



HAL
open science

Le devenir des polyphénols et caroténoïdes dans les fruits et légumes traités thermiquement

Catherine M.G.C. Renard, Catherine Caris-Veyrat, Claire Dufour, Carine Le Bourvellec-Samour

► **To cite this version:**

Catherine M.G.C. Renard, Catherine Caris-Veyrat, Claire Dufour, Carine Le Bourvellec-Samour. Le devenir des polyphénols et caroténoïdes dans les fruits et légumes traités thermiquement. *Innovations Agronomiques*, 2014, 42, pp.125-137. hal-02629481

HAL Id: hal-02629481

<https://hal.inrae.fr/hal-02629481>

Submitted on 27 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Le devenir des polyphénols et caroténoïdes dans les fruits et légumes traités thermiquement

Renard C.M.G.C.¹, Caris-Veyrat C.¹, Dufour C.¹, Le Bourvellec C.¹

¹ UMR408 Sécurité et Qualité des Produits d'Origine Végétale, INRA, Avignon Université, F-84000 Avignon

Correspondance : catherine.renard@avignon.inra.fr

Résumé

Polyphénols et caroténoïdes font partie des phytomicronutriments les plus ubiquitaires dans les fruits et légumes, et pour lesquels il existe des effets biologiques avérés. Ils sont de plus directement impliqués dans les qualités organoleptiques des fruits et légumes, notamment en ce qui concerne leur couleur, et pour les polyphénols la présence d'amertume et d'astringence. De plus en plus, les fruits et légumes sont consommés après transformation, ce qui conduit à s'interroger sur le devenir de ces phytomicronutriments au cours des procédés, et notamment des procédés thermiques. Les résultats obtenus ces dernières années tant pour les polyphénols que les caroténoïdes montrent une bonne stabilité de ces molécules dans la matrice végétale lors des traitements thermiques couramment appliqués en agro-alimentaire. En effet, les cinétiques de dégradation observées sont lentes en comparaison avec les durées des étapes unitaires des procédés agro-alimentaires appliqués. Les étapes unitaires les plus délétères sont les étapes impliquant une séparation physique (raffinage, épiluchage), en lien avec les concentrations plus élevées en phytomicronutriments dans l'épiderme.

Mots-clés : phytomicronutriment, stabilité, oxydation, interaction, matrice alimentaire

Abstract: Fate of polyphenols and carotenoids in heat-treated fruit and vegetables

Polyphenols and carotenoids are among the most ubiquitous secondary metabolites in fruit and vegetables, and have well established biological effects. In addition, they can be directly involved in the sensory characteristics of fruit and vegetables, notably their colour, and for polyphenols bitterness and astringency. More and more, fruit and vegetables are consumed after processing, which requires investigations on their fate during processing and notably after heat treatments. Our recent results indicate a good stability of these molecules inside the plant matrix during heat treatments commonly applied in the food industry. Indeed, the observed degradation kinetics are slow in comparison with the duration of common processes used for these products in the food industry. The more detrimental steps are actually those that involve physical actions to separate peels from flesh (screening, peeling), because of higher concentrations of secondary metabolites in the epidermis.

Keywords: phytomicronutrient, stability, oxidation, interaction, food matrix

Introduction

Les polyphénols et caroténoïdes sont des phytomicronutriments très courants dans les fruits et légumes. La consommation de polyphénols a été estimée à environ 1 g/j par Scalbert et Williamson (2000). Les fruits (hors jus) et légumes apporteraient environ 300 mg/j de polyphénols monomères dans une alimentation française classique (données SU.VI.MAX) (Brat et al., 2006), La consommation de caroténoïdes a été estimée à 14 mg/j en France, dont plus de 50% de lutéine, suivie du β -carotène

(34%) et du lycopène (9%) (Maiani et al., 2009). Malgré leurs structures très différentes, ils partagent un certain nombre de caractéristiques : une implication dans la couleur des fruits et légumes ; des propriétés antioxydantes ; des propriétés protectrices envers certaines maladies dégénératives tels des cancers et maladies cardiovasculaires. Les polyphénols sont impliqués dans la couleur soit sous forme native (anthocyanes, flavonols), soit après oxydation (par le phénomène de brunissement enzymatique); ils sont abondants dans les baies, et de nombreux autres fruits, et sont souvent plus concentrés dans les zones externes du fruit ou légume... Les caroténoïdes sont également des pigments donnant des colorations rouge à jaune-orangé, et présents par exemple dans les tomates, carottes, abricots, citrus... Les propriétés anti-oxydantes de ces molécules ont été particulièrement étudiées. En effet par leurs propriétés de capture de radicaux ou d'électrons et leur sensibilité à l'oxydation, ces molécules sont impliquées lors des phénomènes d'oxydation. Ceux-ci représentent le deuxième mécanisme de perte organoleptique et nutritionnelle des aliments, juste après les dégradations microbiennes. Enfin, de très nombreux travaux mettent en exergue les propriétés favorables de ces molécules pour la santé. Outre le rôle de certains caroténoïdes comme précurseurs de la vitamine A, les effets les mieux prouvés concernent la prévention de la dégénérescence maculaire liée à l'âge par la lutéine, ou la prévention du cancer de la prostate par le lycopène (Maiani et al., 2009). Les polyphénols quant à eux sont impliqués dans la santé cardiovasculaire par leurs effets vasodilatateurs et anti-inflammatoires (Landete, 2012).

Des traitements thermiques sont appliqués aux fruits et légumes pour en améliorer la texture, pour les stabiliser, permettant ainsi un accès toute l'année à des produits attractifs et variés, alors que les fruits et légumes frais sont hautement périssables, et pour en garantir la sécurité microbiologique. La sévérité des traitements thermiques appliqués est très variable. Ainsi, garantir la sécurité microbiologique de conserves de légumes, généralement de pH > 5, au cours d'une conservation au long terme à température ambiante, exige des traitements sévères (stérilisation). Des traitements plus doux (pasteurisation) peuvent être appliqués pour les fruits ou légumes acides (tomate) ou pour des stabilités plus courtes et au froid (produits sous-vide et 5^{ème} gamme). Enfin, un blanchiment est souvent nécessaire en préalable à la congélation ou au séchage.

Les fruits et légumes ont en commun d'être majoritairement composés de parenchyme, bien qu'ils correspondent à différents organes de la plante, fruit, partie végétative, racine, chacun de ces organes comprenant différents types de tissus. La vacuole est un compartiment majeur occupant 80 à 90% du volume des cellules. Elle contient de l'eau et des substances organiques et inorganiques, substances de réserve mais aussi métabolites secondaires, dont les polyphénols. Les chloroplastes concentrent les caroténoïdes, et peuvent évoluer dans certains organes matures vers les chromoplastes par dégradation de la chlorophylle et accumulation de caroténoïdes. Dans le tissu végétal intact, ces molécules sont donc strictement compartimentées et protégées de l'oxydation. L'effet des traitements thermiques sur les matrices végétales et leurs phytomicronutriments est complexe. En effet, il va intégrer successivement la déstructuration proprement dite, due à la destruction des membranes plasmiques (vers 50°C) puis des structures pariétales (à haute température), et la dégradation des phytomicronutriments sous l'effet des enzymes libérées ou de réactions purement chimiques. La disparition des membranes (membrane cytoplasmique, membranes des plastes) permet en effet le libre accès de l'oxygène et des enzymes à leurs substrats. Les caroténoïdes et polyphénols vont donc pouvoir être exposés à des réactions, la principale étant l'oxydation, pouvoir diffuser plus librement, et pouvoir interagir avec les macromolécules présentes, principalement les polyosides pariétaux.

L'impact des traitements thermiques sur les micronutriments des fruits et légumes en lien avec leur effet sur la santé est d'un intérêt récent, mais des travaux plus anciens s'y sont intéressés en tant que déterminants de qualités sensorielles principalement la couleur. Les travaux identifiables dans la littérature peuvent être regroupés en deux catégories : d'une part des études *in vitro* sur des molécules isolées, qui permettent d'identifier des mécanismes et molécules néoformées, et qui indiquent une

certaine fragilité, et d'autre part des bilans appliqués sur des procédés, aux résultats très variables et aux indicateurs souvent contestables.

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés depuis plusieurs années, en lien avec le Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles (CTCPA) et dans différents projets ANR (Réactial, Tempantiox) ou régionaux (Procyacov, Opti'tom) à mieux élucider l'impact des traitements thermiques sur les polyphénols et caroténoïdes dans leur matrice végétale.

1. Les mécanismes de dégradation thermique

1.1 Les caroténoïdes

Par leur structure chimique, et en particulier la présence d'une chaîne carbonée polyconjuguée, les caroténoïdes sont des molécules sensibles à l'oxygène, la lumière, l'acidité, aux métaux et à la chaleur. Dans leur matrice alimentaire naturelle, leur stabilité est accrue, étant protégés par leur encapsulation dans les cellules végétales. Néanmoins, la déstructuration de la matrice au cours de procédés de transformation, en particulier de traitements thermiques, peut affecter l'intégrité des caroténoïdes. Une revue récente et détaillée présente la dégradation du β -carotène lors de la transformation et du stockage de fruits et légumes (Penicaud et al., 2011). Les conclusions sont globalement comparables à celles issues de nos travaux sur leycopène que nous décrivons plus spécifiquement ici. Les mécanismes de dégradation des caroténoïdes ont été étudiés en milieux réactionnels modèles (Caris-Veyrat et al., 2003), et déduits de l'identification et des cinétiques de formation de molécules néoformées. Ainsi, un mécanisme classique de dégradation des caroténoïdes est le suivant (voir exemple du lycopène en Figure 1) : 1- isomérisation d'une ou plusieurs doubles liaisons de la chaîne hydrocarbonée du *E*-caroténoïde et formation de *Z*-caroténoïdes; 2- oxydation de la double liaison *Z* en époxyde et éventuellement ; 3- clivage oxydant de la fonction époxyde pour produire des produits de coupure possédant des fonctions aldéhyde ou cétone de longueur de chaîne variable, les plus longs pouvant à leur tour être clivés et oxydés pour former les apo-caroténoïdes les plus courts. Des molécules à chaîne plus courtes pourraient ensuite se former pour donner des molécules volatiles.

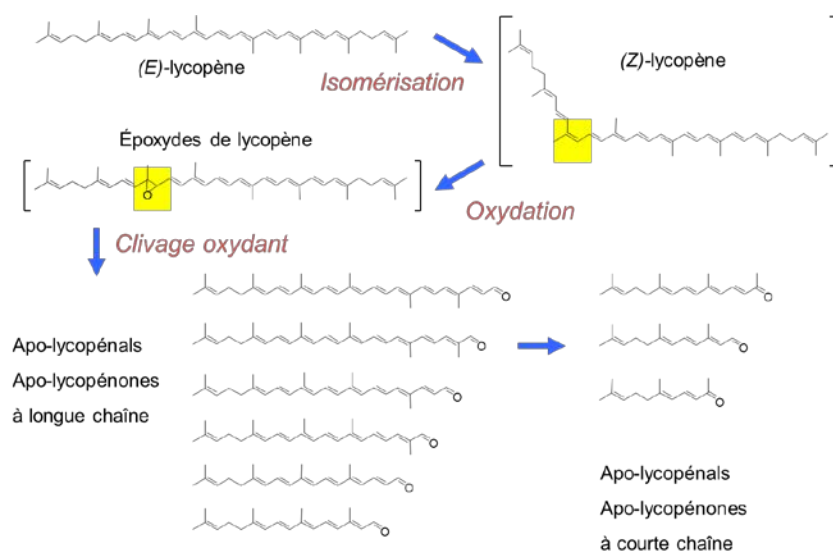


Figure 1 : Hypothèse de mécanisme de dégradation du lycopène au cours du chauffage de milieux modèle d'aliments et de produits à base de tomate.

Remarquons que ces mécanismes ont été déduits à partir d'expériences en milieu modèle, leur validation en milieu réel serait à réaliser. Cependant, nous avons pu identifier des molécules néoformées à partir du lycopène dans différents produits à base de tomate (Chanforan et al., 2012):

une série d'isomères Z du lycopène et d'autres caroténoïdes minoritaires (β -carotène, phytofluène, ζ -carotène) ainsi qu'un époxyde du lycopène. Ces résultats vont dans le sens de la validation en milieu réel du mécanisme proposé en milieu modèle.

1.2 Les polyphénols

Nous ne traiterons pas ici des mécanismes d'oxydation, et en particulier d'oxydation enzymatique, des polyphénols, décrits en détail par Guyot et al. (2014). Un mécanisme spécifique de dégradation par clivage de liaison C-C, susceptible de se produire dans les produits acides traités thermiquement, a été décrit pour les proanthocyanidines.

Les polymères de flavan-3-ols sont nommés proanthocyanidines car ils conduisent à la formation d'anthocyanes lors de leur dépolymérisation en milieu acide. En milieu acide à chaud, la liaison interflavanique des procyanidines, qui est relativement fragile, est rompue (Figure 2). Sa rupture conduit à la formation d'un carbocation réactif localisé en C(4) de l'unité flavan-3-ol supérieure (position 4, stabilisée en résonance avec sa forme méthylène quinone) et, à la libération de l'unité (-)épicatechine ou (+)-catéchine (position 6 ou 8) correspondant à l'unité inférieure (Bate-Smith, 1954). Les carbocations formés sont des molécules très réactives qui peuvent s'oxyder dans le milieu afin de former des anthocyanes.

De plus, ces carbocations, formés en milieu acide, peuvent réagir avec des groupements nucléophiles des protéines, des polysaccharides et des polyphénols puis former des liaisons exogènes avec la chaîne polypeptidique, polysaccharidique ou des liaisons polyphénol/polyphénol (Beart et al., 1985 ; Le Bourvellec et al., 2013).

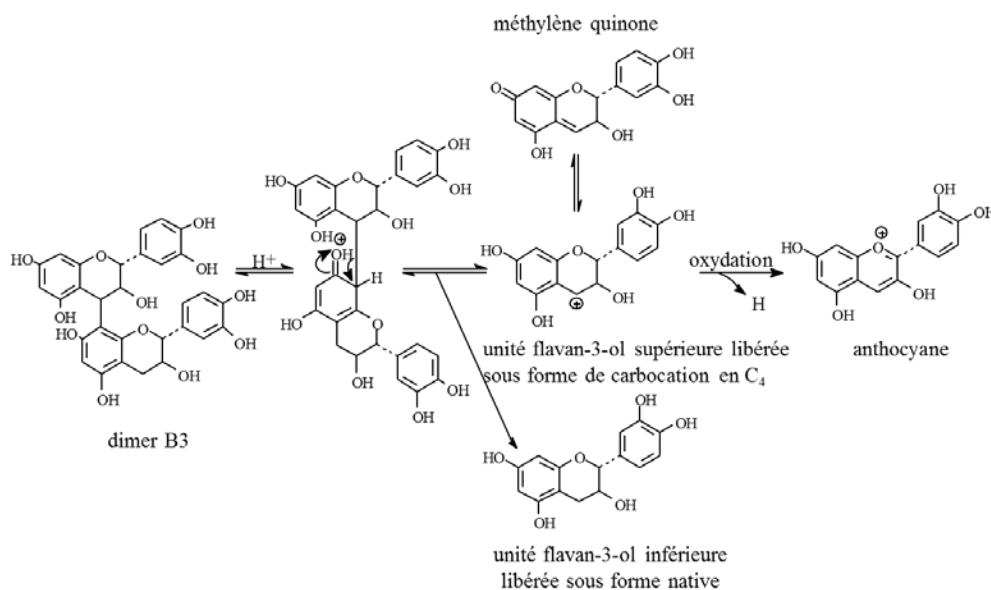


Figure 2 : Hypothèse de mécanisme de dégradation des proanthocyanidines en milieu acide à chaud (d'après Bate-Smith, 1954)

Lors de traitements à haute température (50-60°C) au cours des transformations industrielles, la structure phénolique des polyphénols peut être dégradée. De plus, les traitements thermiques peuvent conduire à la formation d'o-quinones et d'o-semi-quinones, molécules très réactives qui peuvent réagir avec des groupements nucléophiles des protéines et/ou des polysaccharides (O'Connel et Fox, 1999).

2. Les procédés de transformation des fruits et légumes

Les procédés de transformation des fruits et légumes peuvent être classés selon l'intensité thermique appliquée, en lien avec la stabilité visée (durée et température de conservation). Il est aussi pratique de différencier les procédés impliquant une conservation de la structure du tissu végétal et ceux conduisant à une déstructuration poussée.

2.1 Quels traitements thermiques pour quel produit final ?

La stabilisation des fruits et légumes nécessite une étape thermique, dont l'intensité varie en fonction du but visé mais aussi du pH du produit (Tableau 1).

Tableau 1 : Les traitements thermiques appliqués aux fruits et légumes : intensité et buts

	Buts	Barème typique	Méthode de conservation associée	
			Aliment acide (pH < 4,6)	Aliment peu acide (pH > 4,6)
Blanchiment	Inactivation des enzymes endogènes	90-100°C, 1-10 min	prétraitement avant congélation, emboîtement...	
Pasteurisation	Destruction des formes végétatives des microorganismes	100°C, 15-30 min	Conservation à température ambiante, DLUO*	Conservation au froid, DLC*
Stérilisation	Destruction des formes végétatives et sporulées	120°C, > 20 min		Conservation à température ambiante, DLUO*

* : DLUO : date limite d'utilisation optimale, DLC date limite de conservation.

Le traitement le plus léger est le blanchiment, qui consiste en un traitement de courte durée à haute température (95°C – 100°C en surface, 70°C à cœur), suivi d'un refroidissement rapide. Le blanchiment a pour but essentiel d'inactiver les enzymes endogènes du végétal, inactivation qui est en règle générale vérifiée par l'inactivation de la peroxydase. Il évite ainsi le développement de faux goûts et l'altération de la couleur. Il peut aussi être optimisé pour assouplir la texture, permettant de faciliter l'emboîtement ou de diminuer le volume. La pasteurisation a pour but d'inactiver les microorganismes vivants ; cette destruction dans des produits acides (pH < 4.6) ne nécessite pas un barème poussé, et on considère qu'atteindre 85°C à cœur suffit, ce qui correspond à une température appliquée de 100°C pendant 15-20 min (pour un contenant type boîte de conserve 1/2 ou 4/4). Une autopasteurisation est également acceptable pour les produits de type purée, dans la mesure où les contenants finaux sont de volume suffisant. Par contre, pour les produits à pH > 4.6, le risque de croissance de *Clostridium botulinum* et de production de toxines est nettement plus élevé, et les barèmes sont calculés pour l'éliminer. C'est l'appertisation classique, avec stérilisation du produit, qui exige l'application de températures de 120°C pendant au moins 20 min. L'alternative est de pasteuriser mais avec une conservation au froid et de plus courte durée, calculée pour que la recroissance des spores ayant résisté à la pasteurisation conduise à des proliférations ou production de toxines qui restent en dessous d'un niveau de risque acceptable. Les cuissons domestiques sont d'intensité très variable selon les goûts, mais se situent en règle générale entre la pasteurisation et l'appertisation, avec des durées caractéristiques de 10 – 30 min à l'ébullition (100°C).

2.2 Classement en fonction des étapes de séparation mécanique

Ces étapes ont pour but d'éliminer les parties externes ou ligneuses, qui sont à la fois plus tenaces mais aussi plus riches en polyphénols et caroténoïdes. Les fruits et légumes peuvent être simplement parés (éboutage etc) et/ou épluchés, puis éventuellement découpés (en oreillons, cubes...). Cependant, de nombreux produits à base de fruits ou légumes sont élaborés après broyage et raffinage

(purée et compotes, jus et concentrés de tomates, abricot...). Il y a deux façons de conduire ce raffinage, nommées « hot-break » et « cold-break » (Figure 3), selon la température appliquée pour attendre la texture avant broyage et raffinage.

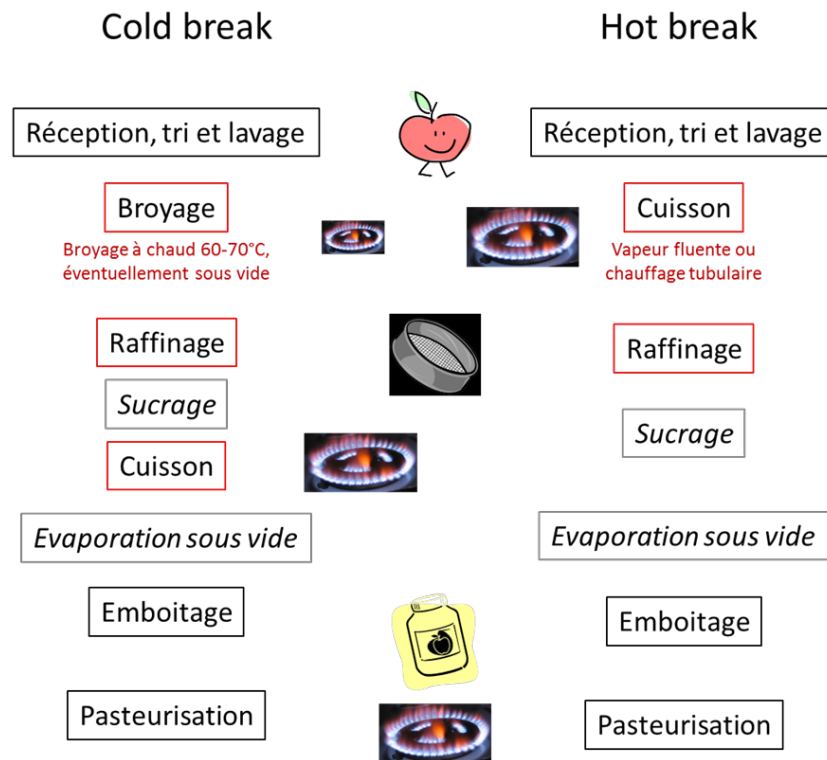


Figure 3 : Schéma de principe des principales étapes et différences entre les procédés « hot-break » et « cold-break » pour la production de produits déstructurés (purées, compotes, concentrés, nectars et jus pulpeux, coulis) à base de fruits et légumes. Les étapes entourées en rouge sont celles qui diffèrent entre les deux procédés. Les étapes entourées en gris sont des étapes facultatives, permettant de moduler le produit fini.

Dans le procédé « cold-break », le fruit ou légume, éventuellement prébroyé, est chauffé à des températures de l'ordre de 60-70°C avant d'être raffiné puis pasteurisé, tandis que dans le procédé « hot-break » le fruit ou légume intact est amené au plus vite à des températures supérieures à 95°C, puis broyé et raffiné. Ces deux modes de transformation conduisent à des produits différents (texture, oxydation, couleur...) car le procédé « cold-break » permet voire favorise l'action des enzymes endogènes, contrairement au procédé « hot-break ».

3. Quelques exemples de résultats

3.1 Les polyphénols de la pomme à la compote

La pomme est connue pour sa richesse en polyphénols ; cinq classes de composés phénoliques sont présentes dans le fruit. Les polyphénols les plus abondants sont les procyanidines, des oligomères et polymères de flavan-3-ols, suivis des acides phénoliques (majoritairement de l'acide chlorogénique, l'acide *p*-coumaroylquinique). Viennent ensuite les flavan-3-ols monomères, les dihydrochalcones, et, uniquement dans l'épiderme, les flavonols (glycosides de quercétine) et dans les pommes colorées des anthocyanes. Les compositions phénoliques de la compote (purée sucrée pour atteindre l'équivalent de 160 g de sucre / kg) obtenue par transformation à l'échelle pilote (CTCPA Avignon) (procédé type cold-break) de 12 cultivars de pomme ont été confrontées à celles de la chair et de la peau des pommes de départ (Le Bourvellec et al., 2011). A priori, trois mécanismes de pertes peuvent être mis en cause entre la pomme et la compote :

- Une perte physique lors du raffinage, l'épiderme et les pépins étant plus riches que la chair ;
- Une oxydation lors du broyage (généralement évitée dans les procédés industriels par l'addition d'acide ascorbique) ;
- Une dégradation thermique lors du chauffage et de la pasteurisation.

La Figure 4 montre les compositions phénoliques des deux variétés 'Golden Delicious' (Figure 4A) et 'Granny Smith' (Figure 4B), à la fois pour la peau, la chair, une « compote virtuelle » totale calculée à partir des compositions de la peau et de la chair et des rendements, et la compote réelle.

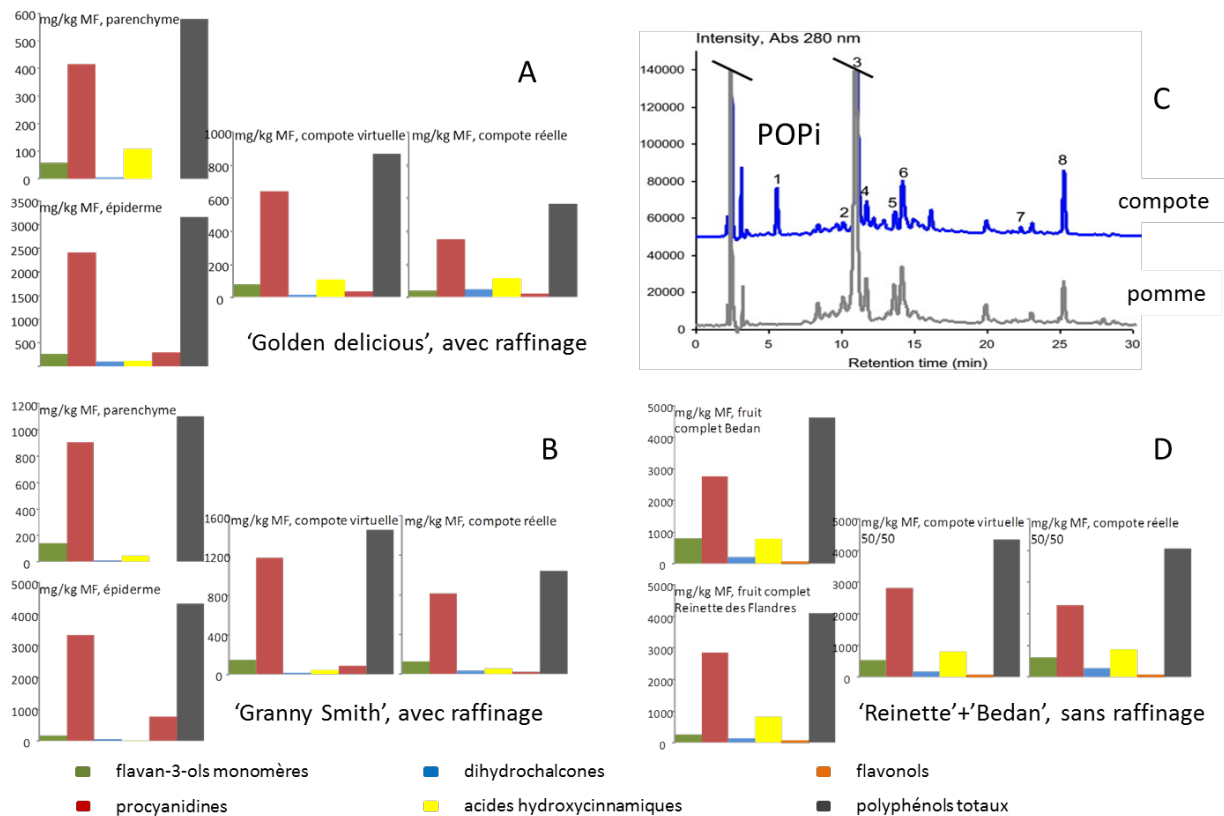


Figure 4 : Impact des procédés de fabrication de compote de pomme sur leur composition phénolique.

A : Comparaison des compositions de la peau (épiderme), de la chair (parenchyme), de la composition attendue (compote virtuelle) et mesurée (compote réelle) pour la variété 'Golden Delicious', avec raffinage ; B : La même chose, pour la variété 'Granny Smith' ; C : chromatogrammes typiques sur une colonne RP C18 à 280 nm pour les polyphénols de pomme et de compote. 1 : produit d'oxydation de la phloridzine incolore (POPi), 2 : (+)-catéchine, 3 : acide chlorogénique ; 4 : procyanidine B2 ; 5 : (-)-épicatéchine ; 6 : acide *p*-coumaroylquinique ; 7 : xyloglucoside de phlorétine ; 8 : phloridzine ; D : Comparaison des compositions phénoliques des pommes entières, composition attendue (compote virtuelle) et mesurée (compote réelle) pour un mélange 50/50 de 'Bedan' et 'Reinette de Flandre', sans raffinage.

Les concentrations en polyphénols sont nettement plus élevées dans la peau que dans la chair, avec dans les deux cas une domination nette des procyanidines. Les acides phénoliques représentent une proportion plus élevée dans la chair, et les flavonols sont uniquement présents dans la peau. La compote réelle contient moins de polyphénols que la compote virtuelle : les pertes sont particulièrement marquées pour les flavonols et les procyanidines, tandis que les acides phénoliques sont transférés presque quantitativement. Les teneurs mesurées en dihydrochalcones sont plus élevées que les teneurs calculées : ceci est dû à leur concentration très élevée dans les pépins, qui n'a pas été analysée dans les pommes initiales. Des flavonols sont présents dans la compote alors qu'ils étaient

uniquement présents dans l'épiderme des pommes. La composition phénolique des compotes de pommes est donc très proche de celle de la chair des pommes initiales, avec cependant un enrichissement (comparé à la composition de la chair) en dihydrochalcones et flavonols, provenant soit d'une extraction, soit du passage de fragments de peau ou pépins après raffinage, soit d'une analyse facilitée par la déstructuration thermique. L'analyse des composés phénoliques (Figure 4C) révèle l'existence d'une oxydation modérée au cours de ce procédé, oxydation qui se traduit par la présence de « POPI », un composé d'oxydation de la phloridzine, principale dihydrochalcone des pommes (Guyot et al., 2007). Si l'étape de raffinage est omise (Figure 4D, préparation d'une purée constituée d'un mélange de deux variétés, 'Reinette de Flandre' et 'Bedan'), la composition phénolique de la purée est très proche de la composition calculable à partir de celle des pommes entières, avec principalement une perte en procyanidines et un enrichissement en dihydrochalcones. Encore une fois, la présence de dihydrochalcones est probablement liée à une extraction facilitée à partir des pépins transformés. La perte en procyanidines peut par contre s'expliquer par la formation de complexes entre procyanidines et parois et/ou la dépolymérisation des procyanidines, comme le montre l'augmentation des flavan-3-ols monomères.

La formation de complexes procyanidines – parois a été plus particulièrement étudiée dans les poires, qui présentent l'avantage d'une composition phénolique plus simple que celle des pommes (Le Bourvellec et al., 2013). Au cours de traitements thermiques tels ceux de l'appertisation (Le Bourvellec et al., 2013), mais aussi de simples cuissons (Renard, 2005) ou un séchage (Ferreira et al., 2002), les poires peuvent montrer l'apparition d'une couleur rose, couleur qui provient de la dégradation des procyanidines avec formation d'anthocyanes, réaction dont l'un des intermédiaires est un carbocation (Figure 2). En même temps, on remarque la fixation de cette couleur rose sur les parois des poires, et la disparition d'une fraction des procyanidines. Cet effet est accentué par la diminution du pH, qui favorise la dépolymérisation des procyanidines. Au cours de la décompartmentation cellulaire, induite par des traitements mécaniques (Renard et al., 2001, Le Bourvellec et al., 2004, 2007) ou thermiques, les procyanidines forment de manière spontanée, via des interactions faibles, des complexes avec les polymères composant les parois cellulaires végétales. Ces complexes, par la proximité entre les molécules impliquées, peuvent ensuite favoriser la formation de liaisons covalentes, par l'intermédiaire d'un mécanisme de dépolymérisation des procyanidines avec formation de carbocations (Figure 5). Cette fixation des procyanidines sur les parois modifie leur bioaccessibilité lors de la digestion.

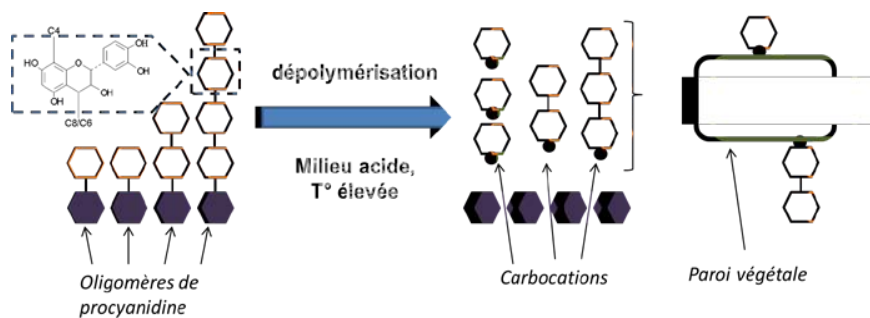


Figure 5 : Hypothèse de mécanisme de formation de complexes covalents entre les procyanidines et les parois au cours d'un traitement thermique en milieu acide

3.2 Les polyphénols et caroténoïdes de la tomate à la sauce tomate

Les principaux phytomicronutriments de la tomate sont des caroténoïdes, et parmi eux principalement le lycopène, accompagné de β -carotène, et des polyphénols, avec des dérivés très variés de l'acide caféique, dont les acides mono- et dicaféoylquiniques, ainsi que des flavonols (rutine) et une flavanone chalcone (naringénine chalcone). Le suivi de ces composés depuis la tomate fraîche jusqu'à un concentré (Figure 6), dans un procédé industriel (« cold-break »), ne montre pas de diminution de leurs teneurs rapportées à la matière sèche, et même pour beaucoup une augmentation liée à l'amélioration de leur extractabilité (Chanforan et al., 2012). La naringénine chalcone montre un comportement original. Ce métabolite secondaire (λ_{\max} 368 nm), localisé spécifiquement dans l'épiderme, y exerce un

effet protecteur contre le stress induit par la lumière. Cependant, sa sensibilité élevée à l'acidité, condition présente lors de sa décompartmentation ou de sa diffusion dans le milieu tomate, induit sa cyclisation. La naringénine est néanmoins produite dans un rendement non quantitatif en lien avec sa perte lors du raffinage. Des études plus précises conduites à l'échelle pilote montrent cependant que l'étape de raffinage a un effet significatif sur les teneurs en polyphénols mais pas sur celles en caroténoïdes.

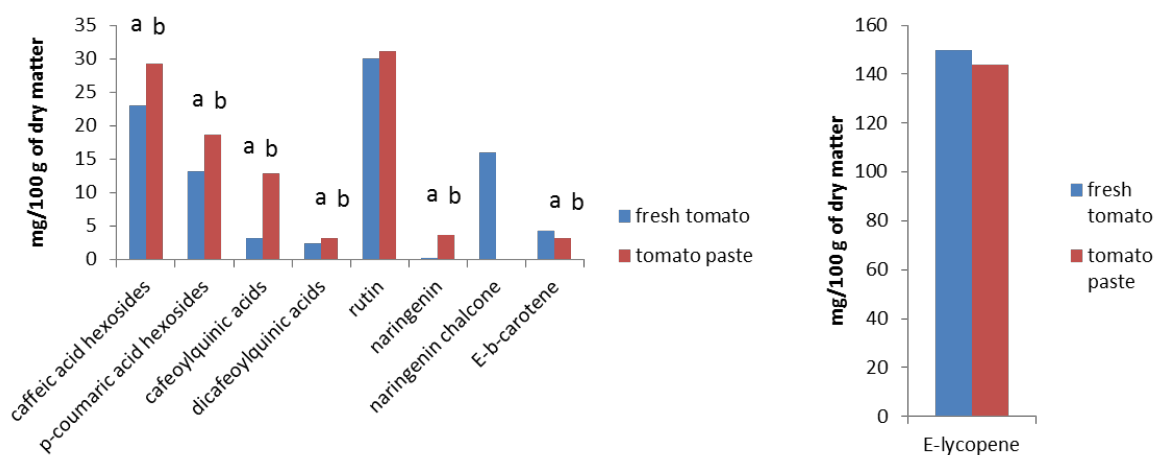


Figure 6 : Evolution des polyphénols et caroténoïdes lors d'un procédé industriel de transformation de tomate fraîche en concentré (procédé « cold-break » à 70 °C). Des lettres différentes indiquent des différences significatives entre les deux teneurs à $p < 0,05$.

Les études en solution modèle ou les suivis de composition au cours de procédés montrent effectivement des cinétiques de dégradation lentes, expliquant l'absence d'effet sensible dans les procédés industriels. Les travaux en solution modèle ont été effectués en réalisant un modèle physique simulant la sauce tomate (émulsion à 2% d'huile de tournesol, stabilisée par des phospholipides de soja dans un tampon à pH 3,5), dans laquelle ont été introduits les antioxydants caractéristiques de la tomate (Figure 7). Dans ces conditions, l'acide chlorogénique est stable pendant 2h, puis décroît. Une phase de latence encore plus longue est observée pour les autres polyphénols. Par contre, le *E*-lycopène, comme d'ailleurs le *E*-β-carotène, montre une diminution suivant une cinétique de premier ordre dès la phase initiale, avec essentiellement une conversion vers des isomères *Z*.

Le suivi des mêmes molécules a été réalisé à la fois dans une matrice sauce tomate et dans le système émulsion modèle (Figure 8). Les tendances sont les mêmes : les caroténoïdes *E*-lycopène et *E*-β-carotène se dégradent dans un processus température-dépendant tandis que les composés phénoliques rutine et acide chlorogénique sont beaucoup plus stables. Il est à noter qu'une émulsion huile-dans-eau mime efficacement le milieu sauce tomate puisque les réactivités des microconstituants semblent très similaires. Enfin, la lenteur de ces cinétiques de dégradation explique aussi l'absence de différences significatives constatées lors de suivi de procédés industriels, au cours desquels les temps sont nettement plus courts.

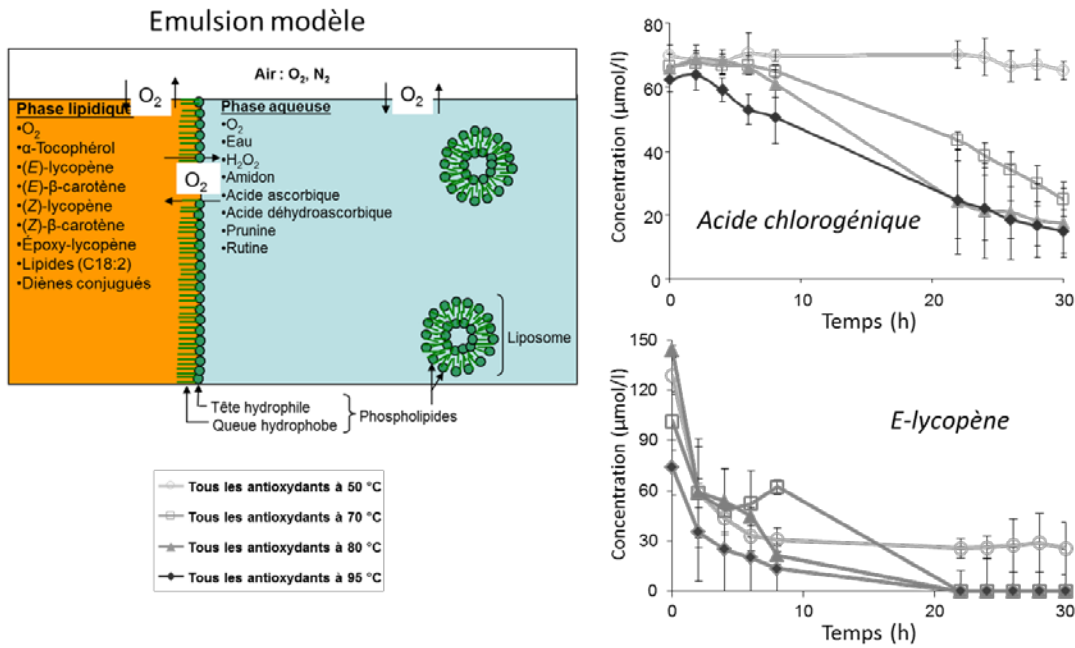
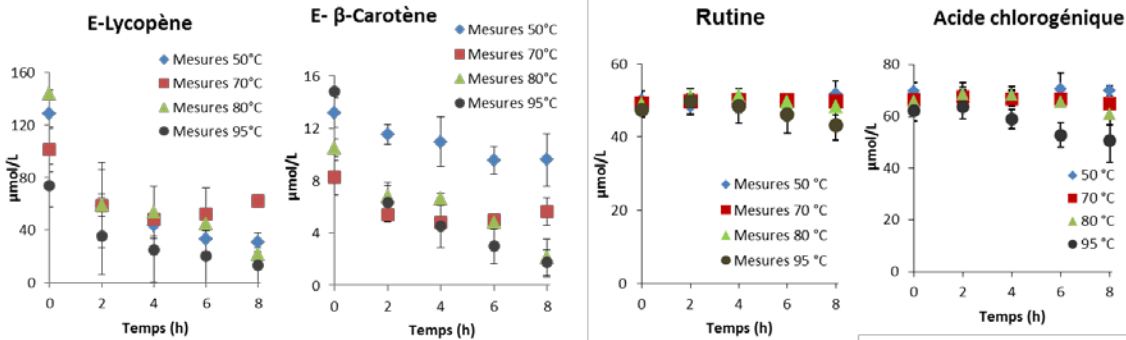


Figure 7 : Dégradation des polyphénols et caroténoïdes dans une émulsion modèle mimant la sauce tomate. Le système est parfaitement agité, ce qui permet une dissolution de l’oxygène de l’air. Les antioxydants sont introduits en phase aqueuse ou lipidique selon leur solubilité. La présence de phospholipides de soja permet la formation d’une émulsion stable tout au long de l’incubation.

Modèle émulsion



Sauce tomate (échelle pilote)

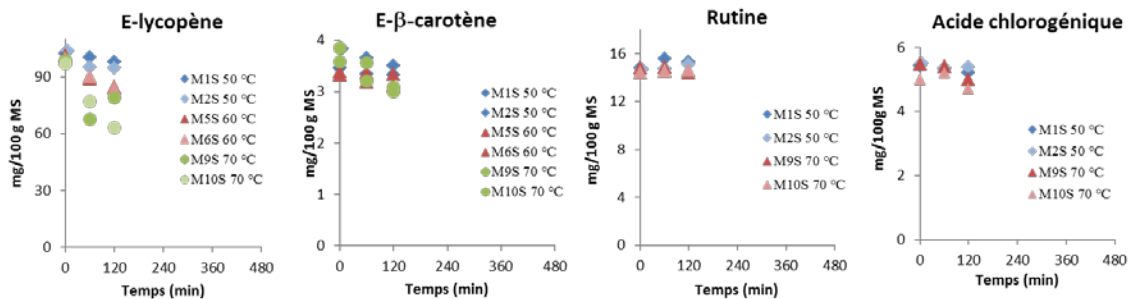


Figure 8 : Dégradation de caroténoïdes et polyphénols dans une émulsion huile-dans-eau mimant la sauce tomate (partie haute) et au cours de la préparation d’une sauce tomate industrielle à l’échelle pilote (partie basse) (MS : matière sèche).

Conclusion

Les phytomicronutriments tels que les polyphénols et les caroténoïdes s'avèrent stables dans les procédés thermiques couramment appliqués dans les industries agro-alimentaires. Trois raisons peuvent expliquer cette stabilité :

- Les durées courtes des étapes unitaires, alors que les cinétiques de dégradation sont lentes au pH des fruits et légumes ;
- La présence de molécules « martyres », aux potentiels rédox plus faibles, principalement l'acide ascorbique (ce qui permet la protection des polyphénols par exemple) ;
- Les faibles concentrations d'oxygène dissous, principal co-facteur des réactions d'oxydation, aux températures utilisées.

Par ailleurs, les traitements thermiques, en déstructurant la matrice végétale, peuvent même augmenter les quantités bioaccessibles dans le tractus gastro-intestinal et donc les effets santé de ces molécules (Dufour et al., 2014 ; Gobert et al., 2014). Ceci est établi depuis longtemps pour la biodisponibilité des caroténoïdes (Faulks et Southon, 2005) mais apparaît vrai pour de nombreux composés phénoliques comme le montrent nos travaux. Cet effet semble dépendre du type de procédé appliqué aux purées de fruit, comme démontré pour la tomate, avec une meilleure bioaccessibilité pour les procédés type « hot-break ». Ceci ne préjuge cependant pas de leur dégradation au cours du stockage, notamment si l'emballage permet la diffusion de l'oxygène.

Etant donné les concentrations plus élevées de nombreux polyphénols (et parfois des caroténoïdes) dans les fractions épidermiques, les étapes de raffinage ont par contre un impact souvent négligé sur les teneurs en polyphénols et caroténoïdes.

Les questions d'actualité à propos de l'impact des procédés sur les polyphénols et les caroténoïdes concernent donc essentiellement l'impact des modifications de la matrice sur leur dégradation et devenir dans le tube digestif. Ainsi, les polyphénols sont très peu biodisponibles, et le sont probablement encore moins quand ils sont adsorbés sur les parois végétales. Par contre, leurs métabolites coliques sont absorbés (Crozier et al., 2010): dans quelle mesure les procédés de transformation favorisent-ils cette production de métabolites coliques et leur absorption ? Quels sont les mécanismes qui expliquent l'augmentation de la bioaccessibilité des caroténoïdes, molécules liposolubles « encapsulées » dans une paroi végétale hydrophile? Dans quelle mesure les structures protéiques auxquelles ils participent les protègent-ils ? La métabolisation colique a-t-elle aussi un rôle pour ces molécules ?

Les autres classes de phytomicronutriments sont moins largement distribuées dans le règne végétal. Les effets biologiques, les teneurs et l'effet des procédés ont été étudiés pour les glucosinolates (Hansch et al., 2014 ; Gupta et al., 2014) ou les isoflavones (Ko, 2014), mais les données restent très parcellaires pour la plupart des autres classes.

Références bibliographiques

- Bate-Smith E.C., 1954. Leuco-anthocyanins. 1. Detection and identification of anthocyanidins formed leuco-anthocyanins in plant tissues. *The Biochemical Journal* 58, 122-125.
- Beart J.E., Lilley T.H., Haslam E., 1985. Polyphenol interactions.2. Covalent binding of procyanidins to proteins during acid-catalysed decomposition, observation on some polymeric proanthocyanidins *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1439-1443.
- Brat P., Georgé S., Bellamy A., du Chaffau L., Scalbert, A., Mennen L., Arnault N., Amiot, M.J., 2006. Daily polyphenol intake in France from fruit and vegetables. *The Journal of Nutrition* 136, 2368-2373

- Caris-Veyrat C., Schmid A., Carail M., Böhm V., 2003. Cleavage products of lycopene produced by in vitro oxidations: characterization and mechanism of formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7318-7325.
- Chanforan C., Loonis M., Mora, N., Caris-Veyrat, C., Dufour, C., 2012. The impact of industrial processing on health-beneficial tomato microconstituents. *Food Chemistry* 134, 1786-1795.
- Crozier A., Del Rio D., Clifford M.N., 2010. Bioavailability of dietary flavonoids and phenolic compounds. *Molecular Aspects of Medicine* 31(6), 446-467.
- Dufour C., Page D., Gobert M., Rémond D., Loonis M., Buffière C., Santé-Lhoutellier V., 2014. Bioaccessibilité et propriétés antioxydantes des polyphénols et caroténoïdes des fruits et légumes dans le tractus digestif. *Innovations Agronomiques* 36, 69-82.
- Faulks R. M., Southon M., 2005. Challenges to understanding and measuring carotenoid bioavailability. *Biochimica Et Biophysica Acta-Molecular Basis of Disease* 1740, 95-100.
- Ferreira D., Guyot S., Marnet N., Delgadillo I., Renard C.M.G.C., Coimbra M.A., 2002. The composition of phenolic compounds in a Portuguese pear (*Pyrus communis* L. var. S. Bartolomeu) and changes after sun-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 4537-4544.
- Gobert M., Rémond D., Loonis M., Buffière C., Santé-Lhoutellier V., Dufour C., 2014. Fruits, vegetables and their polyphenols protect dietary lipids from oxidation during gastric digestion, *Food & Function* 5, 2166-2174.
- Gupta P., Kim B., Kim S.H., Srivastava S.K., 2014. Molecular targets of isothiocyanates in cancer: recent advances. *Molecular nutrition and Food Research* 58, 1685-1707.
- Guyot S., Serrand S., Le Quéré J.M., Sanoner P., Renard C.M.G.C., 2007. Enzymatic synthesis and physicochemical characterisation of Phloridzin Oxidation Products (POP), new water-soluble yellow pigments deriving from apple. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 8, 443-450
- Guyot S., Symoneaux R., Le Quéré J.M., Bauduin R., 2014. Les Polyphénols de la Pomme aux Cidres : diversité variétale et procédés, facteurs clé de la modulation des saveurs et des couleurs. *Innovations Agronomiques* 42, 105-123
- Hanschen F.S., Lamy, E., Schreiner, M., Rohn, S., 2014. Reactivity and stability of glucosinolates and their breakdown products in foods. *Angewandte Chemie – International Edition* 53, 11430-11450.
- Ko K.P., 2014. Isoflavones: chemistry, analysis, functions and effects on health and cancer. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention* 15, 7001-7010.
- Landete J.M., 2012. Updated Knowledge about Polyphenols: Functions, Bioavailability, Metabolism, and Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 52, 936-948.,
- Le Bourvellec C., Le Quéré J.-M., Renard C.M.G.C, 2007. Impact of non-covalent interactions between condensed tannin and apple cell walls: elaboration of a quantitative model and its application to transfer from fruit to juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 7896-7904;
- Le Bourvellec C., Bouzerzour K., Ginies C., Regis S., Plé Y., Renard C.M.G.C., 2011. Phenolic and fiber composition of applesauce is close to that of apple flesh. *Journal of Food Composition and Analysis* 24, 537-547.
- Le Bourvellec C., Gouble B., Bureau S., Loonis M., Plé Y., Renard, C.M.G.C., 2013. Pink discoloration of canned pears: Role of procyanidin chemical depolymerization and procyanidin / cell wall interactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61, 6679-6692.
- Le Bourvellec C., Guyot S., Renard C.M.G.C., 2004. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material Part 1: Effect of some environmental parameters. *Biochimica Biophysica Acta* 1672, 192-202.
- Maiani G., Caston M.J.P., Catasta G., Toti E., Cambrodon I.G., Bysted A., Granado-Lorencio F., Olmedilla-Alonso B., Knuthsen P., Valoti M., Bohm V., Mayer-Miebach E., Behnlian D., Schlemmer U., 2009. Carotenoids: Actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. *Molecular Nutrition & Food Research* 53, S194-S218.
- O'Connell J.E., Fox P.F., 1999. Proposed mechanism for the effect of polyphenols on the heat stability of milk. *International Dairy Journal* 9 (8), 523-536.

Penicaud C., Achir N., Dhuique-Meyer C., Dornier M., Bohuon P., 2011. Degradation of beta-carotene during fruit and vegetable processing or storage: reaction mechanisms and kinetic aspects: a review. *Fruits* 66, 417-440.

Renard C.M.G.C., Baron A., Guyot S., Drilleau J.-F., 2001. Interactions between apple cell walls and native apple polyphenols: quantification and some consequences. *International Journal of Biological Macromolecules* 29, 115-125.

Renard C.M.G.C., 2005. Effects of conventional boiling on the polyphenols and cell walls of pears. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85 (2), 310-318.

Scalbert A, Williamson G., 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *The Journal of Nutrition* 130,2073S-2085S.