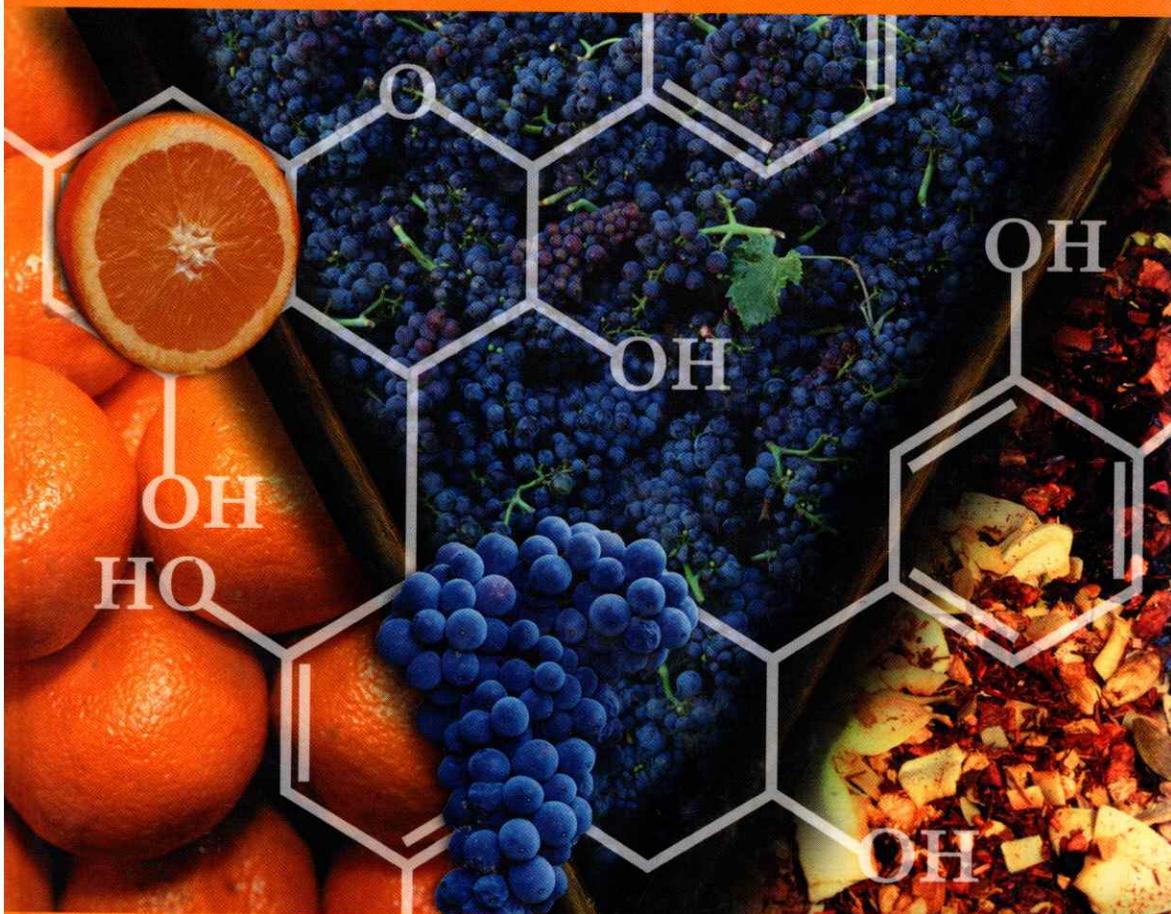




COLLECTION  
SCIENCES & TECHNIQUES  
AGROALIMENTAIRES

**Pascale Sarni-Manchado • Véronique Cheynier**  
*coordonnatrices*



# Les polyphénols en agroalimentaire

Editions  
**TEC**  
& **DOC**

*Lavoisier*

# Table des matières

## Chapitre 1

### **Composés phénoliques dans la plante – Structure, biosynthèse, répartition et rôles** (Jean-Jacques Macheix, Annie Fleuriet et Pascale Sarni-Manchado) \_\_\_\_\_ 1

1. Principales structures phénoliques .....	2
1.1. Formes les plus simples .....	3
1.1.1. Acides phénoliques .....	3
1.1.2. Ensemble des flavonoïdes .....	4
1.1.3. Autres exemples .....	8
1.2. Formes condensées .....	8
1.2.1. Tanins .....	8
1.2.2. Lignines .....	10
1.2.3. Formes liées à des macromolécules non phénoliques .....	11
2. Biosynthèse des composés phénoliques .....	12
2.1. Grandes lignes de la biosynthèse .....	12
2.2. Enzymes du métabolisme phénolique .....	14
2.3. Action des facteurs externes .....	17
2.4. Apports de la biologie moléculaire .....	18
3. Composés phénoliques dans la plante .....	19
3.1. Répartition cellulaire, tissulaire et dans les différents organes de la plante .....	20
3.2. Variations interspécifiques et intervariétales : importance des facteurs génétiques .....	22
3.3. Importance des facteurs physiologiques .....	23
3.4. Les composés phénoliques ont-ils un rôle dans la plante ? .....	24
3.4.1. Composés phénoliques et physiologie de la plante .....	24
3.4.2. Composés phénoliques et interactions de la plante avec son environnement .....	25
Conclusion .....	26
Références bibliographiques .....	27

## Chapitre 2

<b>Propriétés chimiques des polyphénols (Olivier Dangles)</b>	29
Introduction	29
1. Rappels sur les propriétés chimiques fondamentales des phénols	29
1.1. Nucléophilie	31
1.2. Propriétés réductrices	32
1.3. Polarisabilité	34
1.4. Liaisons hydrogène	36
1.5. Acidité	36
2. Polyphénols	36
2.1. Acidité	36
2.2. Propriétés redox : pouvoir antioxydant, oxydation	38
2.2.1. Propriétés antioxydantes	38
2.2.2. Oxydation	40
2.2.3. Autoxydation	42
2.3. Nucléophilie	43
2.4. Propriétés électrophiles des anthocyanes	44
2.5. Complexation métallique	45
2.6. Complexation moléculaire	46
2.6.1. Complexation polyphénol-protéine	46
2.6.2. Complexation polyphénol-polyphénol	48
Conclusion	49
Références bibliographiques	50

## Chapitre 3

<b>Structures phénoliques et arômes (Jean Crouzet)</b>	55
Introduction	55
1. Phénols volatils	57
1.1. Fruits et légumes	58
1.2. Épices et aromates	60
1.3. Vin et boissons alcoolisées	62
1.4. Produits fumés	65
1.5. Café, cacao, thé et malt	67
1.5.1. Café	67
1.5.2. Cacao	68
1.5.3. Thé	68
1.5.4. Malt	69
2. Précurseurs de phénols volatils	69
2.1. Glycoconjugués	69
2.1.1. Copule glucidique	70
2.1.2. Partie aglycone et glycosides	71
2.1.3. Structure des glycosides	74
2.1.4. Hydrolyse des glycosides	77
2.2. Dérivés cinnamoyls	78
Conclusion	79
Références bibliographiques	80

## Chapitre 4

**Structures phénoliques et goût** (*Véronique Cheynier et Pascale Sarni-Manchado*)

Introduction .....	89
1. Contribution des polyphénols au goût – Bases moléculaires et physiologiques.....	91
1.1. Saveurs élémentaires .....	92
1.1.1. Acidité et saveur sucrée .....	92
1.1.2. Amertume.....	93
1.2. Astringence .....	95
1.2.1. Protéines et glycoprotéines salivaires .....	95
1.2.2. Tanins.....	97
1.2.3. Mécanismes des interactions .....	100
2. Caractérisation gustative des composés phénoliques .....	103
2.1. Méthodes d'évaluation du goût .....	104
2.2. Caractéristiques gustatives des polyphénols .....	106
2.2.1. Composés phénoliques simples .....	106
2.2.2. Tanins.....	111
2.3. Influence du milieu .....	112
2.3.1. Effet de l'alcool .....	113
2.3.2. Influence de l'acidité .....	113
2.3.3. Sucres et viscosité .....	114
2.3.4. Phénomènes d'interaction .....	115
2.4. Variabilité individuelle dans la perception des goûts .....	116
2.4.1. Paramètres physiologiques.....	116
2.4.2. Rôle des facteurs psychosociologiques .....	116
3. Applications en agroalimentaire .....	117
3.1. Contrôle de l'amertume.....	118
3.1.1. Olive.....	118
3.1.2. Agrumes .....	119
3.2. Évolution et contrôle de l'astringence.....	121
3.2.1. Fruits .....	121
3.2.2. Boissons .....	122
Conclusion .....	124
Références bibliographiques .....	124

## Chapitre 5

**Brunissement enzymatique – Importance des polyphénols, des polyphénoloxydases et des peroxydases** (*Laurence Marquès, Annie Fleuriet et Jean-Jacques Macheix*)

Introduction .....	135
1. Principaux paramètres du brunissement enzymatique .....	136
2. Conditions d'apparition des brunissements enzymatiques .....	137
3. Évaluation du brunissement .....	138
3.1. Méthode tritestimulaire .....	139
3.2. Méthodes utilisant les spectres de réflexion et de transmission .....	140
3.3. Évaluation des potentialités de brunissement .....	140

3.4. Solutions modèles .....	142
4. Enzymes d'oxydation – Polyphénoloxydases et peroxydases .....	142
4.1. Caractéristiques structurales et génétiques .....	144
4.1.1. PPO .....	144
4.1.2. POD .....	145
4.2. Expression et localisation .....	146
4.2.1. PPO .....	146
4.2.2. POD .....	147
4.3. Propriétés biochimiques .....	147
4.3.1. PPO .....	147
4.3.2. POD .....	148
4.4. Extraction, purification et mesures d'activité .....	148
4.5. Rôles physiologiques.....	151
4.6. Importance relative des PPO et des POD dans le brunissement .....	152
5. Substrats et pigments bruns formés.....	153
5.1. Importance de l'oxygène et des peroxydes .....	153
5.2. Substrats phénoliques des PPO et POD et formation des quinones .....	154
5.3. Évolution des quinones vers les pigments caractéristiques du brunissement – Importance des réactions couplées .....	158
6. Variations de l'intensité du brunissement .....	161
6.1. Comparaisons intervariétales.....	161
6.2. Variations en fonction des stades physiologiques .....	163
6.3. Variations post-récolte.....	164
Conclusion .....	165
Références bibliographiques .....	166

### Chapitre 6

#### **Brunissement enzymatique – Prévention** (*Jacques Nicolas et Catherine Billaud*) .....

Introduction .....	173
1. Méthodes agissant sur l'enzyme .....	174
1.1. Dénaturation par voies physicochimiques.....	174
1.1.1. Effets du pH .....	174
1.1.2. Effets des traitements thermiques .....	175
1.1.3. Effets des traitements hautes pressions .....	177
1.1.4. Effets des radiations ionisantes .....	178
1.1.5. Effets des champs électriques pulsés .....	179
1.2. Inhibition par voie chimique .....	179
1.2.1. Inhibiteurs interagissant avec le cuivre .....	179
1.2.2. Inhibiteurs interagissant avec le site de fixation des phénols.....	180
2. Méthodes agissant sur les substrats.....	184
2.1. Élimination de l'oxygène.....	184
2.2. Élimination des composés phénoliques.....	185
2.2.1. Élimination par complexation sans modification de structure.....	185
2.2.2. Élimination avec modification de structure .....	186
3. Méthodes agissant sur les produits .....	187
3.1. Acide ascorbique et dérivés.....	187

3.2. Composés thiols.....	189
3.3. Sulfites et dérivés.....	190
4 Divers.....	190
Conclusion.....	192
Références bibliographiques.....	196

### Chapitre 7

<b>Composés phénoliques des boissons fermentées</b> ( <i>Véronique Cheynier, Sylvain Guyot et Hélène Fulcrand</i> ).....	211
<b>Introduction</b> .....	211
<b>1. Matière première et technologie des boissons fermentées</b> .....	212
1.1. Vin.....	212
1.1.1. Composition phénolique du raisin.....	212
1.1.2. Obtention des moûts et fermentation.....	215
1.2. Cidre.....	216
1.2.1. Différentes catégories de pommes à cidre.....	216
1.2.2. Principales classes de composés phénoliques de la pomme à cidre.....	217
1.2.3. Obtention des moûts.....	219
1.3. Bière.....	220
1.3.1. Composés phénoliques de l'orge et du houblon.....	220
1.3.2. Devenir des polyphénols en brasserie.....	221
1.4. Thé.....	222
1.4.1. Composition phénolique de la feuille de thé.....	222
1.4.2. Composition phénolique du thé manufacturé.....	223
<b>2. Mécanismes enzymatiques de transformation des polyphénols</b> .....	224
2.1. Oxydation enzymatique.....	224
2.1.1. Catécholoxydases et formation des quinones.....	224
2.1.2. Autres enzymes d'oxydation des polyphénols.....	225
2.1.3. Devenir des quinones.....	226
2.1.4. Cas du moût de raisin.....	227
2.1.5. Cas du cidre.....	229
2.1.6. Cas du thé.....	231
2.1.7. Cas de la bière.....	232
2.2. Autres activités enzymatiques.....	233
<b>3. Évolution postfermentaire dans les vins</b> .....	234
3.1. Réactivité chimique des polyphénols.....	234
3.2. Réactions des anthocyanes et des flavanols.....	235
3.3. Autres réactions des anthocyanes.....	241
3.4. Réactions d'oxydation non enzymatique dans les vins.....	242
3.5. Impact des conditions de vinification sur la composition phénolique et la qualité des vins.....	243
<b>4. Impact des interactions et phénomènes colloïdaux sur la qualité des boissons</b> .....	245
4.1. Généralités.....	245
4.2. Propriétés colorantes et copigmentation.....	245
4.3. Instabilité colloïdale.....	246
4.4. Techniques de stabilisation.....	249
4.4.1. Traitement enzymatique.....	249

4.4.2. Collage .....	249
4.4.3. Colloïdes protecteurs .....	251
4.5. Inhibition des activités enzymatiques pectolytiques .....	251
Conclusion .....	252
Références bibliographiques .....	252

### Chapitre 8

#### Antioxydants phénoliques – Structure, propriétés et sources végétales

(Claudette Berset) .....	265
Introduction .....	265
1. Mécanisme général d'action des antioxydants phénoliques .....	266
2. Caractéristiques structurales des antioxydants phénoliques .....	269
2.1. Mono-, di- et tri- phénols .....	269
2.1.1. Monophénols .....	269
2.1.2. Di- et triphénols .....	270
2.2. Tocophérols .....	272
2.3. Acides phénoliques .....	274
2.4. Diterpènes .....	276
2.5. Flavonoïdes .....	277
2.5.1. Flavonols .....	279
2.5.2. Flavanones .....	280
2.5.3. Isoflavones .....	280
2.5.4. Flavones .....	281
2.5.5. Chalcones .....	281
2.5.6. Flavanes 3-ols et tanins condensés .....	281
2.5.7. Anthocyanes .....	282
2.6. Stilbènes .....	282
3. Sources végétales d'antioxydants phénoliques .....	282
3.1. Extraits d'herbes aromatiques .....	283
3.2. Extraits de thé .....	285
3.3. Produits de la vigne .....	285
3.4. Écorces et pépins d'agrumes .....	286
3.5. Huiles et sous-produits de l'huilerie .....	287
3.6. Divers .....	288
Conclusion .....	289
Références bibliographiques .....	290

### Chapitre 9

#### Pigments phénoliques – Structures, stabilité, marché des colorants naturels et effets sur la santé (Céline Malien-Aubert et Marie Josèphe Amiot-Carlin)

.....	295
Introduction .....	295
1. Sources et biosynthèse .....	296
1.1. Curcumine .....	296
1.2. Bétalaïnes – Bétacyanines et bétaxanthines .....	297
1.3. Anthocyanes .....	299

2	Structure	300
2.1	Bétacyanines	300
2.2	Anthocyanes	301
3	Stabilité et instabilité des pigments phénoliques	305
3.1	Facteurs physicochimiques	305
3.1.1	pH	305
3.1.2	Température	307
3.1.3	Lumière	309
3.1.4	Oxygène	310
3.1.5	Complexation des pigments phénoliques – Cas des anthocyanes	310
3.2	Autres facteurs	313
3.2.1	Enzymes	313
3.2.2	SO <sub>2</sub>	314
3.2.3	Acide ascorbique	314
3.2.4	Métaux	315
3.2.5	Autres composés	315
4	Marché des colorants riches en pigments phénoliques	316
5	Procédés technologiques d'extraction et de purification des pigments phénoliques	318
6	Méthodes d'analyse des pigments phénoliques	320
6.1	Identification de la nature du pigment extrait du végétal	321
6.2	Caractérisation et mesure des pigments phénoliques par spectrophotométrie UV-visible	321
6.2.1	Identification des propriétés structurales des anthocyanes à partir des données spectrales	322
6.2.2	Dosage et identification des anthocyanes	323
6.2.3	Analyse de la couleur	327
7	Pigments phénoliques et rôle sur la santé humaine	330
8	Législation des colorants naturels	332
	Références bibliographiques	333

### Chapitre 10

	<b>Aspects législatifs (Tibogo Sanogo et Béatrice de Reynal)</b>	341
	Introduction	341
1	Contexte général	342
2	Schéma général de validation d'un extrait polyphénolique	343
2.1	Mon produit polyphénolique est-il un aliment ou un médicament ?	343
2.2	Mon produit polyphénolique est-il un aliment traditionnel ou un <i>novel food</i> ?	344
2.3	Mon produit est-il un ingrédient alimentaire à but nutritionnel ou un additif ?	345
2.3.1	Les polyphénols comme colorants alimentaires (additifs)	346
2.3.2	Les polyphénols comme antioxydants, conservateurs (additifs)	347
2.3.3	Les polyphénols comme antioxydants à vocation nutrificationnelle	348
3	Aspects législatifs des polyphénols à vocation nutritionnelle	349
3.1	Notion d'aliment santé	349
3.2	Statut juridique de l'aliment santé	350
3.3	Les différentes allégations et leur règle de présentation	351
3.3.1	Allégation nutritionnelle ou « nutritionnelle quantitative »	351
3.3.2	Allégation fonctionnelle ou « nutrificationnelle »	351

3.3.3. Allégation santé .....	352
3.4. Pouvoir antioxydant – Allégation fonctionnelle pour les polyphénols .....	353
4. Hypothèses d'évolution de la réglementation dans le cadre en cours d'élaboration à Bruxelles .....	354
5. Bref aperçu de la législation sur les aliments santé en dehors de l'Union européenne .....	356
5.1. Situation japonaise .....	356
5.2. Situation américaine .....	357
5.2.1. Allégations basées sur l'apport nutritionnel .....	357
5.2.2. Allégations établissant un lien avec la santé .....	358
5.2.3. Allégations établissant un lien structure/fonction .....	358
Conclusion .....	358
Références bibliographiques .....	359

### Chapitre 11

<b>Consommation et biodisponibilité des polyphénols</b> ( <i>Claudine Manach, Augustin Scalbert, Christian Rémésy et Christine Morand</i> ) .....	361
Introduction .....	361
1. Distribution des polyphénols dans les aliments .....	361
2. Consommation journalière de polyphénols .....	363
3. Biodisponibilité des polyphénols .....	364
3.1. Absorption intestinale et métabolisme .....	365
3.2. Rôle de la microflore colique .....	368
3.3. Conjugaison et nature des métabolites .....	369
3.4. Transport dans le plasma et passage dans les membranes .....	371
3.5. Concentrations plasmatiques .....	373
3.6. Biodisponibilité tissulaire .....	374
3.7. Élimination .....	375
3.8. Effets biologiques des métabolites de polyphénols .....	376
Conclusion .....	379
Références bibliographiques .....	380

**A**nthocyanes, tanins, acides hydroxybenzoïques et hydroxycinnamiques, vanilline, thymol, tocophérols, tocotriénols, quinones... : la famille des polyphénols compte plusieurs milliers de molécules, dont les propriétés intéressent vivement les industries agroalimentaires et vitivinicoles :

- responsables du brunissement, impliqués dans les sensations d'astringence et dans l'amertume, mais également molécules aromatiques et colorées, les polyphénols exercent un effet majeur sur les caractères organoleptiques des produits ;
- par leurs propriétés antiseptiques, antibactériennes, antifongiques..., les polyphénols peuvent avoir une incidence sur la conservation des produits, en particulier cosmétiques, alimentaires ou pharmaceutiques dont l'état de conservation doit être le plus parfait possible tout au long de leur cycle de vie ;
- les propriétés antioxydantes ou anti-inflammatoires des polyphénols participeraient à la prévention de diverses pathologies impliquant le stress oxydant et le vieillissement cellulaire, les maladies cardiovasculaires ou dégénératives, l'ostéoporose...

Face aux innombrables propriétés – démontrées ou alléguées – de ces molécules, une synthèse des connaissances biochimiques, technologiques et réglementaires s'avérait donc indispensable. S'appuyant sur plus de 1 700 références bibliographiques et couvrant la totalité du champ, de leur biosynthèse à leur assimilation, *Les polyphénols en agroalimentaire* s'adresse aux ingénieurs, techniciens et chercheurs d'un très vaste ensemble de domaines ayant en commun la transformation ou l'utilisation de produits ou d'extraits végétaux : œnologie ; boissons fermentées ; jus de fruits et de légumes ; 4<sup>e</sup> gamme ; plats cuisinés ; colorants alimentaires ; épices, aromates et condiments ; compléments alimentaires ; corps gras... Cet ouvrage constitue également une précieuse mine d'informations pour les professionnels de la cosmétologie et de la pharmacie.

**Pascale Sarni-Manchado** et **Véronique Cheynier** sont respectivement chargée de recherche et directeur de recherche au sein de l'unité mixte de recherche « Sciences pour l'œnologie » commune à l'INRA, à l'École nationale supérieure agronomique de Montpellier (AgroM) et à l'Université Montpellier I. Elles sont par ailleurs membres du Groupe Polyphénols, association scientifique internationale visant à promouvoir l'étude des polyphénols, tant sur le plan fondamental que sur le plan des applications pratiques.

2-7430-0805-9



9 782743 008055