

Polyphénols et Cidre

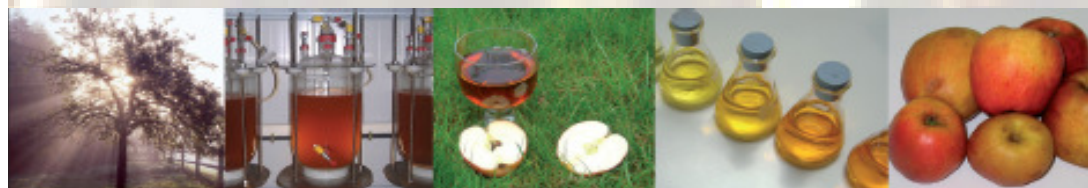
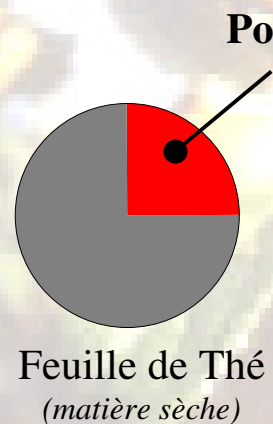
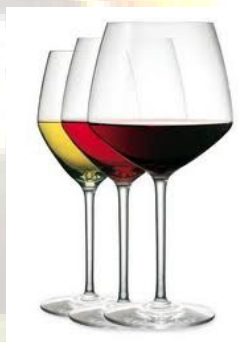
*Généralités,
(Structures, répartition, analyse, propriétés)*



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Les polyphénols, des constituants très répandus dans les végétaux et les aliments



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



- **Une grande diversité de composés**
 - plus de 8000 structures chimiques identifiées
- **Un rôle physiologique longtemps méconnu**
 - protection des végétaux contre les insectes et pathogènes
 - attraction des insectes pollinisateurs
- **De multiples applications**
 - le tannage des peaux : origine du terme « tannin »
 - les polymères adhésifs
 - cosmétiques, conservateurs, filtres solaires
 - qualités sensorielles des aliments et boissons



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Toute une Histoire

Cidre et Polyphénols

*“Qui veut avoir bon fïdre, le doit
faire de pommes douces ou
amères” Julien Le Paulmier, De
Vino et Pomaceo, 1589*

« S’il est nécessaire de se servir de fruits qui contiennent une proportion très élevée de sucre, il n’est pas moins utile de constater, au nombre de leurs éléments, la présence, en assez grande quantité, du *tannin* ou *principe astringent* », Boutteville et Hauchecorne, *Le Cidre*, 1875.

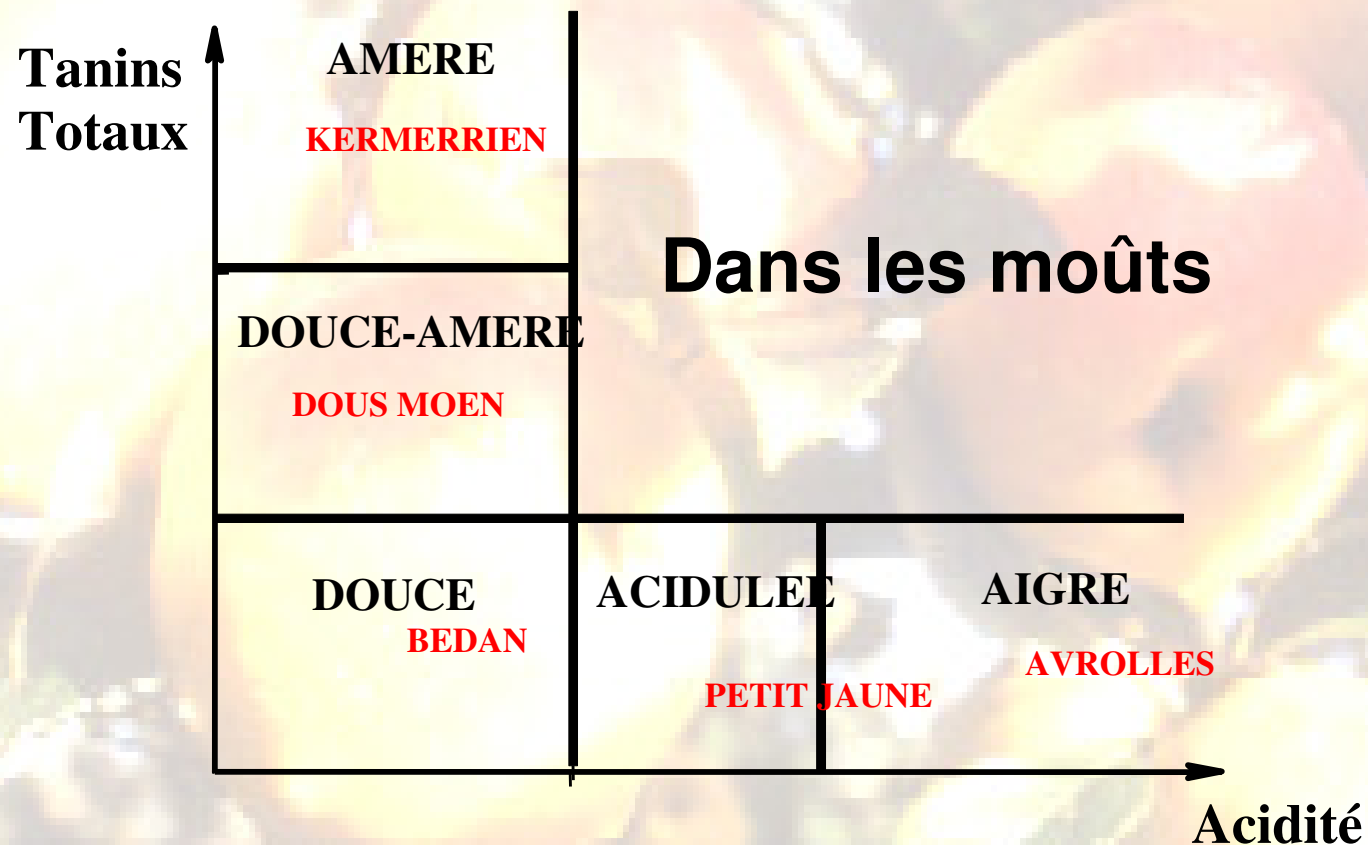
« En plus de leurs propriétés organoleptiques, les matières tannoïdes jouent un rôle important dans la fabrication et la conservation des cidres bretons et normands », Brugirard et Tavernier, *Annales de l’INRA*, 1952.



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



La classification des variétés à cidre



Tavernier et Jacquin, 1949
Barker and Burrough, 1953



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Terminologie

Polyphénols
Composés Phénoliques
Tannins Totaux
Tannins Vrais
Tannoïdes

?

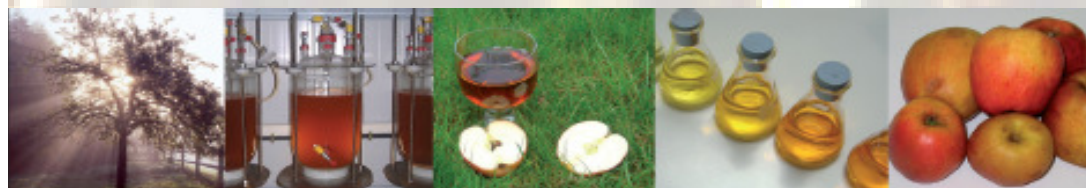
Polyphénols
=
Composés phénoliques

Souvent une confusion sur le terme « tannins »

Tannins (tannins vrais): propriété de s'associer aux protéines

↳ **Une catégorie particulière de polyphénols**

Tannoïdes : comprend aussi les produits de transformation

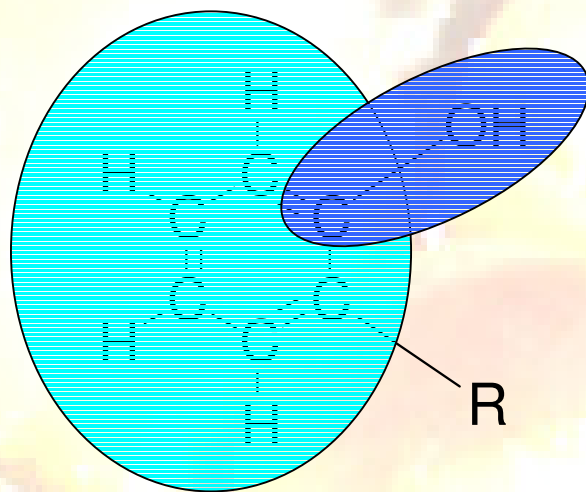


ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Un peu de CHIMIE

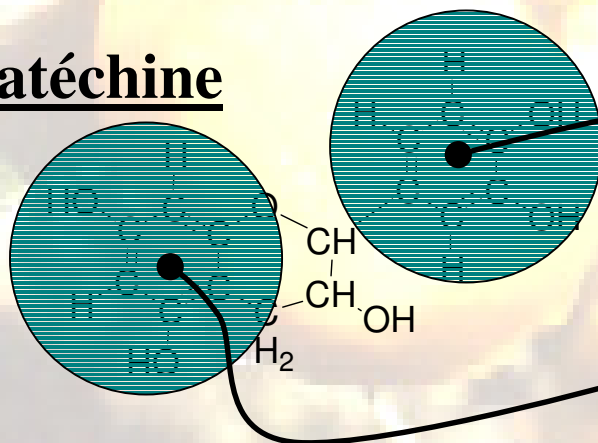
Groupe phénol



Structure de base
d'un composé phénolique

R : substituant...très variable (sucre, acide organique, ...)

Ex : Catéchine



POLYphénols

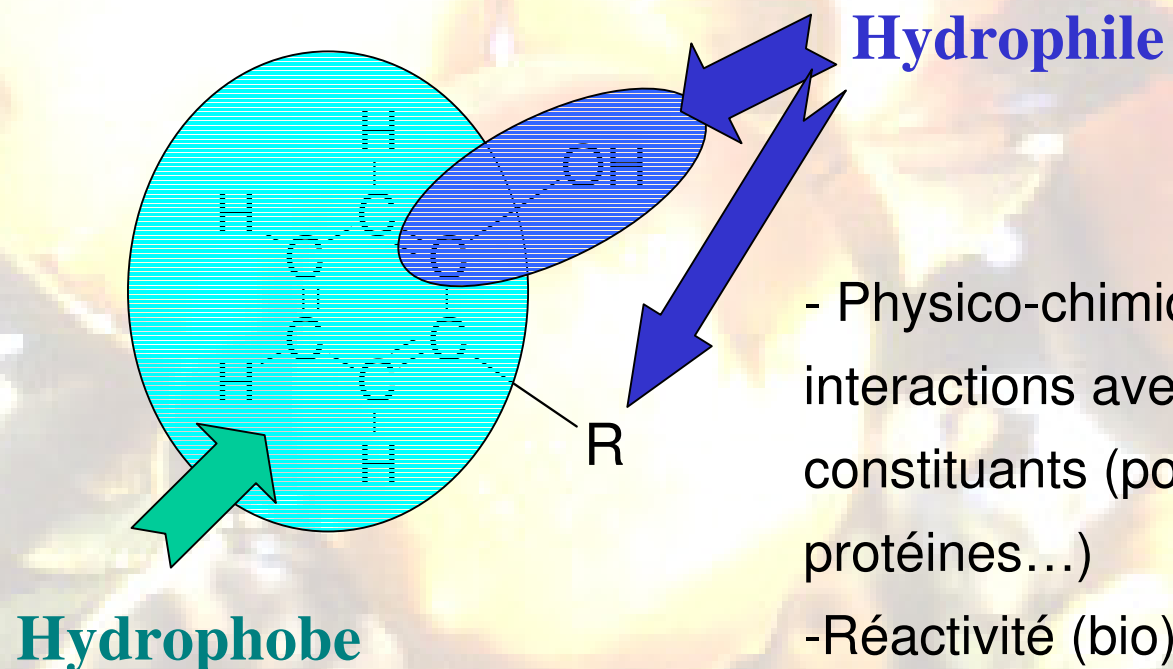


ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Un peu de CHIMIE

La **structure** est directement liée aux **propriétés**



- Physico-chimique : solubilité, interactions avec les autres constituants (polysaccharides, protéines...)
- Réactivité (bio)chimique (oxydabilité, phénols volatils,...)



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Les implications des polyphénols dans les cidres

- la couleur
- l'amertume
- l'astringence
- certains arômes (les phénols volatils)
- certains défauts : la casse oxydasique
- la conservation : problèmes de troubles
- l'inhibition d'enzymes (clarification?)
- la disponibilité de l'oxygène (influence sur la flore levurienne et bactérienne?)
- l'aspect nutritionnel (antioxydants)

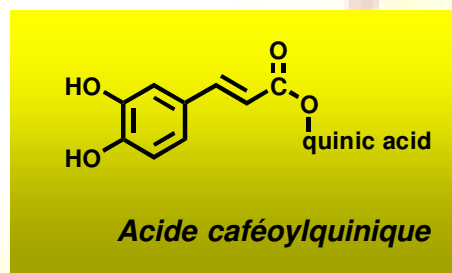


ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT

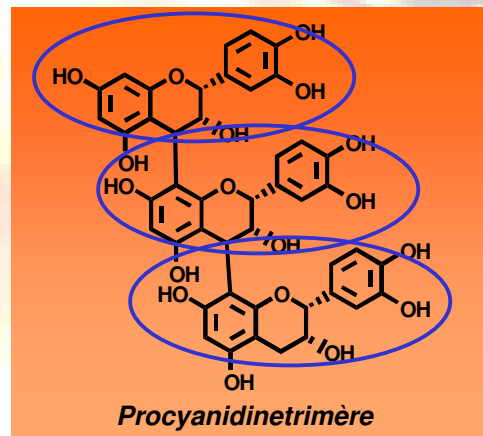


Les six catégories de polyphénols de la pomme

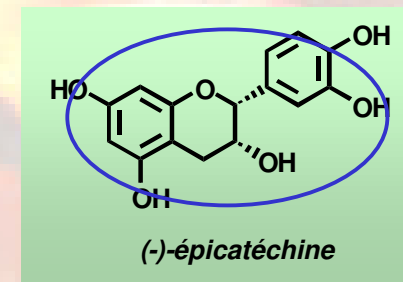
Acides phénoliques



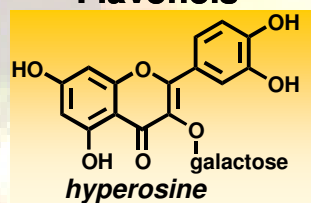
Tannins = Procyanidines



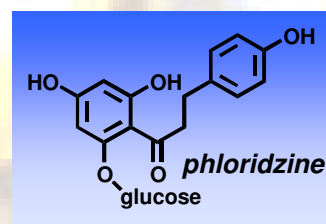
Catéchines



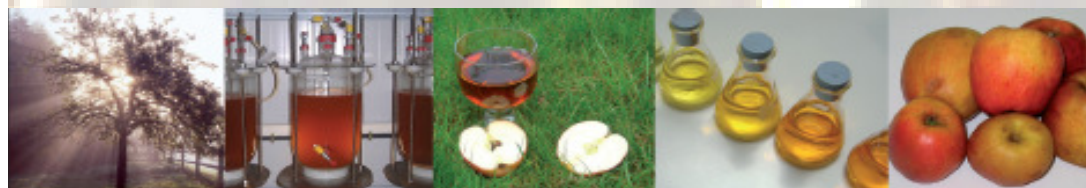
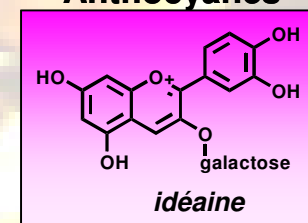
Flavonols



Dihydrochalcones



Anthocyanes

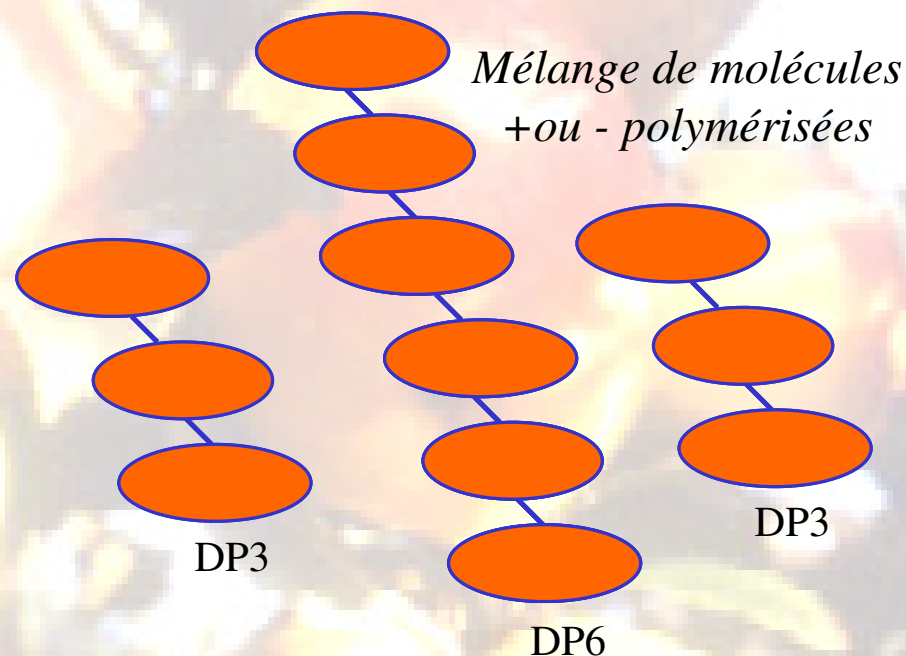
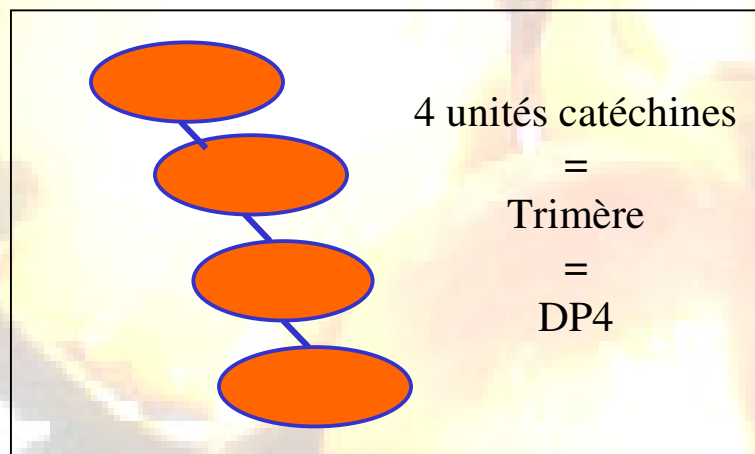


ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Procyanidines, Tannins : notion de degré de polymérisation (DP et DPmoyen)

Molécule isolée



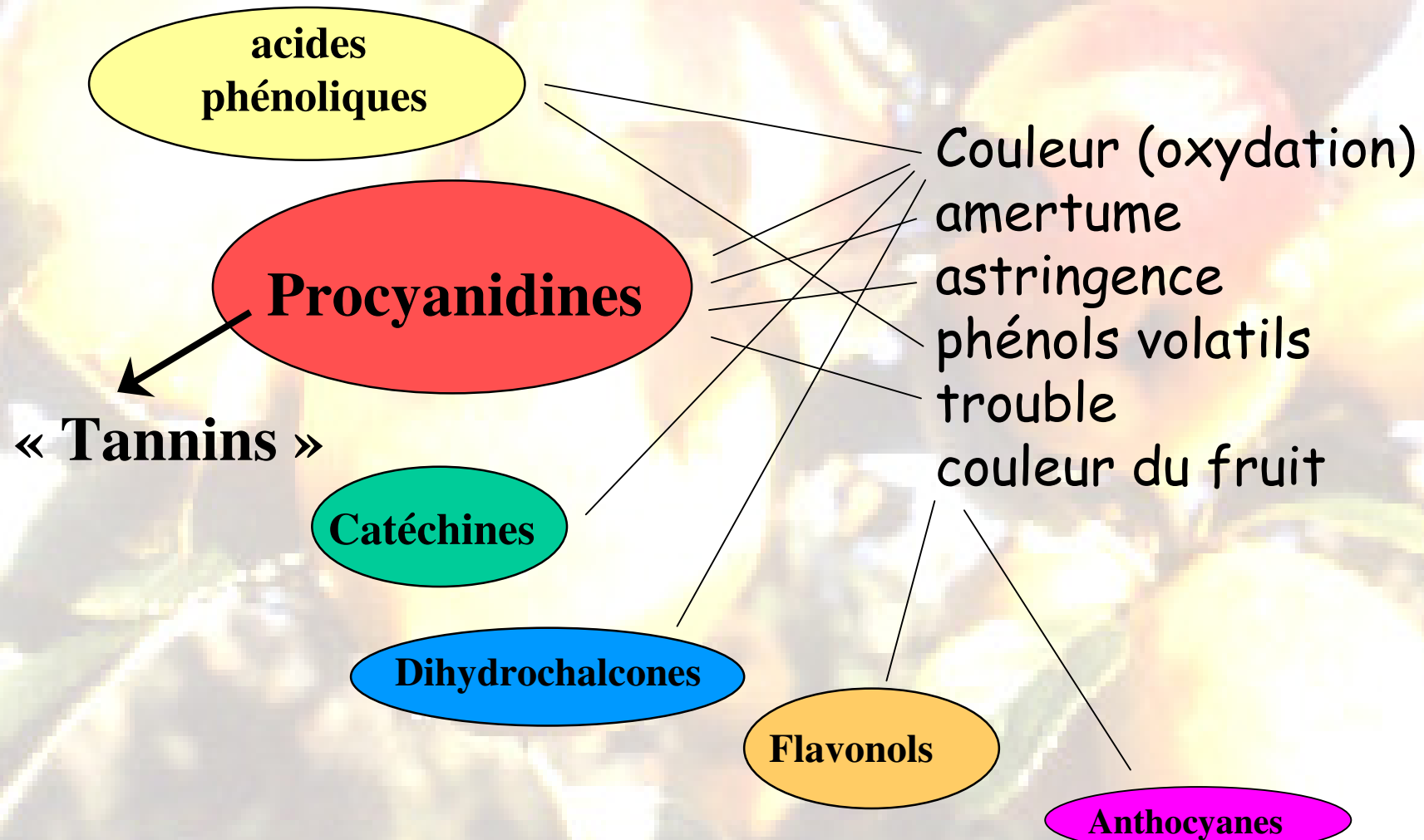
$$DP_{\text{moyen}} = \frac{n_i DP_i + n_j DP_j + \dots}{n_i + n_j + \dots} = \frac{(2 \times 3) + (1 \times 6)}{2+1} = 4$$



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Plusieurs catégories (6 classes) de polyphénols dans la pomme



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Notions d'analyse des polyphénols

- Dosage de Folin-ciocalteu, Polyphénol totaux (improprement nommé « dosage tannins totaux »).
- Avantages : pas cher, facile d'accès, relativement fiable par rapport à son objectif (le « moins mauvais » dosage polyphénols totaux)
- Inconvénients : -
 - ne fait pas de distinction entre les différentes catégories de polyphénols
 - ne se fait que sur un moût/jus
 - des interférences avec les composés non phénoliques.

→ l'interprétation est risquée, potentiellement erronée.



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Notions d'analyse des polyphénols

Dosage HPLC –UV : dosage individuel des molécules phénoliques

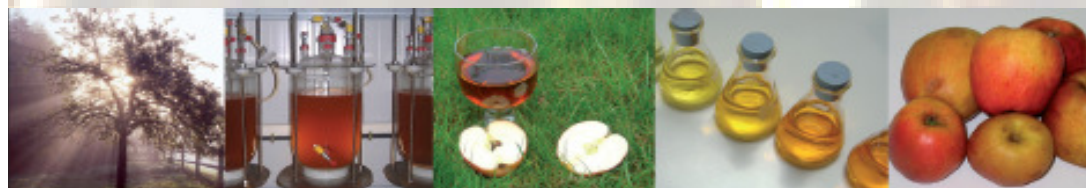
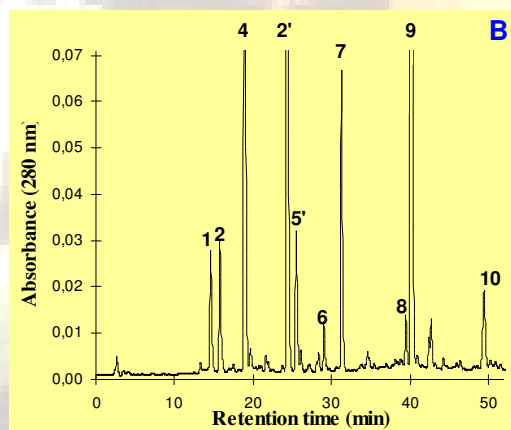
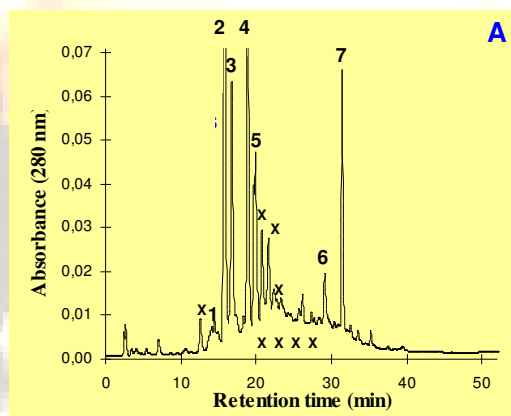
- Avantages : précis, applicable sur poudre de pomme*, différenciation des polyphénols.

- Inconvénients : -

- plus cher

- on ne dose pas tout (que les composés dont les standards sont disponibles)

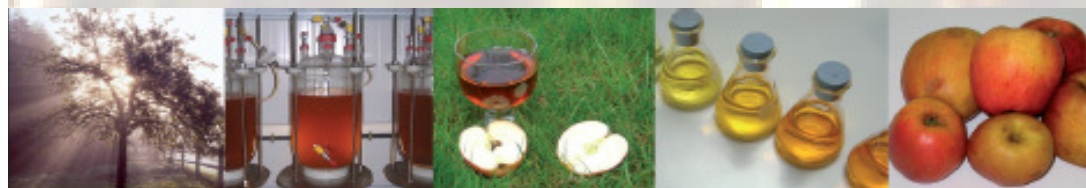
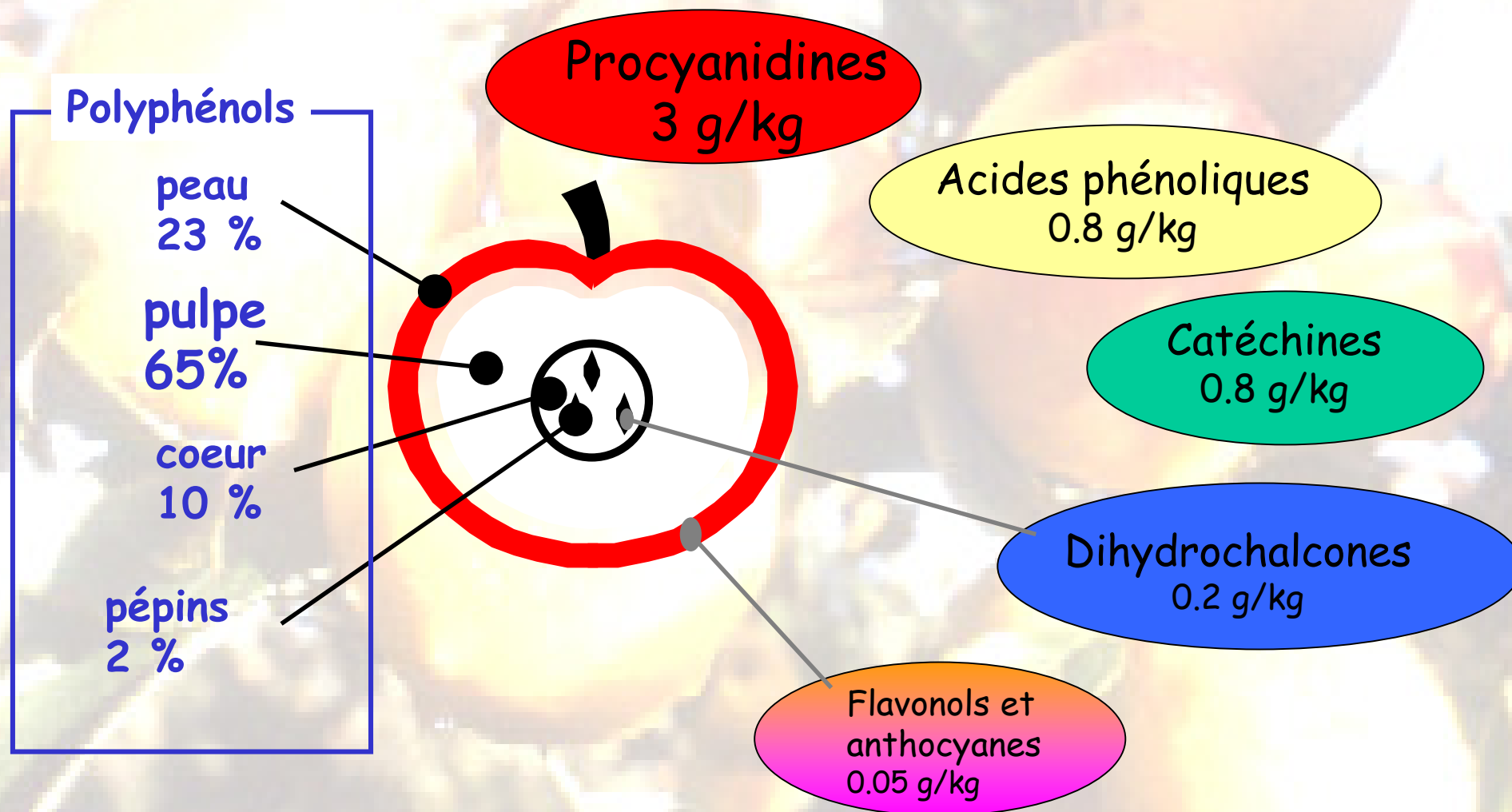
* Nécessite une préparation d'échantillon



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



La répartition des polyphénols dans le fruit (Kermerrien)



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT

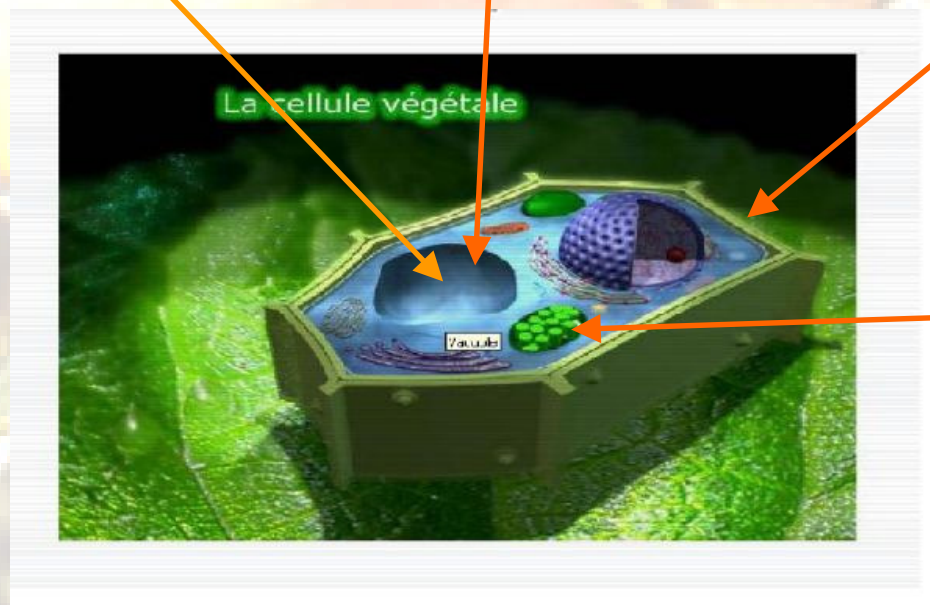


Les polyphénols au sein des cellules de parenchyme de pomme (pulpe)

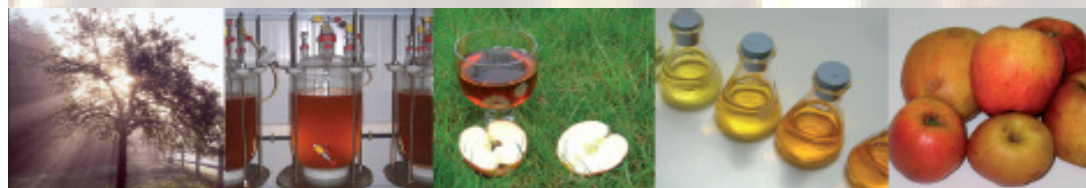
Polyphénols
(Vacuole)

Sucres et acides
organiques
(Vacuole)

Polysaccharides
(paroi)



Polyphénoloxydase
(plastes)



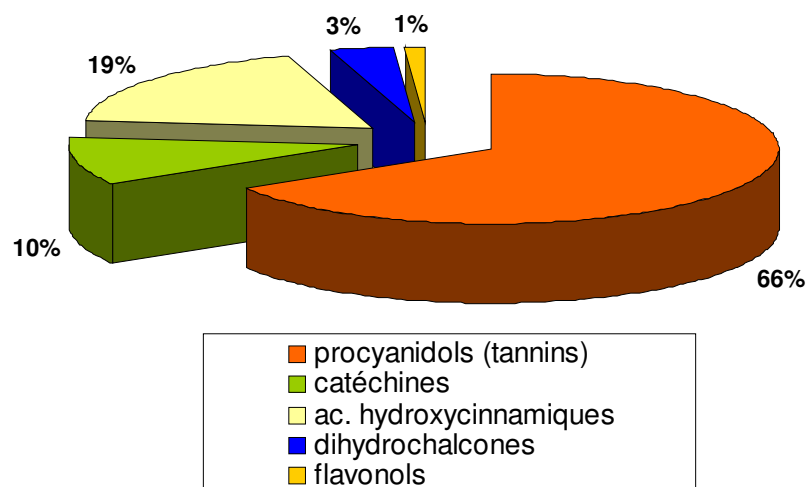
ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Les polyphénols dans une pomme à cidre « moyenne »

Compilation des résultats concernant
5 variétés, 3 années d'observation, 2
états de maturation

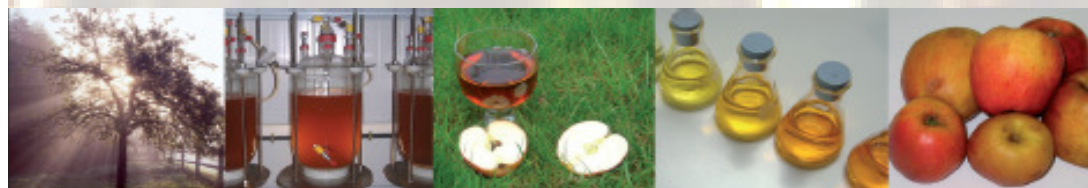
Répartition des polyphénols de la pomme



**Total polyphénols :
5 g/kg de pomme**

- **Les tannins (procyanidines)** sont majoritaires (2/3 des polyphénols).

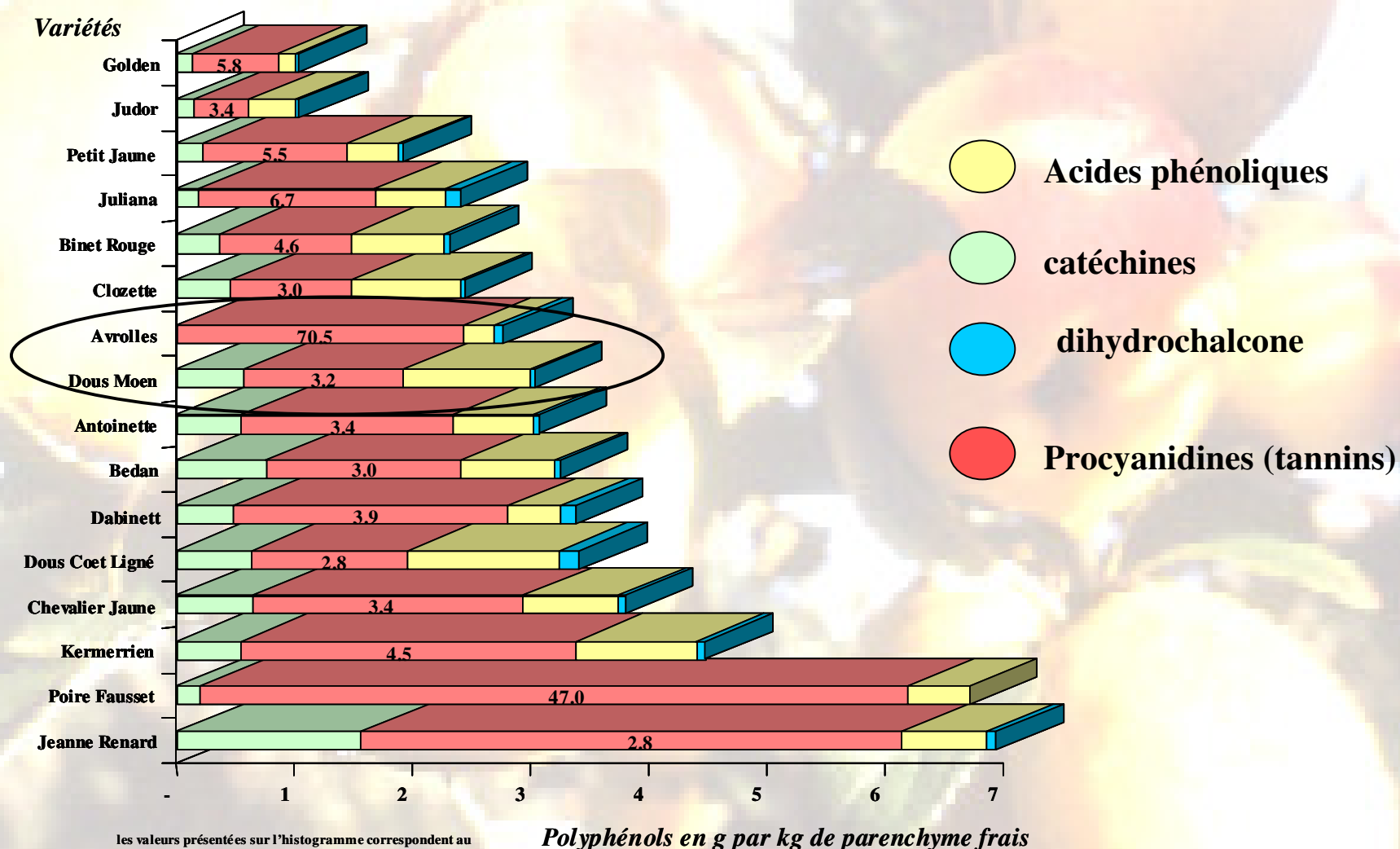
- Les ac. phénoliques : 20 %
- Les catéchines : 10 %
- Les autres (DHC et FO) : 5 %



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Polyphénols et diversité variétale



*
DP moyen des procyanidols de la variété considérée.

ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Propriétés des Polyphénols

- Oxydation
- Interactions avec protéines et polysaccharides



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Oxydation des Polyphénols

**Lavage
des fruits**



Les pommes

Râpage



La râpure

Le pressurage



Le moût



Le marc



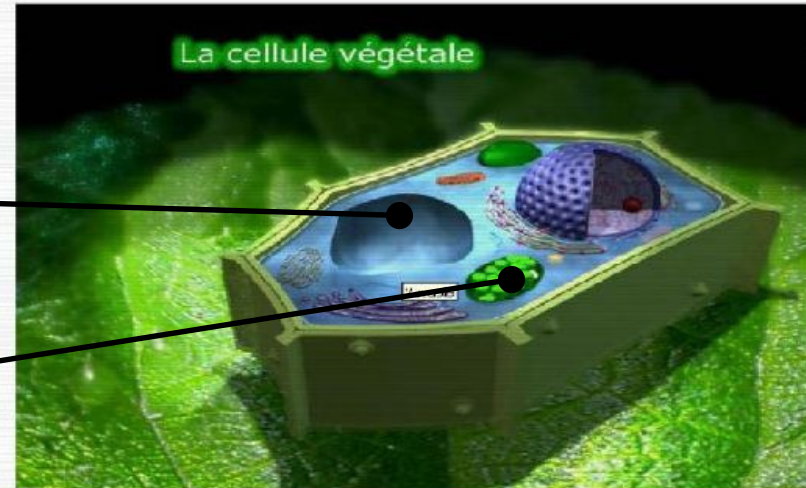
ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT

INRA

Oxydation des Polyphénols

3 acteurs

- les polyphénols
- les polyphénoloxydases
- l'oxygène (O₂)



NB : Les acteurs sont séparés dans le fruit intègre
La réaction commence lors de la destruction cellulaire
(broyage, pressurage)

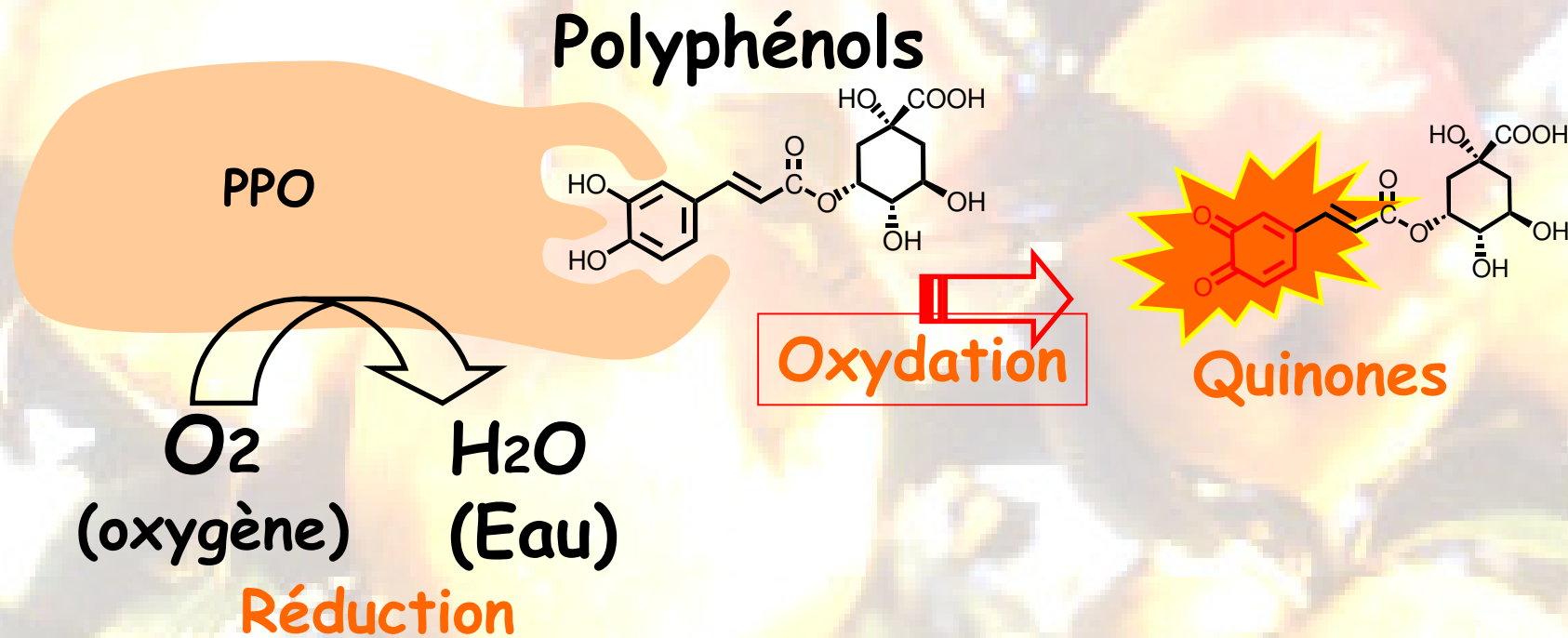


ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Oxydation des Polyphénols

Etape 1 : action enzymatique



Les Quinones sont colorées (Jaune)...mais instables



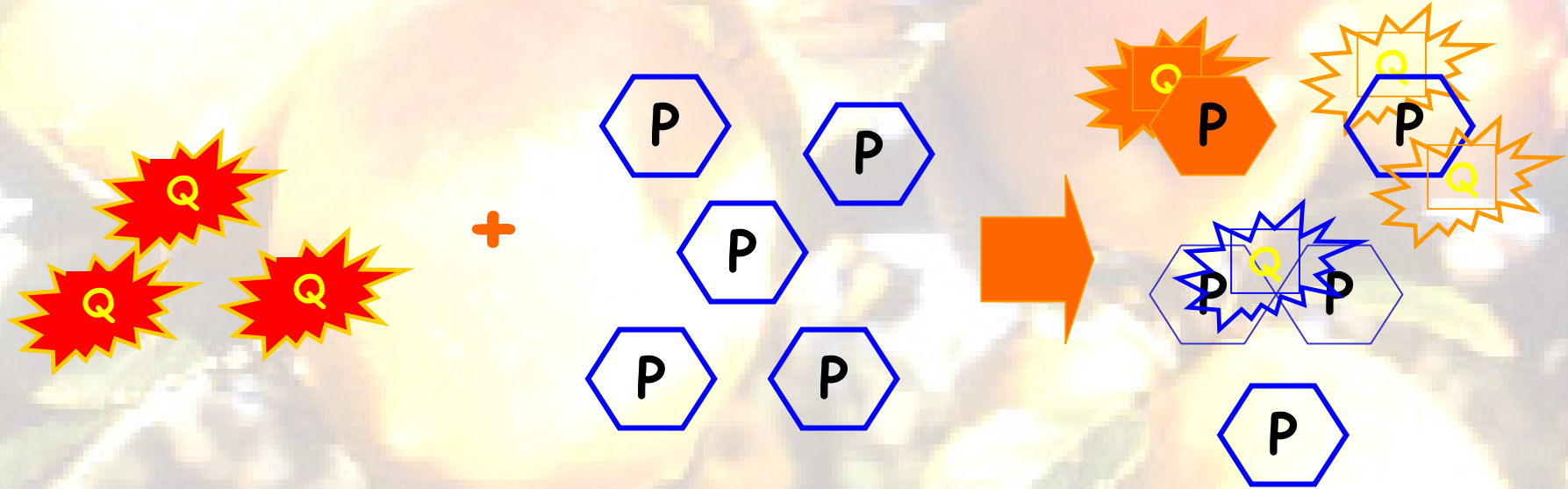
ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Oxydation des Polyphénols

Etape 2 : Chimique : réactivité des quinones

Les **quinones** réagissent avec les polyphénols qui n'ont pas été oxydés



.... les réactions sont multiples donnant de nombreux produits néoformés dont seulement certains sont colorés



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Oxydation des Polyphénols

Impact des produits néoformés

- Couleur
- Saveurs (amertumes, astringence)
- Stabilité colloïdale

Mieux connaître ces produits pour mieux appréhender leur importance dans les cidres

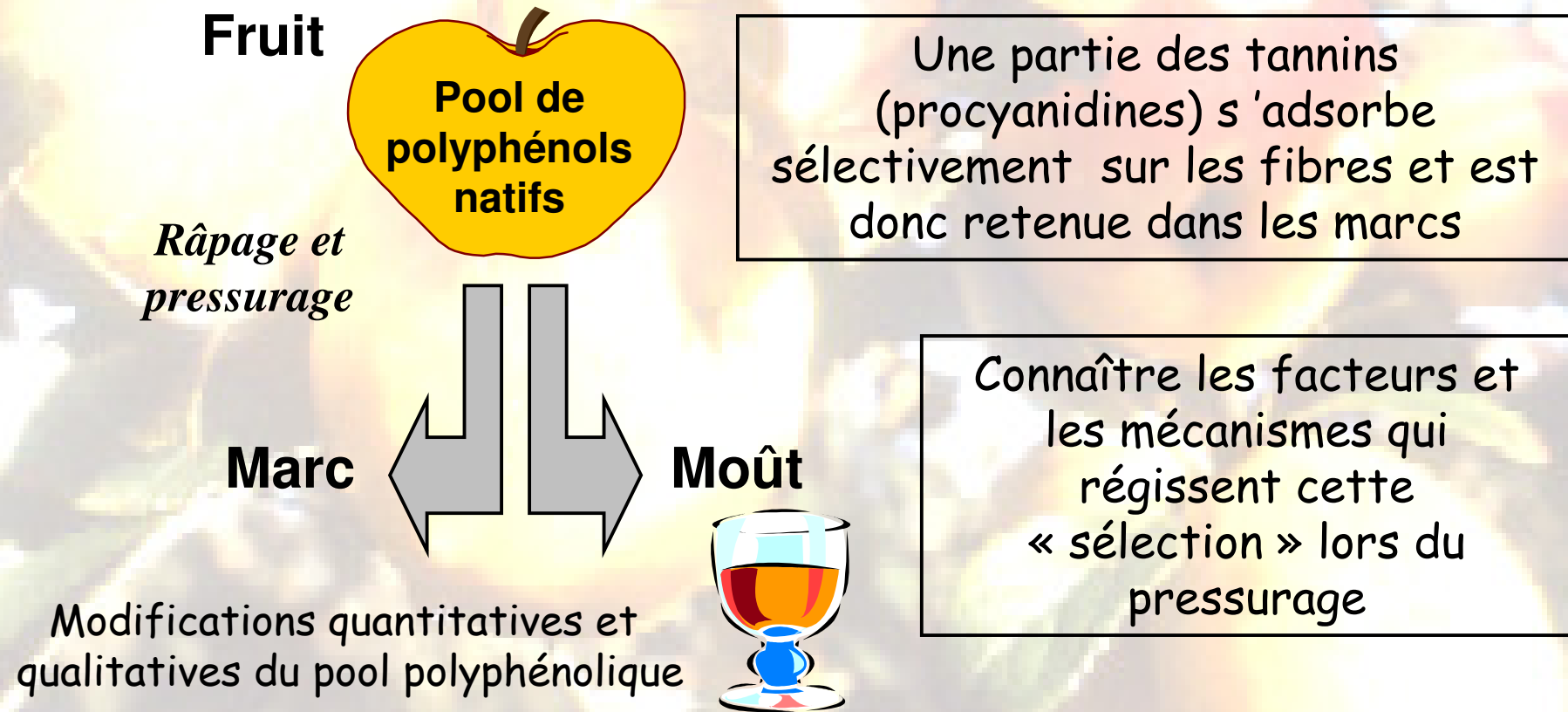


ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Interaction Polyphénols / Paroi végétale

Bien que tous sont fondamentalement solubles, les polyphénols sont « sélectionnés » lors de l'étape de pressurage



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Interactions Polyphénols / Protéines

- Impact organoleptique : amertume et astringence
- Stabilité colloïdale, troubles
- Collage

Quelles molécules ?

1. Polyphénols

- procyanidines (tannins)
- polyphénols néoformés (notamment par oxydation)

2. Protéines

- Gélatine (protéines non structurées)
- Protéines salivaires



Interactions Polyphénols / Protéines

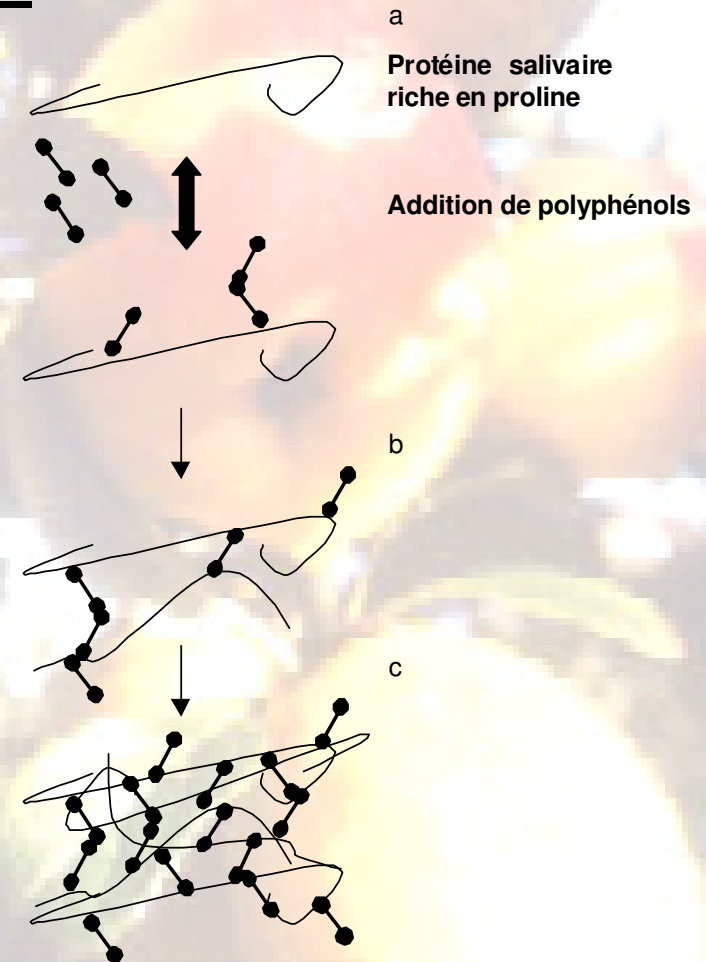
La complexation

Mécanisme de complexation et de précipitation

2 étapes :

- d'abord un complexe soluble
- puis agrégations pour former des complexes insolubles qui précipitent

*NB: la formation de
complexes insolubles est
favorisée par les pH
proches du pHi*



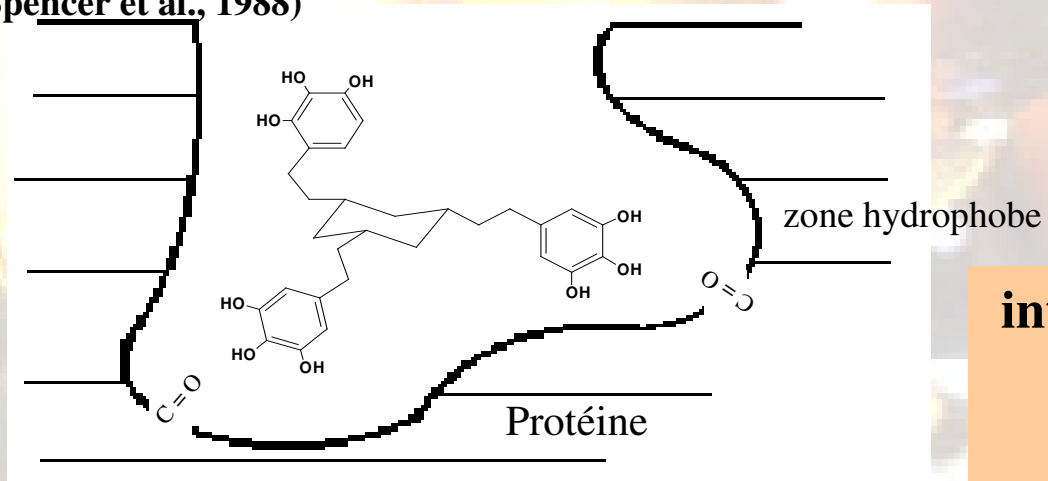
ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Interactions Polyphénols / Protéines

Le mécanisme d'association

Association polyphénols-protéine
(Spencer et al., 1988)



**interactions hydrophobes
et
liaisons
hydrogènes**

Les critères structuraux importants: le DP des polyphénols, la structure des protéines (proline....)



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT



Conclusion

1. Différentes classes de polyphénols
2. Grande variabilité dans la matière première
3. La technologie a un impact fort (oxydation, rétention sur les marcs...)
4. De nouvelles molécules phénoliques sont formées lors de la transformation
5. Tout cela a des conséquences marquées sur les caractéristiques organoleptiques (couleur, amertume, astringence, stabilité...)



ALIMENTATION
AGRICULTURE
ENVIRONNEMENT

