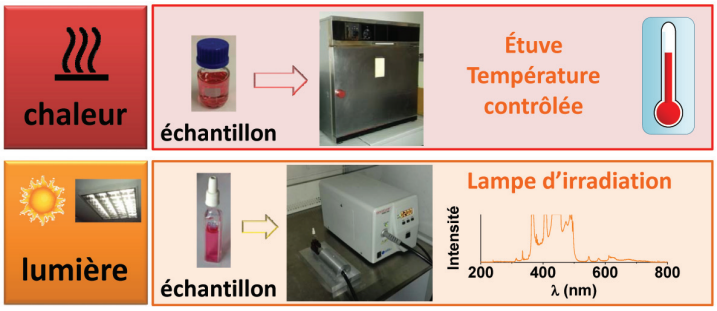


Figure 3 - Vieillissement accéléré par voies thermique et photochimique.

Vieillissement accéléré

Il est nécessaire tout d'abord de préparer des solutions modèles pour se rapprocher des conditions réelles. Dans le cas des anthocyanines utilisées comme colorants dans les boissons, on se place par exemple dans une solution aqueuse d'acide citrique à un pH ≈ 3 correspondant à celui de nombreuses boissons, et à des concentrations significatives.

Pour l'étude de leur stabilité, un vieillissement accéléré est ensuite effectué. Afin de différencier les principales voies de dégradation, les facteurs environnementaux potentiels de dégradation (*i.e.* thermiques et photochimiques) font l'objet d'études séparées (*figure 3*). Pour simuler un stockage dans un environnement non tempéré (stabilité thermique), les échantillons sont placés dans le noir dans une étuve à température élevée mais réaliste, par exemple 45 °C, température qui pourrait être atteinte en été dans un container. Pour l'effet de la lumière (stabilité photochimique), les échantillons peuvent être soumis à l'irradiation d'une lampe simulant le spectre solaire ou artificiel. Le choix de la durée de vieillissement accéléré est déterminé de sorte qu'elle corresponde aux conditions extrêmes de transport ou de stockage des boissons.

L'atmosphère joue également un rôle important sur la stabilité. Connaitre son effet sur le mécanisme de dégradation des colorants permet de les conditionner au mieux pour leur stockage. Ainsi, il est utile d'étudier séparément les colorants en solution aqueuse sous air, pour l'action de l'oxygène (O_2), et sous une atmosphère inerte, par exemple sous azote (N_2).

Suivi de la stabilité en solution aqueuse par spectrométrie UV-visible

Les colorants tels que les anthocyanines ont l'avantage d'absorber dans le visible, ce qui permet de suivre leur stabilité dans le temps par spectrométrie d'absorption UV-visible [9]. L'absorbance du colorant en solution étant proportionnelle à la concentration selon la relation de Lambert-Beer,

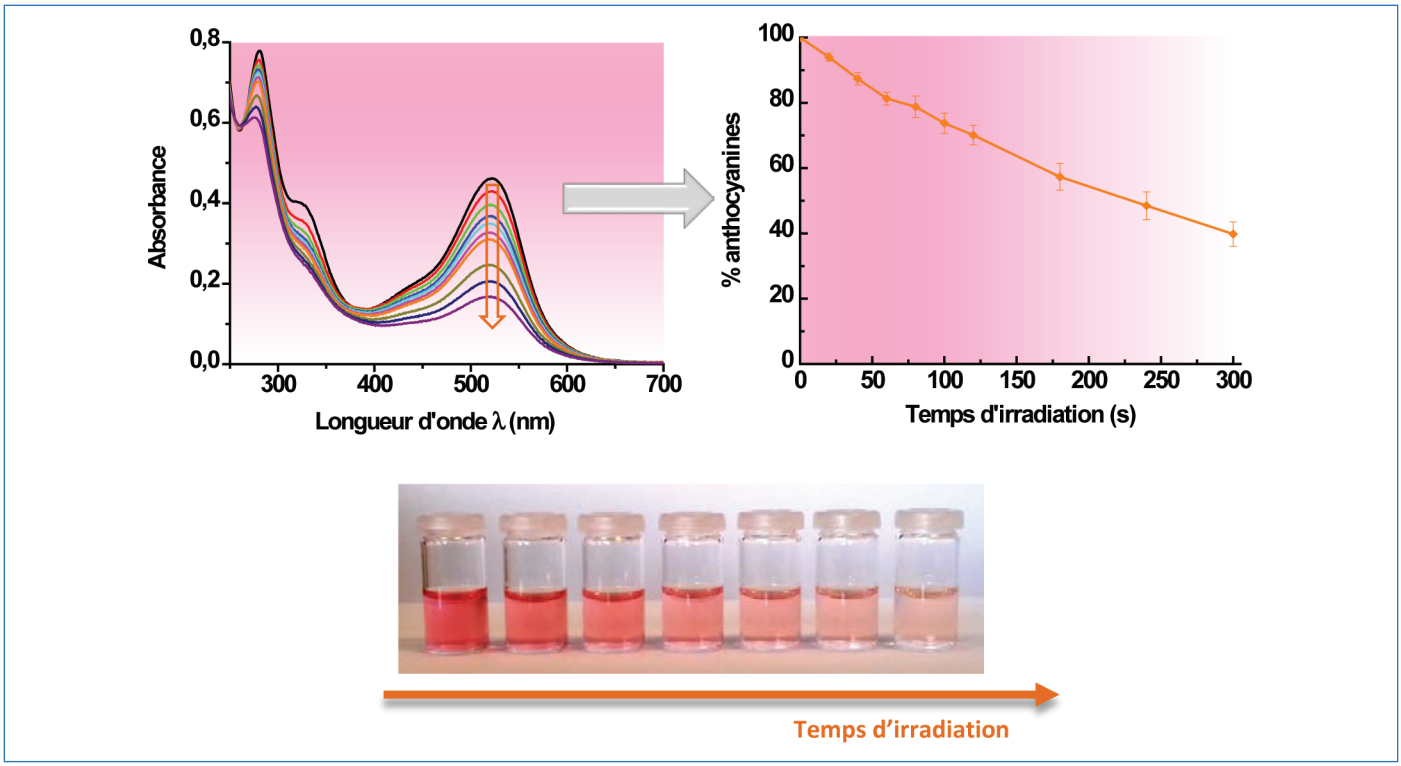


Figure 4 - Suivi par spectrométrie UV-visible de la décoloration photochimique sous air d'anthocyanines extraites de carottes noires, en solution acide (tampon citrate pH 3 ; $C_{anthocyanines}$: 500 mg L^{-1} ; irradiation : 18 W cm^{-2}). *À noter : les concentrations en anthocyanines précisées dans la légende des figures correspondent à la masse d'extrait de carottes noires contenant les anthocyanines par volume de solution à pH 3.*

sa stabilité peut être déterminée par l'évolution de l'absorbance maximale (*figure 4*).

Cette méthode permet de suivre facilement la stabilité des anthocyanines dans différentes conditions. La *figure 5* montre que les anthocyanines se dégradent à la fois sous l'effet de la chaleur mais également de la lumière, avec une dégradation plus élevée en présence d'oxygène (au contact de l'air) que sous atmosphère inerte. Dans l'optique d'empêcher la dégradation des anthocyanines, ces paramètres sont à prendre en compte dans le conditionnement et le stockage des boissons.

Ajout d'antioxydants en solution

Afin d'améliorer la stabilité de la couleur de la solution et puisque les colorants alimentaires sont rarement seuls en solution, l'effet d'autres composés en solution, tels que des antioxydants, doit être étudié.

Prenons l'exemple de l'acide ascorbique, aussi appelé vitamine C, qui est l'un des antioxydants les plus utilisés dans les boissons. La *figure 6* met en évidence l'effet positif de son ajout sur la photostabilité des anthocyanines en solution.

L'effet observé peut également renseigner sur le mécanisme pouvant être impliqué dans la dégradation des anthocyanines. En effet, l'augmentation de la photostabilité des anthocyanines en présence d'acide ascorbique, alors connu pour son rôle de piégeur de radicaux, suggère un mécanisme radicalaire induit par l'irradiation.

Pour aller encore plus loin dans l'amélioration de la stabilité des colorants dans les boissons, des antioxydants supplémentaires peuvent être ajoutés en plus de l'acide ascorbique, par exemple des composés phénoliques pouvant jouer le rôle de « filtres UV » [10], tels que l'acide chlorogénique, extrait des grains de café, ou encore l'acide sinapique, issu des graines de colza.

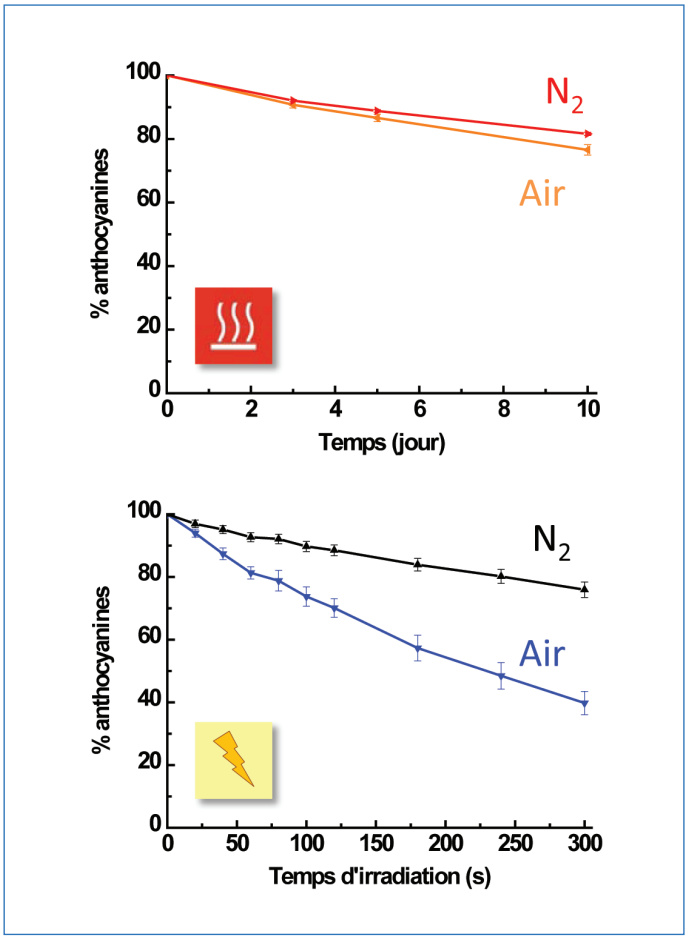


Figure 5 - Effet du mode de stockage sur la stabilité d'anthocyanines extraites de carottes noires, en solution acide (tampon citrate pH 3 ; $C_{anthocyanines}$: 500 mg L^{-1}) : stabilité thermique à 45 °C (stockage dans le noir) et photochimique (irradiation : 18 W cm^{-2} ; température ambiante) sous air et sous azote.

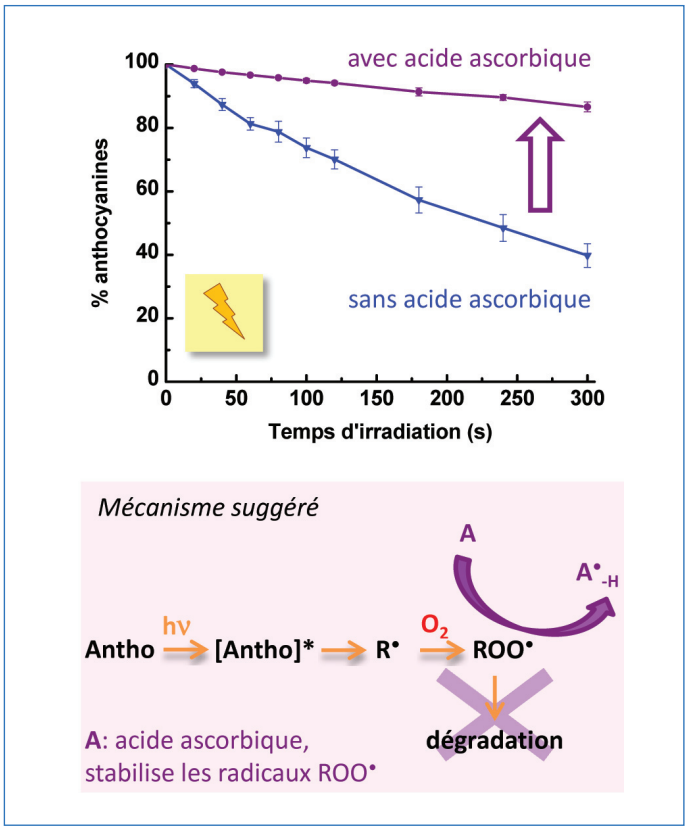


Figure 6 - Effet d'un antioxydant, l'acide ascorbique (A), sur la photostabilité sous air d'anthocyanines (Antho) extraites de carottes noires, en solution acide (tampon citrate pH 3 ; $C_{anthocyanines}$: 500 mg L^{-1} ; $C_{acide\ ascorbique}$: 200 mg L^{-1} ; irradiation : 18 W cm^{-2}) et exemple de mécanisme suggéré.

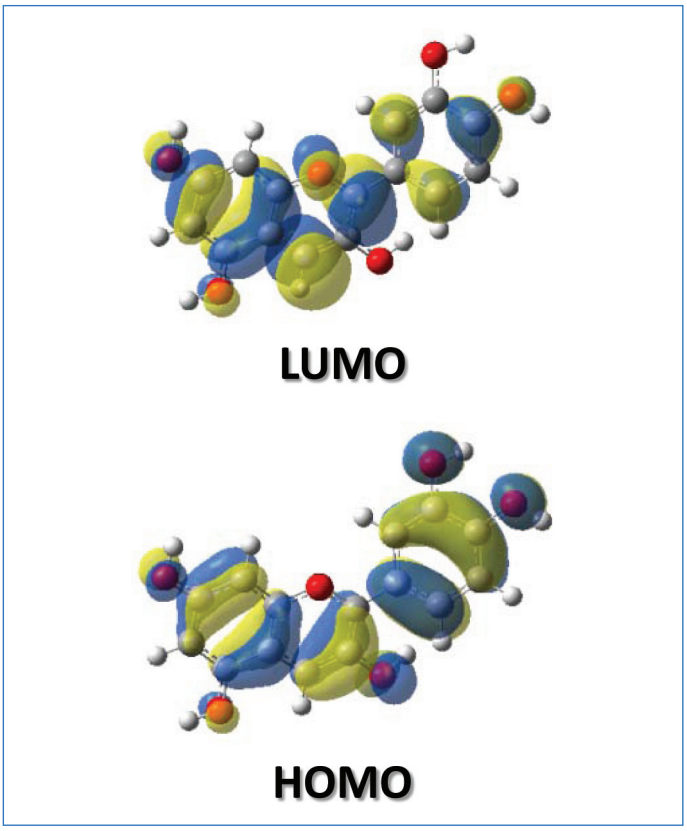


Figure 7 -Modélisation moléculaire de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) pour la cyanidine.

D'autres méthodes pour suivre la stabilité sont également possibles

La spectrométrie UV-visible est une méthode simple et efficace pour l'étude de colorants. Cependant, elle ne peut être utilisée que pour les anthocyanines seules ou en présence d'autres composés qui n'absorbent pas dans la zone 400-600 nm. En effet, si l'absorbance des autres composés se superpose à celle des anthocyanines, il n'est alors plus possible de discriminer le comportement des espèces séparées. Dans ce cas, une autre méthode peut être envisagée [9].

Si le colorant fluoresce, le suivi de la stabilité peut être effectué par émission de fluorescence à une longueur d'onde d'excitation pour laquelle les autres produits en solution ou les produits de dégradation ne fluorescent pas.

La chromatographie en phase liquide ou la spectrométrie de masse sont également des méthodes d'analyse adaptées. Bien que plus contraignantes à mettre en place, elles ont l'avantage de permettre la distinction entre différentes molécules qui auraient des longueurs d'onde d'absorption ou d'émission de fluorescence identiques, grâce à un principe de séparation pour la chromatographie en phase liquide ou par détection de leur masse pour la spectrométrie de masse. De plus, la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse permet l'identification des produits de dégradation, ce qui est important à connaitre à la fois pour comprendre les mécanismes de dégradation, mais également pour l'étude de la toxicité éventuelle que pourraient engendrer les produits de dégradation des colorants.

La modélisation moléculaire pour prédire des mécanismes de réaction

La modélisation moléculaire peut permettre la prédiction ou la compréhension des mécanismes de dégradation, par la simulation des orbitales moléculaires (*figure 7*) et par le calcul des énergies de liaison des molécules, grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité [11].

Lorsque l'on passe d'un caractère liant dans l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) à un caractère anti-liant dans la plus basse vacante (LUMO) lors d'une transition électronique, on peut déstabiliser une liaison chimique et sa rupture devient alors possible. Mais pour que la liaison rompe, l'énergie apportée doit être supérieure à l'énergie de liaison. Pour les liaisons d'énergie inférieure à 5 10^{-19} J (λ = 400 nm), la rupture est assez favorable car elle correspond à des photons de longueur d'onde générés par la lumière ambiante.

Ainsi, en fonction des conditions de luminosité de stockage, il est possible de prédire les liaisons susceptibles de se rompre (par la visualisation des orbitales HOMO et LUMO ainsi que le calcul des énergies de liaison), et par conséquent d'anticiper certains produits issus de la dégradation photochimique.

Mécanisme radicalaire suspecté ? Confirmation par RPE

Si un mécanisme radicalaire est suggéré, la RPE, appelée également résonance de spin électronique (RSE), est une méthode à privilégier pour le confirmer [12]. Cette méthode est basée sur les propriétés d'absorption de radiations électromagnétiques par les molécules possédant des électrons non appariés (espèces paramagnétiques). Les radicaux ayant cette propriété, la RPE permet ainsi de prouver leur présence en

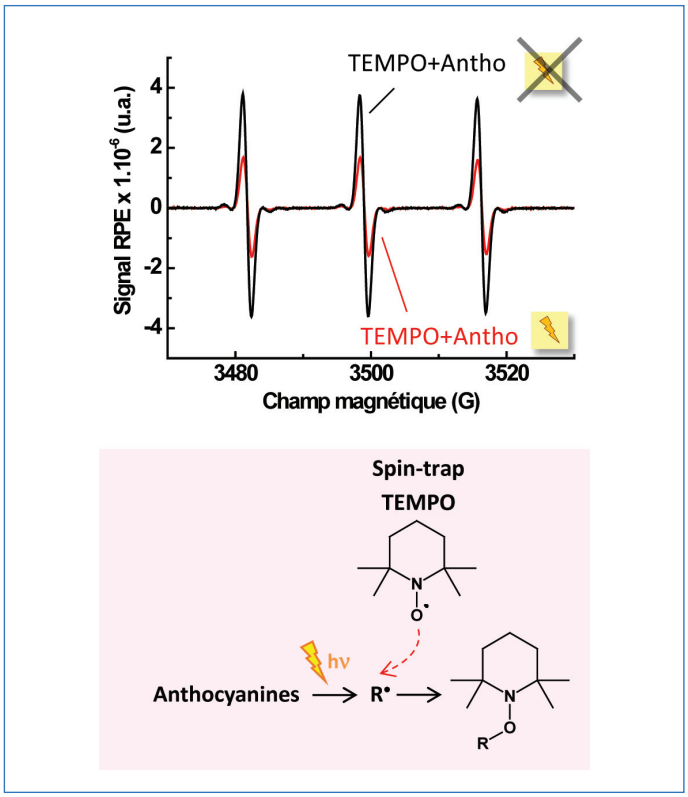


Figure 8 - Spectres RPE sous azote d'une solution acide de TEMPO contenant des anthocyanines extraites de carottes noires, avant et après 100 s d'irradiation (solution aqueuse à pH 3 préparée à partir d'acide chlorhydrique HCl dilué ; C_{TEMPO} : 10^{-4} M ; $C_{anthocyanines}$: 30 g L^{-1} ; irradiation : 18 W cm^{-2} ; paramètres d'acquisition : se référer à [10]) et schéma correspondant au mécanisme de piégeage des radicaux par le TEMPO.

solution et par conséquent l'existence d'une réaction impliquant la formation de radicaux.

Cependant, la plupart des radicaux libres en solution ont une durée de vie trop courte pour être détectés par RPE. Ainsi, dans le cas des anthocyanines, un piégeage de spin (« spin trapping ») [13] est nécessaire, ici par le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine 1-oxyl).

Seul en solution et étant une espèce radicalaire, le TEMPO donne un signal RPE. Mais lorsqu'un radical libre est présent en solution, il s'associe avec lui et forme une espèce diamagnétique indétectable par RPE, ce qui conduit à une diminution du signal.

Dans la *figure 8*, une diminution du signal du TEMPO est observée après irradiation d'une solution contenant du TEMPO et des anthocyanines. Cela met en évidence l'existence de radicaux en solution issus de l'irradiation des anthocyanines et renforce le mécanisme radicalaire suggéré en *figure 6*.

La voltamétrie cyclique pour l'étude des propriétés d'oxydoréduction

Comme observé dans la *figure 5*, les anthocyanines peuvent également se dégrader sans source lumineuse. Des mécanismes chimiques autres que radicalaires sont alors responsables de la décoloration.

Par exemple, les colorants peuvent subir des réactions d'oxydoréduction, dont les propriétés, telles que les potentiels d'oxydation ou de réduction, peuvent être déterminées par voltamétrie cyclique [14]. Cette technique électrochimique enregistre la réponse en courant résultant de deux balayages de potentiels successifs en sens inverse de l'électrode de

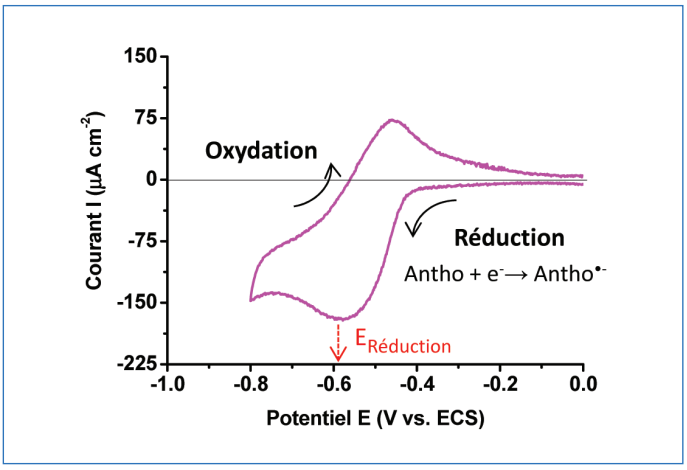


Figure 9 - Diagramme de voltamétrie cyclique sous N_2 d'anthocyanines extraites de carottes noires, en solution acide contenant du chlorure de potassium comme électrolyte de support (solution aqueuse à pH 3 préparée à partir d'acide chlorhydrique HCl dilué ; C_{KCl} : 3,4 10^{-2} M ; $C_{anthocyanines}$: 1,4 g L^{-1}).

travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée (*figure 9*). Le potentiel de réduction, $E_{Réduction}$, peut être directement extrait du diagramme de voltamétrie cyclique. Par comparaison avec le potentiel d'oxydation d'une autre espèce en solution, par exemple un agent réducteur, la possibilité d'une réaction d'oxydoréduction peut être évaluée.

Dans le cas de l'ajout d'acide ascorbique ($E_{Oxydation}$ ≈ 0,4 V *vs.* ECS (électrode au calomel saturé) [10]), la différence de potentiel redox, $\Delta E = E_{Oxydation} - E_{Réduction}$, est inférieure à 1 V. Ainsi, une réaction d'oxydoréduction entre les anthocyanines (Antho) et l'acide ascorbique (A) est possible :

$$\text{Antho} + \text{A} \rightarrow \text{Antho}^{\bullet -} + \text{A}^{\bullet +}$$

L'allure du voltamogramme renseigne également sur la réversibilité de la réaction d'oxydoréduction. Dans la *figure 9*, la courbe de voltamétrie cyclique n'est pas symétrique ; la réaction de réduction n'est donc pas complètement réversible. Cela est cohérent avec une dégradation de la coloration en milieu réductif. En effet, alors que l'acide ascorbique améliore la photostabilité des anthocyanines (*figure 6*), sa présence en solution est néfaste face à la chaleur [10]. Cela peut alors s'expliquer par la réaction d'oxydoréduction qui s'opère entre les anthocyanines et l'acide ascorbique. Dans ces circonstances, pour empêcher ou diminuer cette dégradation, s'il n'est pas possible de retirer l'acide ascorbique de la formulation, des additifs alimentaires supplémentaires doivent être ajoutés, comme l'acide chlorogénique ou l'acide sinapique mentionnés précédemment.

Cette différence de réactivité des composés en solution face aux différents modes de stockage montre qu'il est essentiel de séparer les deux effets (thermique et photochimique) dans la phase de recherche de nouvelles formulations pour mieux comprendre la stabilité des anthocyanines utilisées comme colorants dans les boissons.

Quelles solutions pour empêcher la décoloration ?

L'utilisation de différentes méthodes d'analyse en parallèle permet de suivre la stabilité de colorants en solution et de comprendre les mécanismes de dégradation pouvant être en jeu (mécanisme radicalaire, oxydoréduction…). Les résultats

obtenus donnent les premiers indices permettant d'imaginer des solutions pour la stabilisation de colorants face à leur environnement.

Pour les colorants sensibles aux facteurs environnementaux, tels que les anthocyanines, l'idéal serait évidemment de conserver les solutions à basse température et dans le noir. Cependant, les colorants sont utilisés en industrie pour l'aspect visuel qu'ils confèrent aux produits. Par conséquent, si le contrôle de la température reste relativement possible en pratique, l'effet de la lumière est quant à lui un facteur de dégradation potentiel incontournable. L'ajout de molécules stabilisantes telles que des antioxydants est ainsi indispensable.

L'ajout de tout composé supplémentaire susceptible de dégrader les anthocyanines devrait également être évité. Cependant, cela n'est pas toujours possible, notamment dans le domaine alimentaire, que ce soit pour des raisons de marketing ou tout simplement parce que certains composés sont naturellement contenus dans les fruits ou les plantes à la base de la boisson. De plus, un même composé peut avoir un comportement différent selon son environnement, comme cela a été évoqué pour l'acide ascorbique. Il est alors important de connaitre les facteurs critiques sur lesquels se concentrer pour le choix des additifs alimentaires.

Ainsi, il n'est pas toujours possible d'éviter complètement la dégradation, mais elle peut être diminuée ou ralentie.

La démarche d'investigation présentée ici a été élaborée à partir de résultats d'un mélange d'anthocyanines extraites de carottes noires, mais elle reste valable pour d'autres extraits (jus de raisin, patates douces violettes) [10] et peut être appliquée à d'autres colorants naturels (β-carotène) ou synthétiques, en solution.

Évidemment, le choix de solutions pour l'amélioration de la stabilité des colorants dépend de la finalité de la formulation. Dans le domaine des boissons, les additifs alimentaires ainsi que leur concentration sont choisis dans le respect des normes alimentaires en vigueur.

[1] Martins N., Roriz C.L., Morales P., Barros L., Ferreira I.C.F.R., Food colorants: challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices, *Trends Food Sci. Technol.*, **2016**, *52*, p. 1.

[2] Solymosi K., Latruffe N., Morant-Manceau A., Schoefs B., Food colour additives of natural origin, in *Colour Additives for Foods and Beverages*, M.J. Scotter (ed.), Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Elsevier, **2015**, p. 3 ; Sigurdson G.T., Tang P., Giusti M.M., Natural colorants: food colorants from natural sources, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **2017**, *8*, p. 261.

[3] Melo M.J., Pina F., Andary C., Anthocyanins: nature's glamorous palette, in *Handbook of Natural Colorants*, T. Bechtold, R. Mussak (eds), Wiley Series in Renewable Resource, John Wiley & Sons, **2009**, p. 136.

[4] Melo M.J., History of natural dyes in the ancient Mediterranean world, in *Handbook of Natural Colorants*, T. Bechtold, R. Mussak (eds), Wiley Series in Renewable Resource, John Wiley & Sons, **2009**, p. 9 ; Neven S., The Strasbourg family texts: originality and survival, a survey of illuminating techniques in medieval South Germany, *Revista de Historia da Arte*, **2011**, *W(1)*, p. 75 ; Mounier A. *et al.*, Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints: *in situ* analyses by spectrofluorimetry and complementary non-invasive spectroscopic methods, *Microchem. J.*, **2018**, *140*, p. 129.

[5] Beye C., Tounkara L.S., Seck M.A., Thonart P., Fickers P., Opportunités pour la valorisation des végétaux riches en anthocyanes comme sources de colorants alimentaires (synthèse bibliographique), *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2015**, *19*, p. 392.

[6] He J., Giusti M.M., Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **2010**, *1*, p. 163 ; Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M., Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits, *Food Nutr. Res.*, **2017**, *61(1)*: 1361779.

[7] Bechtold T., Mahmud-Ali A. Mussak R., Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing, *J. Sci. Food Agric.*, **2007**, *87*, p. 2589 ; Yasukawa A., Chida A., Kato Y., Kasai M., Dyeing silk and cotton fabrics using natural blackcurrants, *Text. Res. J.*, **2016**, *87*, p. 2379 ; Wang H., Hussain M., Zhou W., A novel method for natural dyeing of cotton fabrics with anthocyanin pigments from Morus Rubra fruits, *Text. Res. J.*, **2017**, *87*, p. 1896.

[8] Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M.L., Páez-Hernández M.E., Rodríguez J.A., Galán-Vidal C.A., Chemical studies of anthocyanins: a review, *Food Chem.*, **2009**, *113*, p. 859.

[9] Rouessac F., Rouessac A., Cruché D., Duverger-Arfuso C., Martel A., *Analyse Chimique, Méthodes et Techniques Instrumentales, 8e éd.*, Dunod, **2016**.

[10] Gérard V. *et al.*, Thermal and photochemical stability of anthocyanins from black carrot, grape juice, and purple sweet potato in model beverages in the presence of ascorbic acid, *J. Agric. Food Chem.*, **2019**, *67*, p. 5647.

[11] Foresman J.B., Frisch Æ., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, **1996**.

[12] Davies M.J., Detection and characterisation of radicals using electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping and related methods, *Methods*, **2016**, *109*, p. 21.

[13] Janzen E.G., Stronks H.J., Dubose C.M., Poyer J.L., McCay P.B., Chemistry and biology of spin-trapping radicals associated with halocarbon metabolism in vitro and in vivo, *Environ. Health Perspect.*, **1985**, *64*, p. 151.

[14] Elgrishi N. *et al.*, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, **2018**, *95*, p. 197.

Violaine GÉRARD, chercheuse postdoctorale, **Fabrice MORLET-SAVARY***, chargé de recherche au CNRS, et **Jacques LALEVÉE***, professeur à l'Université de Haute-Alsace, équipe de Chimie radicalaire et macromoléculaire, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS UMR 7361.

*Auteurs correspondants.
Courriels : fabrice.morlet-savary@uha.fr ; jacques.lalevee@uha.fr

Les pigments des vins rosés

Résumé La couleur est un élément clé de la qualité des vins rosés. Elle couvre une large palette, liée à la présence d'anthocyanes qui sont les pigments rouges du raisin, ainsi qu'à celle de nombreux produits résultant des réactions des anthocyanes mais aussi d'autres composés phénoliques au cours de la vinification. Les avancées récentes sur la composition des vins rosés et la structure des pigments à l'origine de leur diversité de couleur sont présentées dans cet article.

Mots-clés **Vin rosé, couleur, pigments, polyphénols, anthocyanes, métabolomique, spectrométrie de masse, chimiométrie.**

Abstract **Rosé wine pigments**
Color is a key element in the marketing of rosé wines. It is extremely diverse, due to the presence of anthocyanins, the red grape pigments, and of numerous derivatives formed from them and from other compounds during wine-making. Recent advances on the phenolic composition of rosés wines and on the drivers of their color diversity are presented in this article.

Keywords **Rosé wine, color, pigments, polyphenols, anthocyanins, metabolomics, mass spectrometry, chemometrics.**

La couleur est un élément essentiel dans la qualité des vins rosés, immédiatement perçue par le consommateur, grâce aux bouteilles non teintées dans lesquelles ils sont généralement commercialisés. Cette couleur couvre une large palette, depuis des teintes très pâles de type « sable » ou « nacre » jusqu'à des « grenat » intenses, en passant par des nuances orange « abricot » ou « melon » ou rose « framboise », décrites par le nuancier développé par le Centre du Rosé (*figure 1*).

Ces couleurs sont liées à la présence de divers pigments, extraits du raisin ou formés par réaction des constituants du raisin au cours des opérations de vinification, appartenant, pour la plupart, à la famille des polyphénols.

Les composés phénoliques du raisin

Les composés phénoliques du raisin appartiennent à différentes classes moléculaires, les trois principales (détaillées

Figure 1 - Le nuancier, présenté sous la forme d'un coffret pédagogique, est un référentiel qui permet de qualifier précisément la couleur d'un vin rosé. Il comporte treize références qui ont été contre-typées à partir des couleurs les plus représentatives du monde Rosé (de gauche à droite) : grenat, cerise, groseille, corail, mangue, abricot, saumon, pêche, framboise, pomelo, litchi, nacre, sable.

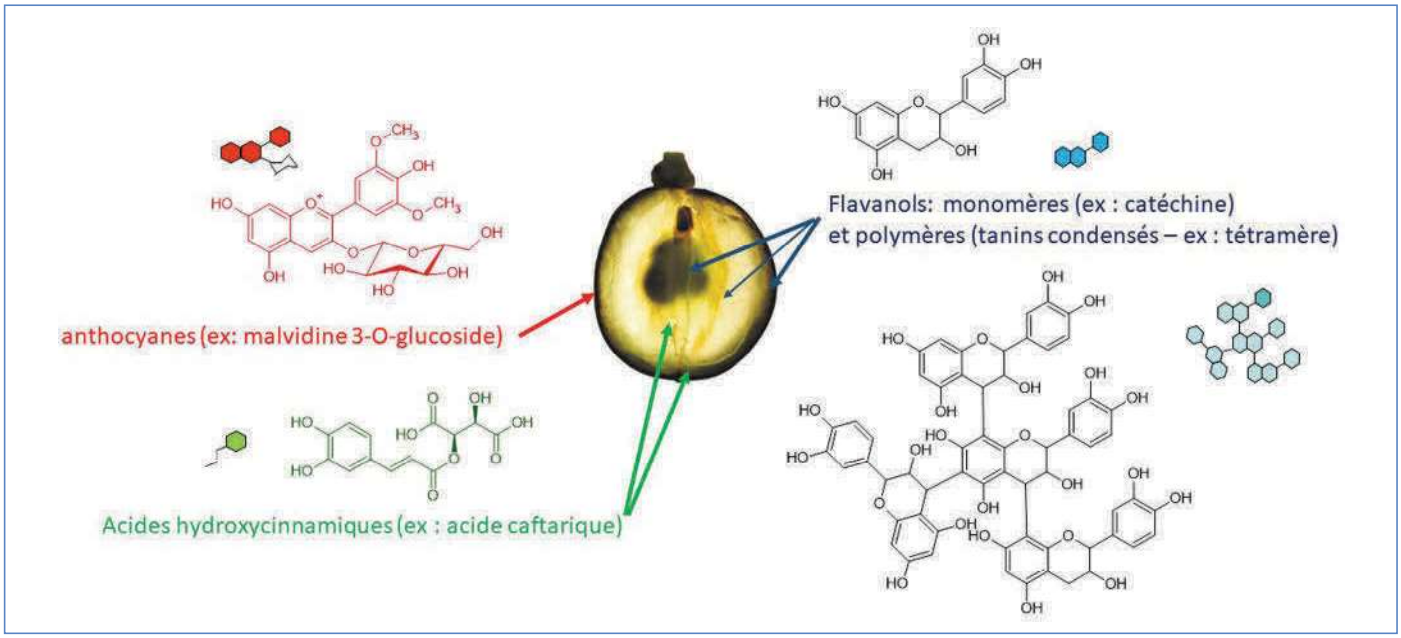


Figure 2 - Les trois principales classes de composés phénoliques du raisin et leur localisation dans la baie.

ci-après) étant les anthocyanes, les flavanols et les acides hydroxycinnamiques (*figure 2*).

Les pigments rouges de la baie de raisin sont des anthocyanes, famille particulière de polyphénols classée dans les flavonoïdes. Cette famille comprend une grande diversité de structures, en raison de la présence de différentes substitutions (hydroxyles, méthoxyles, glucosides, acylations du glucose). Elles sont représentées classiquement sous la forme de leur cation flavylium, sous laquelle elles sont détectées dans les conditions acides utilisées pour leur analyse. Cependant, cette forme rouge ne prédomine qu'en milieu très acide et se trouve en équilibre avec d'autres formes, colorées ou non, dans les solutions faiblement acides telles que le vin (pH compris entre 3 et 4). Ainsi, lorsque le pH augmente, le cation flavylium subit une déprotonation conduisant à une base quinonique de couleur bleue ou une réaction d'hydratation associée à une déprotonation générant une forme hémiacétale incolore puis, par ouverture du cycle et tautomérisation, des formes chalcones légèrement jaunes [1-2]. Du fait des pK de ces différentes réactions (4,6 pour la première et 2,6 pour la seconde, dans le cas de la malvidine 3-glucoside, anthocyane majeure du raisin), les formes majoritaires au pH du vin sont les formes hydratées incolores ou peu colorées, sauf si l'équilibre d'hydratation est déplacé par des phénomènes d'interaction (auto-association ou copigmentation) stabilisant la forme cation flavylium. Les anthocyanes réagissent également avec l'ion bisulfite, utilisé en vinification ou produit par les levures, pour donner un adduit incolore, réversible en milieu acide [3]. Les *figures 3* et *4* présentent respectivement les principales formes de la malvidine 3-glucoside rencontrées dans les vins et l'impact du pH sur la couleur des solutions de ce pigment.

Les flavanols sont présents sous forme de monomères mais aussi d'oligomères et de polymères, classiquement désignés par le terme de « tanins condensés » qui fait référence à leur capacité à précipiter les protéines. Cette propriété, mise à profit historiquement pour le tannage des cuirs, est à l'origine de la sensation d'astringence induite par la précipitation des protéines salivaires par les tanins. Ces molécules sont les principaux composés phénoliques du raisin, très abondants dans les pellicules et les pépins et présents en faible quantité

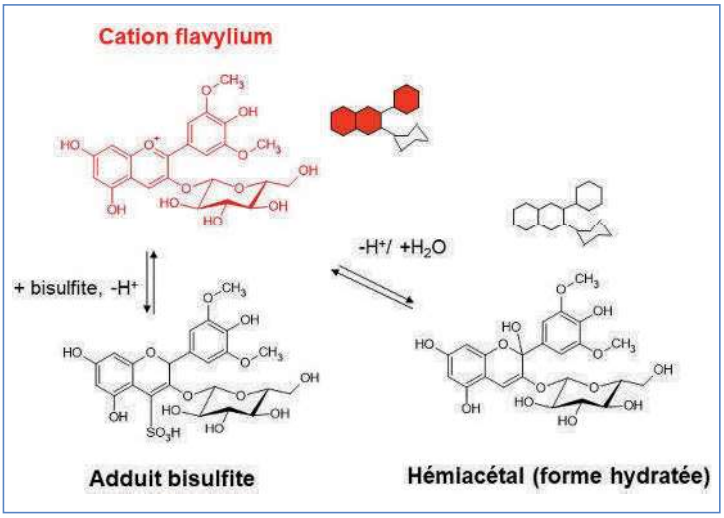


Figure 3 - Principales formes de la malvidine 3-glucoside dans les vins.

dans la pulpe et par conséquent dans les vins rosés, obtenus sans macération ou avec des macérations courtes.

Les acides hydroxycinnamiques, dont les principaux représentants dans le raisin sont les acides caféoyltartrique (caftarique, *figure 2*) et coumaroyltartrique (coutarique), sont présents en concentration importante dans les pulpes et dans les pellicules.

Extraction des composés phénoliques au cours de la vinification

Les pigments anthocyaniques sont localisés dans la pellicule (ou peau) du raisin et absents dans la pulpe, excepté dans quelques rares cépages, dits teinturiers, dont les pulpes sont colorées. Par conséquent, leur extraction nécessite une phase de contact entre les pellicules et le jus ou le moût en fermentation, et il est possible d'obtenir un vin blanc à partir d'un cépage noir, en évitant toute macération avant le pressurage.

Les vins rosés ne peuvent être obtenus par assemblage de blancs et de rouges, cette pratique n'étant pas autorisée en France sauf quand cela est précisé dans le cahier des

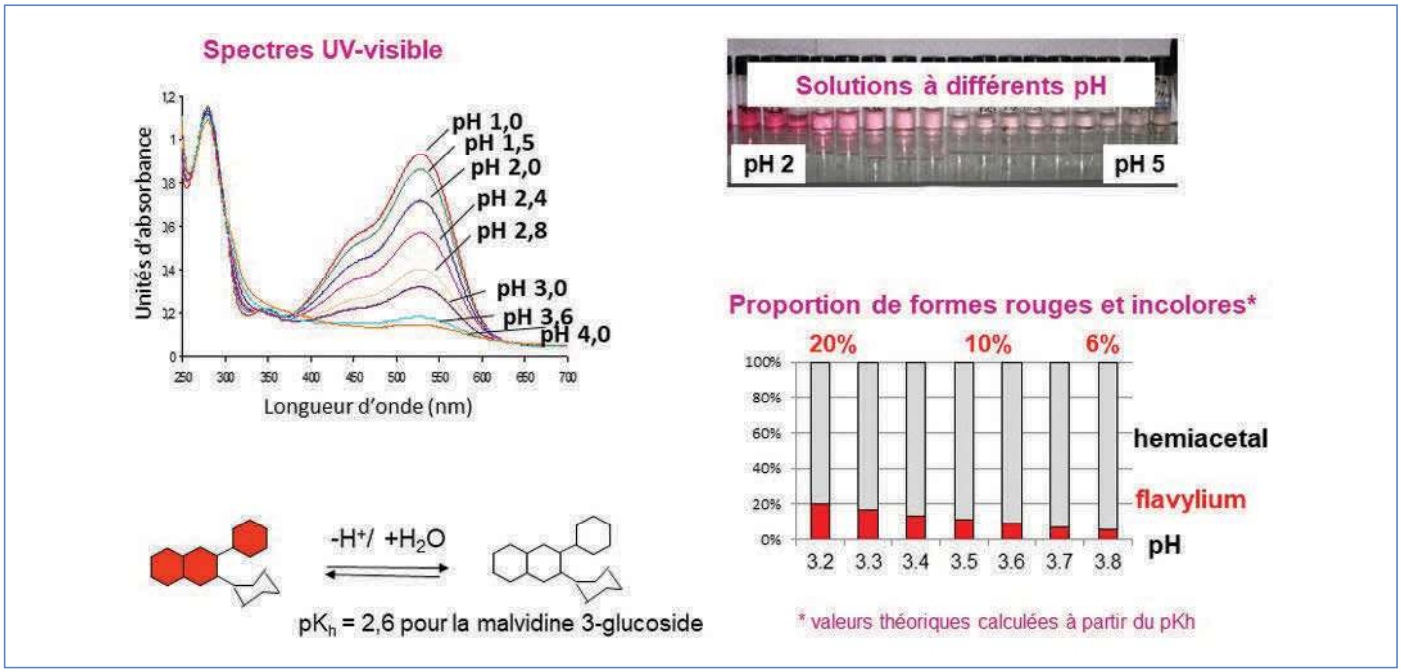


Figure 4 - Impact du pH sur la couleur des solutions de malvidine 3-glucoside.

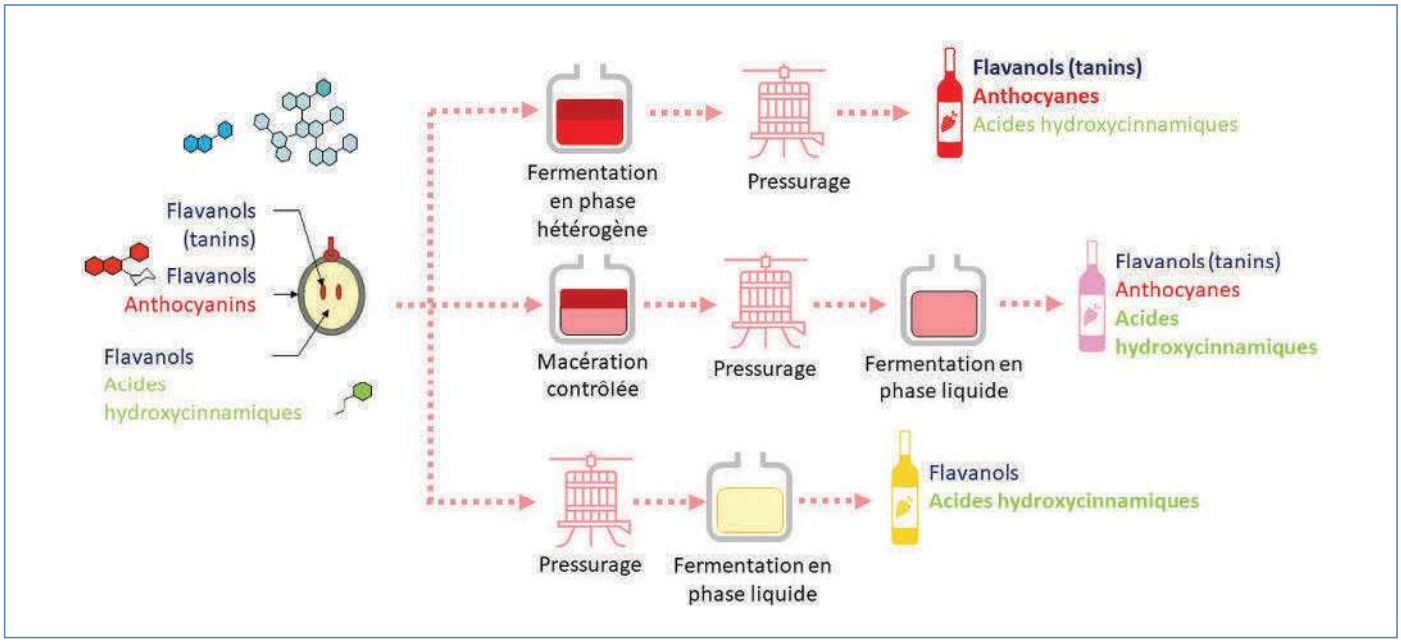


Figure 5 - Extraction des composés phénoliques en vinification (haut : vinification en rouge ; milieu : vinification en rosé ; bas : vinification en blanc).

charges de production, comme dans le cas de l'appellation Champagne. Leur élaboration implique une macération plus courte que celle des rouges, suivie d'une fermentation en phase liquide, comme celle des vins blancs, ce qui impacte les quantités et proportions des différentes classes de composés phénoliques extraites à partir du raisin. Les principales étapes permettant l'élaboration de vins blancs, rouges ou rosés et leur influence sur la composition phénolique de ces vins sont résumées dans la *figure 5*.

Notons que le pressurage avant la phase de fermentation favorise également l'action d'enzymes d'oxydation, les polyphénoloxydases (PPO), présentes dans le raisin, qui oxydent les composés phénoliques (monophénols et *ortho*-diphénols), et notamment les acides hydroxycinnamiques et les flavanols monomères en *ortho*-quinones, en utilisant l'oxygène comme co-substrat. Ces phénomènes d'oxydation enzymatique sont à l'origine du brunissement des moûts largement décrit dans le cas des vins blancs.

Les polyphénols : défis et stratégies analytiques

Les polyphénols, ou composés phénoliques, constituent un large groupe de métabolites secondaires de végétaux, synthétisés par les plantes pour remplir diverses fonctions telles que l'attraction des pollinisateurs ou la défense contre les stress et les bioagresseurs. Ces molécules présentent une grande diversité de structures, à l'origine de leurs multiples propriétés, accrue par leur forte réactivité conduisant à de très nombreux dérivés, notamment lors des opérations de transformation des végétaux telles que la vinification. Cette multiplicité de structures, depuis des molécules relativement simples qui ne sont pas à proprement parler des polyphénols (terme construit

à partir des radicaux poly, plusieurs, et phénol) jusqu'à des polymères très complexes, constitue un véritable défi pour l'analyste.

Les techniques d'analyse classiques reposent sur une séparation par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrophotométrie UV-visible, ces molécules présentant des spectres UV-visible caractéristiques de chaque famille, ou à la spectrométrie de masse qui apporte des informations sur la masse moléculaire et, grâce aux schémas de fragmentation, sur les motifs structuraux présents dans chaque composé. Plus récemment, des approches dites de métabolomique ont été développées pour caractériser la composition de mélanges très complexes, tels que les échantillons biologiques. Ces approches consistent à analyser l'ensemble des composés de faible masse moléculaire présents (métabolomique non ciblée) ou à quantifier des groupes de composés préalablement définis (métabolomique ciblée). Elles mettent en œuvre l'acquisition d'empreintes métaboliques caractéristiques de chaque échantillon et des traitements de ces données par des analyses chimiométriques pour en extraire des informations permettant de regrouper ou de discriminer les échantillons et de relier leur composition à certaines caractéristiques, telles que la couleur par exemple.

Ainsi, de très nombreux travaux utilisent la spectrométrie de masse, couplée ou non à une séparation chromatographique, pour générer des empreintes métaboliques, soit ciblées sur une liste pré-établie de composés qui sont alors quantifiés, soit sans *a priori*. La spectrométrie de masse repose sur la détection d'ions négatifs ou positifs formés dans la source du spectromètre de masse et séparés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique très sensible s'avère particulièrement bien adaptée à l'analyse des composés phénoliques qui représentent une forte proportion des métabolites détectés dans les vins par spectrométrie de masse [4-5]. Elle a fait ses preuves pour l'authentification des vins, certains profils métaboliques permettant de discriminer les vins suivant leur cépage ou leur origine géographique [4-5], le suivi des réactions des composés phénoliques [6], l'étude de l'impact des procédés de vinification, ou encore l'analyse des relations entre composition et des propriétés telles que la couleur [7].

Évolution des composés phénoliques du raisin au cours de la vinification

Les premières réactions intervenant au cours de la vinification sont les réactions d'oxydation enzymatique, catalysées par la PPO de raisin, dès que l'intégrité des cellules de la baie est rompue et que l'enzyme et son substrat phénolique sont mis au contact de l'air, c'est-à-dire au moment du foulage et du pressurage. L'acide caftarique est le substrat préférentiel de la PPO du raisin qui l'oxyde en *o*-quinone d'acide caftarique. Différentes réactions de cette quinone ont été décrites dans les moûts de raisin. En tant qu'électrophile, la quinone d'acide caftarique subit l'addition nucléophile du glutathion pour former le « grape reaction product » (GRP), identifié comme l'acide 2-S-glutathionyl caftarique, et ses isomères [8-9]. Elle peut également réagir avec des flavonoïdes et notamment les anthocyanes pour donner des adduits acide caftarique-anthocyane [10]. Par ailleurs, elle peut aussi oxyder diverses molécules comme l'acide ascorbique ou les sulfites ou encore, par des mécanismes d'oxydation couplée, d'autres *o*-diphénols comme le GRP et les flavanols, pour donner des *o*-quinones dites secondaires, également très instables [11]. Par exemple, l'addition de la catéchine sur son *o*-quinone formée par oxydation enzymatique ou chimique conduit à des dimères de catéchine incolores (déhydrodicatéchines B) qui subissent une seconde oxydation intramoléculaire donnant naissance à des pigments jaunes (déhydrodicatéchines A) [12]. Ces différents mécanismes sont schématisés dans la *figure 6*.

Après cette première phase de réactions enzymatiques très rapides, l'évolution des composés phénoliques se poursuit par des réactions chimiques plus lentes. En particulier, les réactions des anthocyanes conduisent à de nombreux produits, incluant divers types de pigments, comme l'illustre la *figure 6*. Ainsi, les anthocyanes réagissent avec les acides hydroxycinnamiques ou les vinylphénols issus de leur décarboxylation et avec certains métabolites de levures produits pendant la fermentation alcoolique, comme l'acétaldéhyde et l'acide pyruvique, pour donner différents types de pyranoanthocyanes qui sont des pigments orangés. Ces

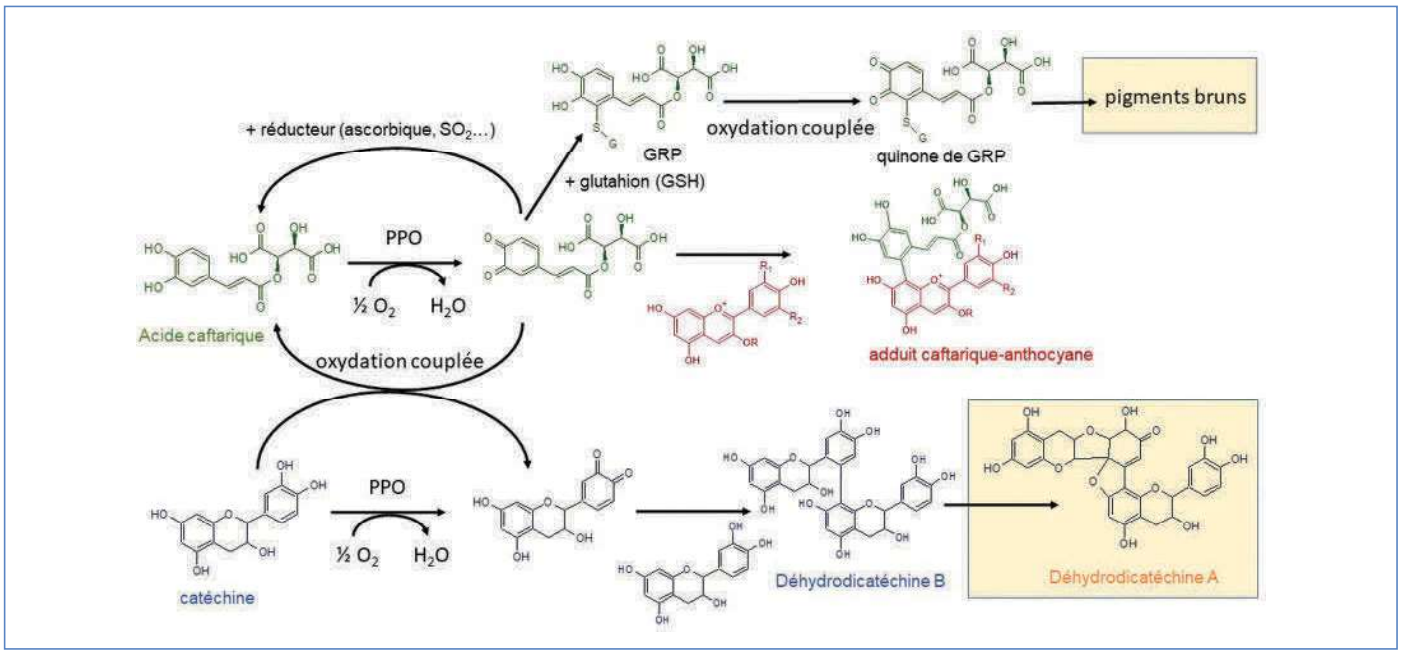


Figure 6 - Mécanismes d'oxydation enzymatique dans les moûts de raisin.

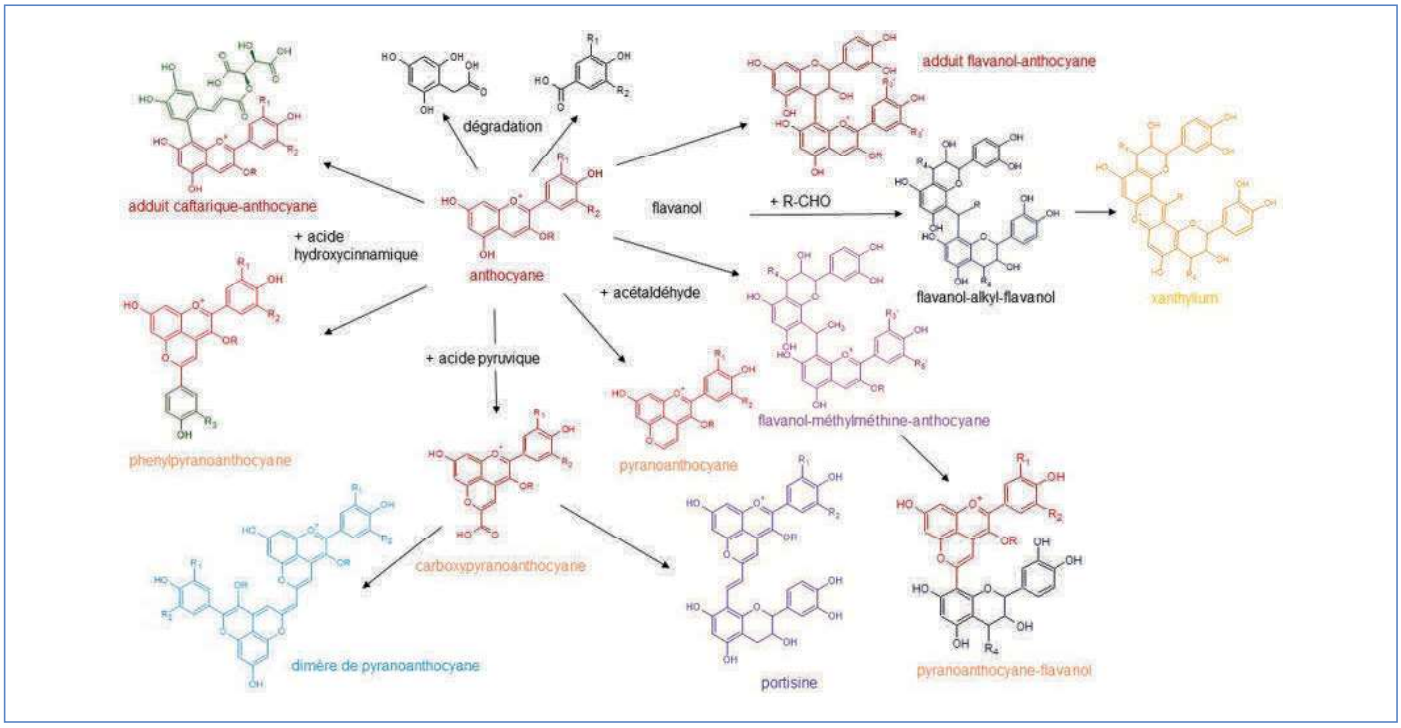


Figure 7 - Réactions des anthocyanes décrites dans les vins. Cette figure illustre aussi la formation des sels de xanthylium par condensation des flavanols avec les aldéhydes.

molécules sont résistantes à la décoloration par les sulfites comme aux réactions d'hydratation et se trouvent donc sous forme colorée dans les vins, à la différence de leurs précurseurs anthocyaniques majoritairement incolores. Les anthocyanes peuvent également réagir avec les flavanols pour former des adduits flavanol-anthocyane présentant les mêmes propriétés que les anthocyanes (décoloration par les sulfites et par la réaction d'hydratation).

Une autre réaction très importante dans les vins rouges est la condensation des flavonoïdes (anthocyanes et/ou flavanols) avec les aldéhydes (R-CHO), et notamment l'acétaldéhyde (CH_3-CHO) qui génère des structures oligomériques dans lesquelles les unités de flavonoïdes sont reliées par des ponts alkyl R-CH (e.g. méthylméthine, souvent improprement appelé éthyl, dans le cas de l'acétaldéhyde). Lorsqu'au moins une des unités est une anthocyane, ces structures sont de couleur violette et plus résistantes à la réaction d'hydratation que les anthocyanes, le chromophore étant protégé par un phénomène de copigmentation intramoléculaire. Cependant, les produits de condensation des flavonoïdes avec les aldéhydes sont instables et peuvent donner naissance, après rupture du pont méthylméthine, à des flavanol-pyranoanthocyanes ou, par une réaction de déshydratation et d'oxydation à des sels de xanthylium, de couleur orangée (*figure 7*).

Ces différents mécanismes et produits ont été mis en évidence en solution modèle ou dans les vins rouges, et notamment les vins de Porto, d'où d'autres produits plus complexes de couleur bleue, résultant des réactions de certaines pyranoanthocyanes, ont également été isolés [13]. Leur importance relative dépend des proportions des différents précurseurs impliqués (anthocyanes, flavanols, acides hydroxycinnamiques, métabolites de levures) et des conditions du milieu (pH, degré d'alcool, présence de catalyseurs métalliques ou apport d'oxygène notamment).

Ainsi, la diversité des substrats et des réactions décrites ci-dessus conduit à des milieux d'une très grande complexité, dans lesquels les produits connus ne représentent que la partie émergée d'un « iceberg polyphénolique ». Ce phénomène a été récemment illustré sur des systèmes modèles simples utilisant les réactions de condensation de la catéchine et de la malvidine 3-glucoside avec l'acétaldéhyde pour établir une preuve de concept. Ainsi, une stratégie basée sur une approche métabolomique sans a priori par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) a permis de mettre en évidence de grandes séries de molécules (80 formules brutes à partir d'un seul substrat phénolique, plus de 160 à partir de deux), incluant les produits de réaction attendus, mais aussi des composés jusqu'alors inconnus, issus de cascades de réactions aléatoires [6].

Composition phénolique des vins rosés

Les travaux sur la composition phénolique des vins rosés sont encore peu nombreux. Cependant, la comparaison de vins roug[illegible] et rosés [15] issus d'un même cépage, le G[illegible]e noir, [illegible]qu'ils présentent des compositions [illegible]é-rentes ([illegible] En effet, si les concentrations [illegible]posés phénoliqu[illegible] évidemment bien infér[illegible]ans les rosés, leurs p[illegible]s sont également f[illegible] impactées par le mode d[illegible]tion, avec u[illegible]ominance des flavanols et notam[illegible]s tanins [illegible]s rouges, et des acides hydroxycinnam[illegible]sés. De ce fait, les anthocyanes présentes [illegible]ache rosé réagissent préférentiellement avec les [illegible]droxycinnamiques pour former des phénylpyr[illegible]s (AH-pyranoA), de couleur saumon et [illegible]coloration par les sulfites.

Dans une étude [illegible]nte, une méth[illegible]lyse métabolomique cib[illegible]sant sur la spectr[illegible]de masse couplée à [illegible]atographie liquide a été d[illegible]ée pour déterm[illegible]oncentration de 125 composés [illegible]ques [16] [illegible]pliquée à la caractérisation de 268 [illegible]s com[illegible]aux [7]. La couleur de ces vins a égalem[illegible]té analysée par spectrophotométrie et leurs coordonnées

Classification Périodique

légende

numéro atomique	4
symbole (2)	Be
nom	Béryllium
masse atomique en g.mol^{-1} (1)	9,0

notes : (1) basé sur le ^{12}C
(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :
Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Tc = préparé par synthèse

période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium															

VI	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium
VII	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium

(H Prépa, Chimie PC SI)