



**HAL**  
open science

## Les Polyphénols de la pomme aux cidres : diversité variétale et procédés, facteurs clé de la modulation des saveurs et des couleurs

Sylvain Guyot, Ronan Symoneaux, Jean-Michel Le Quéré, R. Bauduin

### ► To cite this version:

Sylvain Guyot, Ronan Symoneaux, Jean-Michel Le Quéré, R. Bauduin. Les Polyphénols de la pomme aux cidres : diversité variétale et procédés, facteurs clé de la modulation des saveurs et des couleurs. *Innovations Agronomiques*, 2014, 42, pp.105-123. hal-02629833

**HAL Id: hal-02629833**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02629833>**

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

## **Les Polyphénols de la Pomme aux Cidres : diversité variétale et procédés, facteurs clé de la modulation des saveurs et des couleurs**

**Guyot S.<sup>1,4</sup>, Symoneaux R.<sup>2</sup>, Le Quéré J.-M.<sup>1,4</sup>, Bauduin R.<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup> INRA, UR-1268 BIA, Equipe PRP, F-35653 Le Rheu Cedex

<sup>2</sup> Groupe ESA, UPSP GRAPPE, SFR QUASAV 4207, 55 rue Rabelais, F-49007 Angers

<sup>3</sup> Institut Français des Productions Cidricoles, Domaine de la Motte, F-35650 Le Rheu

<sup>4</sup> UMT Novacidre, Domaine de la Motte, F-35650 Le Rheu

Correspondance : sylvain.guyot@rennes.inra.fr

### **Résumé**

Le cidre français est élaboré à partir variétés de pommes qui se distinguent notamment des pommes de table par leur richesse en composés phénoliques répartis en plusieurs catégories en proportions variables et avec des propriétés bien spécifiques. En étant concrètement impliqués dans les saveurs, la couleur et la stabilité colloïdale, ces polyphénols et leur diversité variétale sont un atout incontestable que les producteurs de cidre peuvent utiliser pour diversifier la gamme des produits qu'ils proposent et améliorer leur attractivité en lien avec les préférences actuelles des consommateurs. Le cidre rosé élaboré à partir de variétés de pomme à chair rouge est un exemple de produit qui plait actuellement. Les producteurs disposent aussi de moyens technologiques efficaces pour moduler de façon sélective les teneurs en telles ou telles catégories de polyphénols responsables des saveurs et des couleurs. Variabilité génétique, diversité structurale, réactivité biochimique et chimique vis-à-vis de l'oxydation, capacité d'association avec protéines et polysaccharides, perceptions de l'amertume et de l'astringence et impact des procédés cidricoles sont autant d'éléments impliquant les composés phénoliques qui sont discutés dans cet article de façon synthétique.

**Mots-clés:** composés phénoliques, tanins, oxydation, polysaccharides, qualités organoleptiques.

### **Abstract: Apple polyphenols: varietal diversity and processing as key factors to modulate flavors and colors of French ciders**

The French cider is made from apple varieties that are clearly distinguished from dessert apples on the basis of their high concentration in phenolic compounds which are distributed into several classes with varying proportions and with very specific properties. Being concretely involved in the flavours, colour and colloidal stability, these polyphenols and their varietal diversity are an undeniable asset that cider producers can use to diversify the range of products they offer and improve their attractiveness in relation to the current consumer preferences. The Rosé cider made from red-fleshed apple varieties is an example of a product that now appeals to the consumers. Producers can also use effective technologies to selectively modulate the levels of such and such classes of polyphenols responsible for flavours and colours. Genetic variability, structural diversity, biochemical and chemical reactivity related to the oxidation capacity and association with proteins and polysaccharides, perceptions of bitterness and astringency and impact of cider processes are all issues involving the phenolic compounds which are discussed in this review article.

**Keywords:** phenolic compounds, tannins, oxidation, polysaccharides, organoleptic properties

## Introduction

Le cidre français est produit par une filière modeste mais dynamique qui élabore également, à partir des mêmes matières premières, d'autres boissons alcoolisées issues du cidre comme les eaux de vie et pommeaux ainsi que des jus de pommes et des concentrés de jus de pommes. La production de cidre, stabilisée aux environs d'un million d'hectolitres par an depuis de nombreuses années, tend à augmenter légèrement actuellement mais surtout à se diversifier vers des produits mieux valorisés avec une baisse des produits bas de gamme en faveur des produits de qualité. Depuis quelques années, la production de produits nouveaux comme le cidre rosé contribue à dynamiser les ventes et à renouveler l'image du cidre. Dans un contexte où l'ensemble des boissons alcoolisées baissent de façon conséquente, cette progression en volume et surtout en chiffre d'affaire est à considérer avec optimisme. Les raisons de ce maintien relatif du cidre sont probablement très diverses : on peut proposer des raisons sociétales, d'image, de composition.

Tout d'abord, le niveau de la consommation française de cidre est bas en moyenne et les régions cidricoles représentent une large part de la consommation, part qui est sans doute plus stable car moins sujette aux modes. Mais, surtout, on peut considérer qu'aujourd'hui le cidre dispose de réels atouts pour se développer. Le contexte législatif actuel qui cherche à réduire fortement la consommation d'alcool par des interdictions diverses, pourrait bénéficier au cidre car les produits concurrents comme la bière sont moins présents dans la publicité mais aussi parce que sa plus faible teneur en alcool pourrait faire préférer le cidre au vin dans certaines circonstances où une alcoolémie élevée est inacceptable. Conjointement, la présence de sucre résiduel contribuerait également à faire apprécier le cidre par les jeunes générations habituées à la consommation de sodas.

De plus, le cidre a gardé une image de produit authentique, « naturel » qui est appréciée par beaucoup de consommateurs. La réalité est d'ailleurs relativement conforme à cette image puisque la matière première, produite spécifiquement pour la transformation, est rustique et nécessite peu d'intrants : contrairement aux pommes de table qui sont conservées après récolte et doivent être exemptes de défauts « esthétiques », les fruits à transformer peuvent supporter une pression de ravageurs plus élevée. En conséquence, même en agriculture conventionnelle, le nombre de traitements phytosanitaires est nettement plus faible qu'en arboriculture classique. La transformation est, elle-même, faible consommatrice en intrants car aucun conservateur, colorant ou adjuvant de fabrication n'est vraiment indispensable. Seuls le SO<sub>2</sub> et, parfois l'acide ascorbique (vitamine C) sont utilisés couramment, principalement pour réduire l'oxydation, mais à des concentrations plus faibles qu'en œnologie. Des protéines comme la gélatine peuvent également être utilisées comme adjuvant de clarification et parfois du caramel ou des anthocyanes pour accentuer la couleur mais ces traitements restent peu impactants sur l'image des produits.

Une des particularités fortes du cidre français est, sans conteste, sa richesse en polyphénols. Cette caractéristique peut être considérée comme un atout pour le cidre car ces composés font partie des constituants végétaux auxquels il a été attribué des propriétés vis-à-vis de la santé. Ainsi, l'apport des polyphénols dans l'alimentation constitue une des hypothèses pour expliquer le « French paradox » (de Lorgeril et al., 2002 ; Cooper et al., 2004) par un effet de prévention contre les maladies cardiovasculaires. De même, leur effet antioxydant au sens large fait supposer également un rôle préventif d'une alimentation plus riche en polyphénols vis-à-vis du développement de certains cancers (Bagchi et al., 2014). Si la réalité de ces effets et leurs mécanismes ne sont pas définitivement établis actuellement, on peut dire que les cidres contribuent, comme les vins, à l'apport de nutriments non essentiels d'origine végétale (dont les polyphénols mais aussi le potassium) pour une alimentation diversifiée.

Outre leurs possibles «bénéfices santé», les composés phénoliques sont d'abord et de longue date particulièrement importants pour la filière car ils interviennent directement et fortement sur les caractéristiques sensorielles des produits. Leurs effets sensoriels directs sont principalement

l'amertume, l'astringence et la couleur mais il faut aussi signaler leur rôle très probable sur la formation de trouble post-clarification lors de la conservation en bouteille. Les polyphénols sont en réalité une famille de composés de structures diverses dont dépendent leurs propriétés et la grande diversité des variétés de pommes à cidre peut être mise à profit pour élaborer des produits typés. On peut citer en exemple, les cidres *Guillevic* de couleur jaune pâle, les cidres amertumés plus riches en tanins, et plus récemment les cidres rosés élaborés en partie avec des variétés de pommes à chair rouge. Cependant les conditions d'extraction ainsi que les opérations de traitement des moûts et des cidres peuvent modifier sensiblement ce potentiel polyphénolique apporté par la matière première.

Dans cet article, nous décrivons d'abord les différentes classes de polyphénols présentes dans les pommes ainsi que leurs structures en précisant le niveau de variabilité des pommes à cidre vis-à-vis de ces composés. Puis, nous détaillerons leurs propriétés parmi lesquelles leur propension à s'oxyder sous l'action de la polyphenoloxydase (PPO) et la capacité de certains à précipiter les protéines et à interagir avec les polysaccharides pariétaux. De leurs propriétés bien particulières découle également l'impact des procédés sur le devenir des polyphénols au cours de l'élaboration des cidres. Enfin, les propriétés optiques et gustatives de certains composés sont essentielles pour le cidrier car elles constituent une partie importante des caractéristiques sensorielles des cidres.

## 1. Les polyphénols de la pomme, une multiplicité de structures (catégories de polyphénols) portée par la diversité variétale

### 1.1. Le lien «historique» entre catégories de saveurs et polyphénols des pommes à cidre

La contribution essentielle des polyphénols de la pomme à la qualité des cidres n'est pas chose nouvellement connue. Déjà au 16<sup>ième</sup> siècle, Julien Le Paulmier dans son ouvrage « *De Vino et Pomaceo* » soulignait l'importance de mélanger des variétés douces et des variétés amères pour obtenir un « bon cidre » sans savoir à l'époque que les composants du fruit responsables de l'amertume étaient en fait les polyphénols (Travers, 1896). Ce n'est qu'en 1959 qu'un véritable classement des variétés de pommes à cidre françaises a été réalisé sur la base de deux critères biochimiques des moûts : l'acidité totale exprimée en milliéquivalent par litre et la teneur en « tanins totaux » exprimée en gramme par litre de moûts (Tavernier et Jacquin, 1949). Le terme de « tanins totaux » est alors imparfaitement utilisé pour désigner la totalité des polyphénols. On lui préférera le terme de « polyphénols totaux » ou « composés phénoliques totaux ». Sur ces bases, on distingue ainsi les pommes aigres et acidulées donnant des moûts peu concentrés en polyphénols et des pommes douces-amères ou amères, ces dernières étant parfois très riches en polyphénols (Tableau 1).

**Tableau 1** : Classification des principales variétés de pommes à cidres sur critères biochimiques des moûts

Catégories de saveurs	Acidité (meq.l <sup>-1</sup> )	Tanins* (g.l <sup>-1</sup> )
Douce	A < 60	T < 2
Douce-amère	A < 60	2 < T < 3
Amère	A < 60	T > 3
Acidulée	60 < A < 90	T < 2
Aigre	A > 90	T < 2

\* Le terme « tanin » correspond ici (improprement) à l'ensemble des composés phénoliques dosés par la méthode de Folin-Ciocalteu sans distinction des différentes catégories de polyphénols.

Ce classement est toujours utilisé mais la connaissance fine et détaillée des polyphénols des pommes à cidre s'est beaucoup enrichie ces vingt dernières années notamment par le développement des

méthodes de chimie séparatives telles que la HPLC, et plus récemment l'UHPLC couplées à des techniques de détection performantes comme la spectrométrie UV-visible et la spectrométrie de masse. Ainsi, le terme polyphénols se décline en plusieurs sous-classes de composés phénoliques ayant des structures moléculaires très variées avec, en conséquence, des contributions franchement différentes à la qualité des cidres. Et nous verrons que les nombreuses variétés de pommes à cidre présentent une large diversité pour leur composition polyphénolique (voir paragraphe 1.3).

### 1.2. Les différentes catégories de polyphénols de la pomme.

On distingue six catégories de composés phénoliques dans la pomme (Figure 1). Trois d'entre-elles, les acides hydroxycinnamiques, les catéchines et les procyanidines (dénommées « tanins condensés » dans leurs formes polymérisées) représentent en moyenne plus de 90 % des polyphénols du fruit et sont présentes dans tous les tissus (peau, pulpe et pépins) (Guyot, et al., 1998). Les trois autres catégories, dihydrochalcones, flavonols et anthocyanes, sont le plus souvent en quantités mineures dans le fruit mais se révèlent parfois essentielles en contribuant à certaines caractéristiques organoleptiques de cidres particuliers ou peuvent faire l'objet de valorisation par leur présence plus concentrée dans les marcs de pomme. Sans faire une revue exhaustive des structures moléculaires phénoliques de la pomme à cidre, soulignons simplement leur grande diversité structurale. Ainsi, la masse moléculaire varie de quelques centaines de daltons pour les acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de daltons pour certaines formes de tanins très polymérisées (Guyot, et al., 2001a). Les structures varient également par le nombre de fonctions phénols et par l'absence ou la présence de substituants non phénoliques. Ainsi, contrairement aux catéchines et procyanidines qui sont des molécules purement phénoliques, flavonols, dihydrochalcones et anthocyanes sont toujours glycosylés tandis que les acides hydroxycinnamiques sont substitués par l'acide quinique. Tous ces critères structuraux ont leur importance pour rendre compte de leurs propriétés. En particulier, le degré de polymérisation des tanins (nombre d'unités catéchines constitutives de la molécule de tanin) est déterminant dans leur capacité d'association avec polysaccharides et protéines avec des conséquences directes sur les critères organoleptiques des produits finis. Ces aspects seront évoqués plus en détail aux paragraphes 3 et 5.

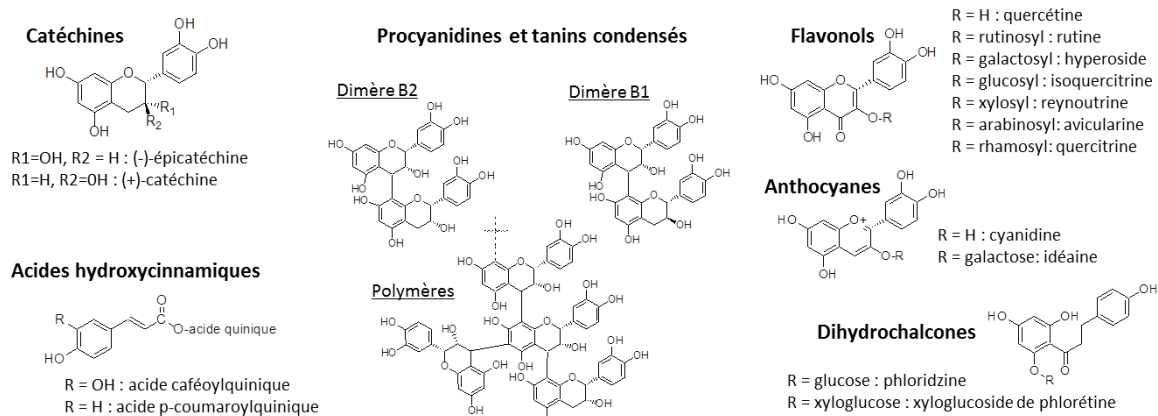
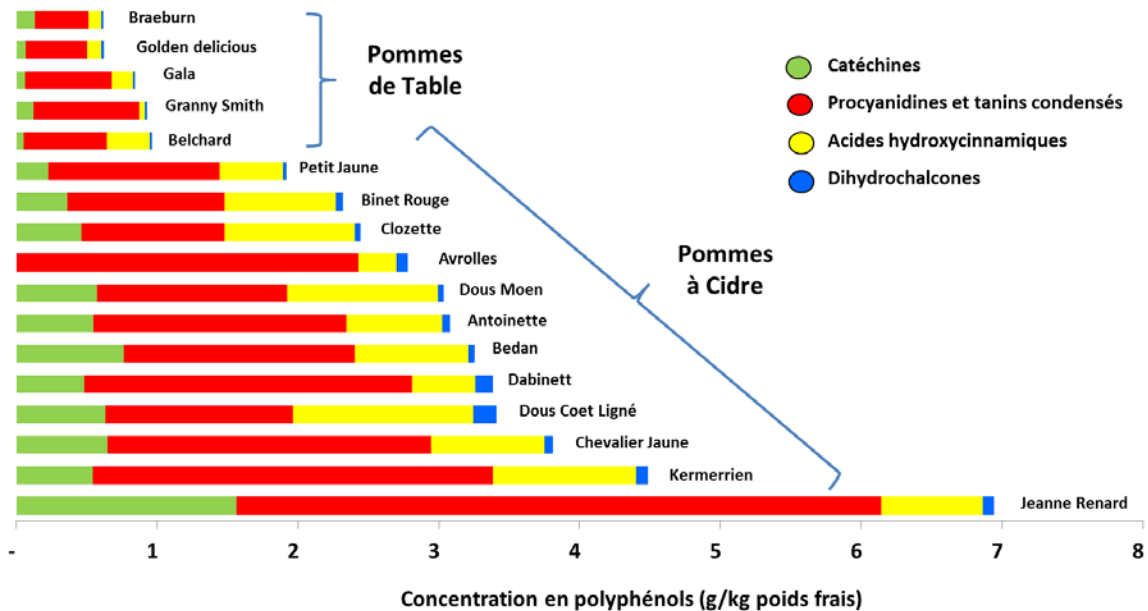


Figure 1: Les différentes catégories de polyphénols de la pomme

### 1.3 La diversité variétale de la pomme à cidre

Le verger cidricole français compte plusieurs centaines voire quelques milliers de variétés recensées comme « pommes à cidre » (Boré et Fleckinger, 1997). Sans évidemment explorer cette diversité de façon exhaustive, nos travaux de ces quinze dernières années ont permis de mettre en évidence la grande diversité des profils polyphénoliques des principales variétés cidrières, notamment parmi celles

recommandées et inscrites au catalogue CTPS (IFPC, Site Web). La Figure 2 met en évidence cette diversité polyphénolique variétale des pommes à cidre tant sur les aspects qualitatifs que quantitatifs (Sanoner et al., 1999). Les variétés de table apparaissent nettement plus pauvres en composés phénoliques que les variétés à cidre et ceci même comparées aux variétés à cidre classées « douces » ou « acidulées » pourtant plutôt considérées comme pauvres en polyphénols (Tableau 1).



**Figure 2** : Profils polyphénoliques de variétés de pommes à cidre et de pommes de table (d'après Sanoner et al., 1999 et Guyot et al., 2002)

L'utilisation de la thiolysse couplée à la HPLC en phase inverse (Guyot et al., 2001b), une méthode analytique particulièrement bien adaptée au dosage précis de la catégorie des procyanidines et tanins condensés même dans leurs formes très polymérisées, a véritablement permis de mesurer la juste contribution de ces catégories de composés aux profils polyphénoliques des fruits : quelle que soit la variété et cela se vérifie aussi pour les pommes de table (Guyot et al., 2002), la catégorie des tanins (procyanidines oligomères et tanins condensés) correspond bien à la classe majoritaire des polyphénols de la pomme (Figure 2). Leur concentration dans le fruit est cependant très variable selon les variétés de même que leur structure et en particulier leur degré moyen de polymérisation (DP<sub>n</sub>). A ce propos, on soulignera le cas très particulier de variétés comme *Avrolles* (Figure 2) ou *Guillevic* (non représenté) qui contiennent des teneurs importantes en tanins exceptionnellement polymérisés avec des DP<sub>n</sub> de l'ordre de 30 à 70.

Comme le montre aussi la Figure 2, catéchines, acides hydroxycinnamiques et dihydrochalcones sont aussi des catégories dont les concentrations varient en fonction de la variété. On comprend de ce fait que la seule « teneur en polyphénols totaux » dans un fruit ou dans un moût est à l'évidence largement insuffisante pour rendre compte de la diversité polyphénolique des variétés de pommes à cidre. Comparons pour exemple les variétés *Avrolles* et *Dous Moen*. Bien que leurs fruits présentent des teneurs en polyphénols sensiblement équivalentes, on s'aperçoit que leur répartition dans les catégories est drastiquement différente. On souligne même l'absence de catéchines dans la variété *Avrolles* avec des tanins hautement polymérisés représentant près de 90% des polyphénols. De fait, ces deux variétés ont des comportements technologiques excessivement contrastés avec des conséquences marquées sur les qualités organoleptiques des produits finis utilisant ces variétés en proportions significativement différentes. Plus récemment, la variabilité génétique des polyphénols de la

pomme à cidre a été précisée par l'analyse fine des profils polyphénoliques des fruits de plusieurs centaines d'individus correspondant à une descendance issue d'un croisement entre une pomme à cidre et une pomme de table (Verdu et al., 2014a) et certains QTLs impliqués dans le contrôle de la biosynthèse des procyanidines et de leur degré de polymérisation ont pu être identifiés (Verdu et al., 2014b).

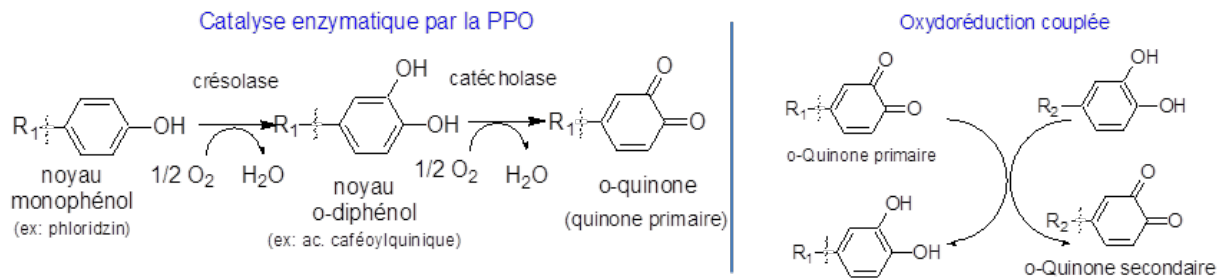
Notons aussi que l'état de maturité des fruits peut avoir des conséquences sur les teneurs en polyphénols. Ainsi, lors de la période de maturation pré-récolte qui correspond à la phase régression de l'amidon et de sa conversion en sucres, nous avons observé, pour plusieurs variétés à cidre, une légère diminution des teneurs en différentes catégories de composés phénoliques dans les fruits (Guyot et al., 2003). Dans le cas général, cela avait peu de conséquences sur les teneurs observées dans les moûts, à l'exception de la variété Avrolles qui a montré une très faible extraction de ses tanins polymérisés pour les fruits mûrs alors que l'extraction s'est avérée massive lorsque réalisée à partir de fruits immatures. En revanche, une maturation post-récolte des fruits, bien que n'affectant pas la teneur des composés phénoliques dans les fruits, se traduit par une augmentation des teneurs en polyphénols dans les moûts obtenus (travaux non publiés).

## **2. Des polyphénols aux propriétés spécifiques liées à leur diversité structurale.**

En technologie cidricole, la phase d'extraction du moût, qui correspond au râpage et au pressurage des fruits, est une étape essentielle au cours de laquelle les polyphénols sont particulièrement concernés par des phénomènes de partitions physicochimiques et/ou des réactions biochimiques et chimiques avec des conséquences notoires sur les qualités sensorielles des produits finis: (i) certains polyphénols s'oxydent par voie enzymatique en présence d'oxygène, (ii) certains polyphénols s'adsorbent sur les structures polysaccharidiques pariétales insolubles des fruits, (iii) ces deux phénomènes sont concomitants, et c'est ce dernier point qui rend particulièrement complexe leur étude et leur compréhension. Signalons aussi que l'oxydation entraîne une consommation d'oxygène qui, dans le cas des moûts les plus riches en polyphénoloxydase (PPO), est suffisamment rapide pour entrer en compétition avec les micro-organismes et intervenir dans la succession des flores lors de la fermentation. Par ailleurs, les polyphénols et en particulier les procyanidines possèdent la propriété de se complexer et de s'associer aux protéines avec des conséquences sensorielles notoires lorsqu'il s'agit de protéines salivaires. Enfin, ces propriétés sont à mettre directement en relation avec certaines déstabilisations colloïdales conduisant à l'apparition de troubles et de précipités lors du stockage des cidres en bouteille. Ainsi, en s'appuyant largement sur les résultats de nos travaux, les paragraphes suivants visent à décrire de façon synthétique ces mécanismes d'oxydation et d'adsorption dans le contexte cidricole. Nous y développons aussi quelques éléments de discussions issus de travaux récents sur le rôle des polyphénols, et en particulier des procyanidines et tanins condensés, dans la perception de l'amertume et l'astringence des cidres.

### *2.1 Oxydation enzymatique des polyphénols en contexte cidricole*

Polyphénols, polyphénoloxydase (PPO) et oxygène moléculaire sont, sans conteste, les trois acteurs majeurs impliqués dans un scénario qui aboutit à l'oxydation d'une partie des polyphénols du fruit (Nicolas et al., 1994) et à la formation de produits d'oxydation polyphénoliques dans le moût.



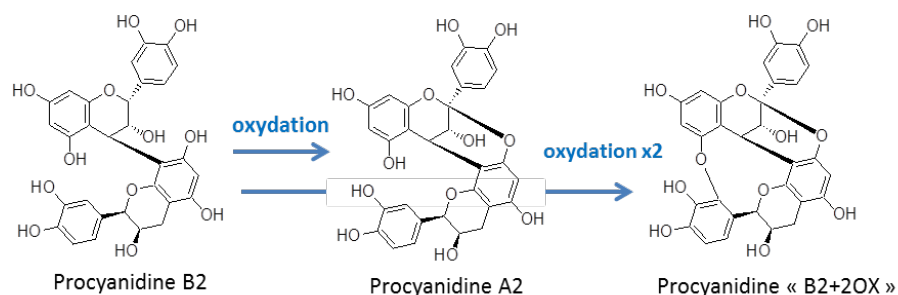
**Figure 3:** Formation des *o*-quinones par voies enzymatiques (PPO) et oxydoréductions couplées

Dans les tissus intègres du fruit, ces trois acteurs sont différemment compartimentés: les polyphénols sont dans les vacuoles des cellules, la polyphénoloxydase se trouve localisée dans les plastes tandis que l'oxygène est significativement présent dans les méats intercellulaires. Lors du râpage et du pressage, la déstructuration cellulaire aboutit à la mise en contact des polyphénols et de la PPO en présence d'oxygène. Le principal substrat de l'activité catécholase de la PPO dans la pomme, à savoir l'acide caféoylquinique (Figure 1), est alors converti en son *o*-quinone. Les dihydrochalcones (phloridzine et xyloglucoside de phlorétine) sont aussi potentiellement concernées par cette oxydation enzymatique du fait de l'activité crésolase de la PPO (Figure 3).

Soulignons que certaines catégories de polyphénols et c'est le cas des procyanidines et des tanins condensés, bien que non substrats des PPO, sont en partie convertis en *o*-quinones par un mécanisme d'oxydoréduction couplée (Figure 3). On parle alors de quinones secondaires. La (-)-épicatéchine est également oxydée en grande partie par ce mécanisme bien qu'aussi substrat de la PPO.

### **2.1.1 Revisitons l'idée préconçue de la polymérisation des quinones et de la formation systématique de produits colorés par oxydation.**

L'idée court encore souvent que ces *o*-quinones, qu'elles soient primaires ou secondaires, évoluent vers des formes polymérisées complexes souvent désignées par le terme imprécis de « mélanoidines » ou « pigments bruns ». Par ailleurs, on considère encore souvent injustement que l'oxydation des polyphénols aboutit surtout à des produits colorés en se focalisant sur le terme de « brunissement enzymatique ». Beaucoup de résultats de nos travaux sur la formation et la caractérisation structurale des produits d'oxydation en modèle « pomme, jus et cidre » ne vont pas dans ce sens (Guyot et al., 1996 ; Bernillon et al., 2004 ; Guyot et al., 2008 ; Poupard et al., 2011). Certes, les *o*-quinones sont des espèces fortement réactives et instables pouvant conduire à la formation d'autres espèces phénoliques instables tels que des radicaux semi-quinones. Mais le plus souvent, au final, ces espèces semblent se stabiliser par des mécanismes de dimérisation et/ou de réarrangements intramoléculaires. Ce mécanisme est par exemple illustré par l'oxydation de la procyanidine dimère B2 dans un milieu mimant les conditions du jus de pomme (Poupard et al., 2011).



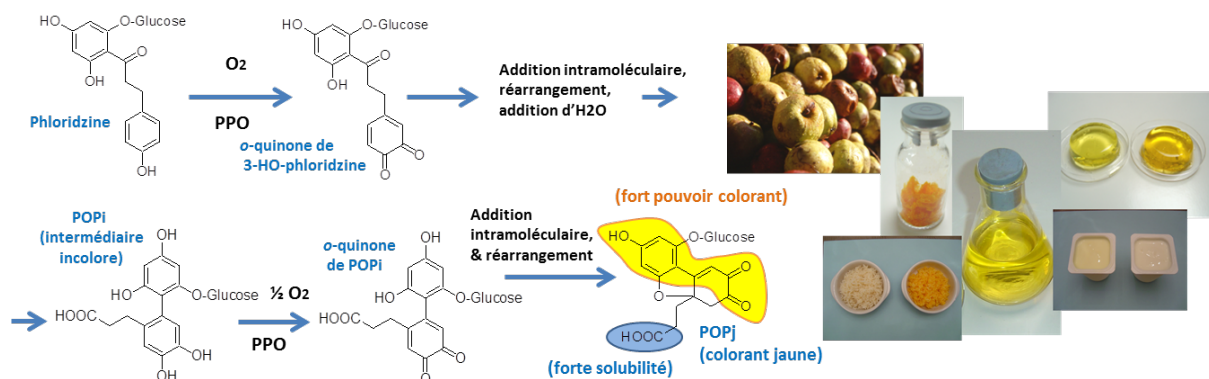
**Figure 4 :** Oxydation de la procyanidine B2 en modèle « jus de pomme » (d'après Poupard et al., 2011)



On a ainsi pu montrer que, même si ce n'est pas la seule réaction observée, l'oxydation en modèle jus de pomme permet la conversion des structures de procyanidines de type B vers des structures de type A, et même vers des structures encore plus oxydées et stabilisées par la formation de deux liaisons interflavoniques supplémentaires (Figure 4). L'outil HPLC couplé à la spectrométrie de masse nous a permis de confirmer ce type de mécanisme d'oxydation et d'additions intramoléculaires pour des procyanidines plus polymérisées telles que des formes trimères, tétramères et pentamères (résultats non publiés). On souligne que ces produits d'oxydation des tanins mais aussi beaucoup parmi ceux issus de l'oxydation d'autres molécules phénoliques de la pomme (acides caféoylquinique, catéchines) se révèlent être des molécules incolores qui, tout en étant pourtant dans des états d'oxydation relativement élevés, ne contribuent donc pas à la couleur des jus et des cidres. En d'autres termes, retenons que l'absence de « brunissement » d'un jus de pomme ne signifie pas forcément qu'il n'y a pas eu oxydation des polyphénols.

### 2.1.2 Cas particulier de quelques produits d'oxydation colorés : le POP (produit d'oxydation de la phloridzine) et les déhydrocatéchines de type A.

Nos travaux sur l'oxydation des polyphénols de la pomme nous ont cependant permis de mettre en évidence des cas particuliers conduisant à la formation de molécules colorées. L'exemple du POP, produit d'oxydation de la phloridzine, est sans conteste le plus marquant. Comme mentionné en paragraphe 1.2, la phloridzine est une molécule phénolique assez spécifique de la pomme et particulièrement concentrée dans les pépins. En outre, c'est un substrat de l'activité crésolase de la PPO (Figure 3). Cette molécule présente un comportement à l'oxydation très différent du cas le plus fréquemment rencontré pour les autres catégories de polyphénols de la pomme pour lesquelles l'oxydation enzymatique d'une molécule conduit à une multiplicité de produits correspondant à de nombreuses formes isomères issues de dimérisation et/ou de réarrangements intramoléculaires (Le Guerneve et al., 2004 ; Guyot et al., 2007). Ainsi, l'oxydation de la phloridzine par la PPO de pomme s'exerce de façon franchement monodirectionnelle en mettant en œuvre deux étapes d'oxydation successives et deux étapes de réarrangements par addition intramoléculaire ainsi que l'addition d'une molécule d'eau (Figure 5). Au final, la molécule qui s'accumule, le POPj, présente un chromophore jaune et une fonction carboxyle lui conférant une très forte solubilité dans l'eau (Figure 5).



**Figure 5 :** Schéma réactionnel de formation du POPj et quelques illustrations d'applications

La molécule, pouvant être produite à partir d'extrait enrichi en phloridzine issu de marc de pomme et en utilisant un extrait PPO de pomme, a fait l'objet d'un brevet (Sanoner et al., 2005). Elle se positionne comme un substituant potentiel de la tartrazine (E102).

La catégorie des catéchines peut aussi conduire par oxydation à la formation de produits colorés jaunes nommés déhydrocatéchines A. Ces molécules résultent de mécanismes combinant oxydation enzymatique en o-quinone, dimérisation, ré-oxydation et réarrangement intramoléculaire (Guyot et al.,

1996). Ces molécules, facilement formées en solutions modèles, sont cependant difficilement détectées dans les moûts et les cidres.

## *2.2. Les procyanidines et tanins condensés sont très hydrosolubles et interagissent fortement avec polysaccharides et protéines*

Parmi les différentes catégories de polyphénols constitutives des fruits à cidres et contrairement à l'idée reçue, les procyanidines, et ceci même sous leurs formes hautement polymérisées (tanins condensés), demeurent très fortement solubles en milieu aqueux (Zanchi et al., 2009). Elles présentent, par ailleurs, une très forte affinité pour les structures protéiques en s'y associant et en formant des complexes et des agrégats pouvant précipiter (Le Bourvellec et Renard, 2012). Le terme « tanin » est d'ailleurs directement lié à cette propriété d'interaction avec les protéines (Bate-Smith et Swain, 1962). De la même façon, les procyanidines ont la capacité de s'adsorber fortement sur les structures polysaccharidiques composant les parois cellulaires des tissus de pomme (Renard et al., 2001). Les associations tanins-protéines sont essentiellement gouvernées par des interactions hydrophobes et par la formation de liaisons hydrogènes impliquant la fonction phénol par son caractère acide (donneur de proton). L'adsorption des tanins sur les polysaccharides de la paroi végétale semble régie par les mêmes types d'interactions (Renard et al., 2001 ; Le Bourvellec et al., 2004b). Plusieurs facteurs influent sur la capacité d'association entre tanins et protéines ou polysaccharides (Le Bourvellec et Renard, 2012). Parmi ceux-ci, on peut citer la structure des tanins, celle des protéines ou polysaccharides, les concentrations relatives des différentes espèces, les conditions du milieu (nature du solvant, force ionique, température, pH,...). Sans faire ici une revue exhaustive des interactions entre tanins et macromolécules, on peut souligner que la taille des tanins, en relation directe avec le degré de polymérisation (Zanchi et al., 2009), est un critère majeur influençant leur capacité d'interaction (Le Bourvellec et Renard, 2012). De façon générale, les tanins les plus polymérisés ont davantage de capacité à précipiter les protéines ou à s'adsorber sur les structures pariétales. La structure des protéines est aussi un critère important. Ainsi, les protéines riches en proline, du fait d'une structure souvent moins compacte, sont aussi celles qui ont le plus d'aptitude à se complexer avec les tanins. Ce point explique par exemple la capacité de la gélatine à éliminer efficacement la fraction la plus polymérisée des tanins dans des opérations de clarification post fermentaire telles que le collage protéique. La proline est aussi fortement présente dans la structure des protéines salivaires qui se trouvent en partie précipitées dans la cavité buccale au contact des tanins. La perte de lubrification qui s'en suit est responsable de la sensation d'astringence. De même, la nature du polysaccharide est essentielle. Ainsi, l'affinité des procyanidines de pomme pour plusieurs types de polysaccharides décroît dans l'ordre suivant : pectine >> xyloglucane > amidon > cellulose (Le Bourvellec et al., 2005b).

On comprend donc que ces propriétés auront des conséquences directes tant dans certaines étapes unitaires de l'élaboration des cidres et jus de pomme (râpage, pressage, clarification, collage...) que dans les qualités gustatives des cidres et leur aptitude à la conservation sans perte de leur stabilité colloïdale. Ces aspects sont davantage développés dans les paragraphes suivants.

### **3. Polyphénols et impact des procédés.**

Les polyphénols du cidre sont avant tout impactés par le choix variétal mais la teneur finale, dans les moûts et les cidres, est souvent bien inférieure à celle des fruits (Guyot et al., 2003). De plus, la comparaison systématique de la composition phénolique des fruits à celle de leurs jus montre que les différentes classes de polyphénols ne se répartissent pas d'une façon identique entre les moûts et les marcs, les taux de transfert du fruit vers le moût étant nettement plus bas pour les procyanidines. Au-delà de cette observation liée à l'étape d'extraction du moût, des opérations unitaires comme le collage ou des phénomènes comme l'oxydation, vont aussi impacter quantitativement et qualitativement la composition du cidre en polyphénols et, plus particulièrement, en procyanidines. Les perceptions

d'amertume et d'astringence étant principalement dues à la teneur et au degré de polymérisation des procyanidines, le choix des conditions de traitement ne seront pas neutres sur le plan sensoriel même par rapport au choix variétal. A noter toutefois que les interactions avec les autres saveurs comme le sucre et l'acidité doivent également être prises en compte pour une bonne compréhension de ces perceptions.

Cette partie a pour objectif i) de montrer l'impact biochimique des opérations présentant un effet significatif sur les polyphénols et ii) de hiérarchiser les effets des différentes opérations unitaires par comparaison à l'effet variétal sur le plan de la perception de l'amertume et de l'astringence du cidre.

### 3.1 Modulation du contenu polyphénolique lors de l'extraction

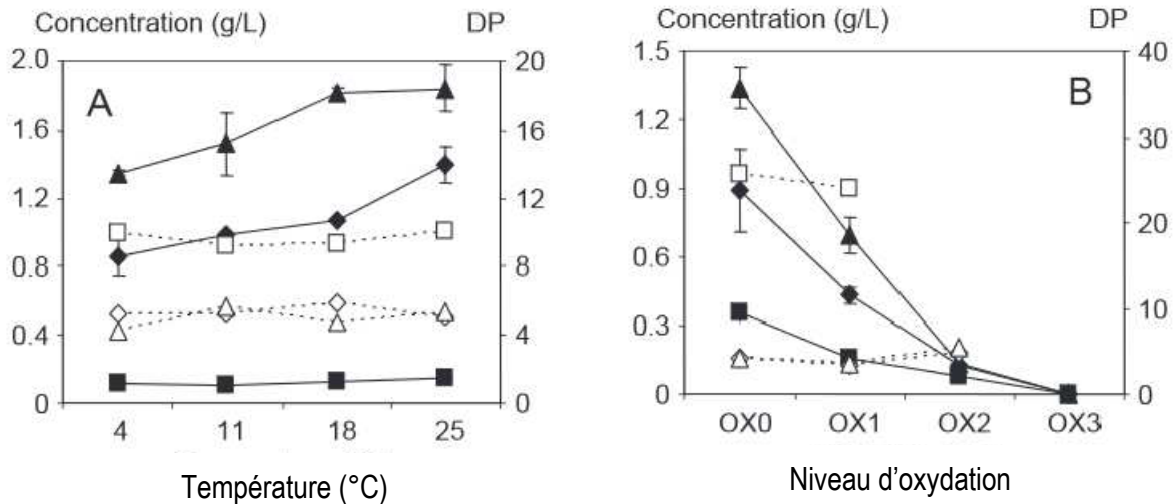
L'existence d'une forte adsorption des procyanidines sur les parois de pomme a été clairement démontrée par l'INRA URC-BFL en utilisant des parois isolées et des extraits polyphénoliques contenant uniquement des composés phénoliques natifs (Renard et al., 2001 ; Le Bourvellec et al., 2004a ; Le Bourvellec et al., 2004b ; Le Bourvellec et al., 2005a ; Le Bourvellec et al., 2005b, Le Bourvellec et al., 2009). L'impact des conditions (l'acidité, la force ionique, la teneur en procyanidines et leur DP<sub>n</sub>, la quantité de paroi et la température) sur l'équilibre d'adsorption a été quantifié et modélisé et permet d'expliquer en grande partie la perte de polyphénols lors de l'extraction. Néanmoins, l'étape d'extraction, en déstructurant les tissus, correspond également à la mise en contact des polyphénols avec la PPO et l'oxygène. La présence simultanée de ces trois éléments permet l'oxydation des polyphénols et la formation de polyphénols néoformés qui n'étaient pas pris en compte dans le modèle. Par la suite, les effets de différents facteurs identifiés comme étant les plus significatifs sur le transfert des polyphénols du fruit vers le moût (la température, l'oxydation et la durée de macération de la râpüre) ont été évalués de façon plus globale, en conditions pilote, sur un choix contrasté de variétés cidricoles (Renard et al., 2011).

Au cours de l'extraction, la râpüre est parfois conservée en cuve entre le râpage de la pomme et le pressage pendant une durée variable. Cette étape, appelée cuvage en cidrerie, provoque une macération qui permet la diffusion et la mise en contact nécessaires à l'adsorption des polyphénols sur les parois cellulaires. L'impact de cette étape de macération sur les polyphénols est à la fois quantitatif (réduction de la concentration de polyphénols) et qualitatif (modification du profil des polyphénols en général et des procyanidines en particulier). L'effet qualitatif est dû à la forte affinité des procyanidines de haut DP pour la paroi. L'adsorption sélective qui en résulte entraîne une augmentation relative des petits DP. La température, sur la plage de 4 à 25°C, modifie significativement le rendement de transfert des procyanidines du fruit vers le moût (Figure 6A) au cours du cuvage.

Cet effet de la température s'explique par le fait que les liaisons de faible énergie qui sont mises en œuvre dans ces adsorptions sont nettement favorisées par les températures basses : la rétention est donc maximale lors d'un cuvage froid. Pour les autres polyphénols, le taux de transfert est variable : il est très élevé pour les acides hydroxycinnamiques (acides caféoylquinique et p-coumaroylquinique) ; il est en revanche plus faible pour les dihydrochalcones (phloridzine et xyloglucoside de phlorétine). Pour ces composés, le taux de transfert n'est pas affecté par l'adsorption sur les parois mais par d'autres mécanismes : les dihydrochalcones diffusent au cours de la macération et la température est plutôt favorable au transfert tandis que les acides hydroxycinnamiques peuvent être oxydés au cours de la même opération et diminuer avec la température.

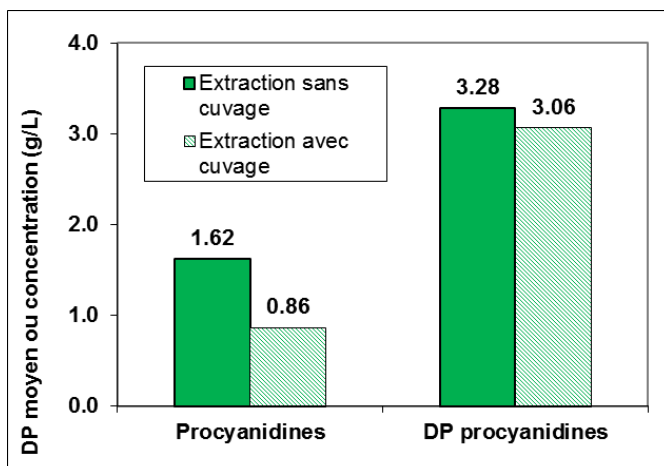
Comme discuté précédemment, l'oxydation des polyphénols produit des composés phénoliques néoformés qui ont des propriétés différentes des composés natifs dont ils dérivent. L'impact le plus perceptible est l'apparition de la couleur qui, dans les cidres, est due à des polyphénols néoformés absorbant certaines radiations dans le visible (entre 400 et 700 nm). Les catéchines et l'acide chlorogénique sont très impliqués dans cette coloration. Mais l'oxydation peut aussi modifier la structure des procyanidines et ainsi modifier leur affinité pour la paroi. Après oxydation, les procyanidines ont

d'avantage d'affinité pour les parois (Le Bourvellec et al., 2009) et inhibent d'avantage la PPO (Le Bourvellec et al., 2004), ce qui suggère une plus forte réactivité vis-à-vis des protéines (Poupard, 2008). Par ailleurs, dans le cas d'une oxydation en présence de parois, plusieurs observations ont amené à faire l'hypothèse d'une possible addition directe des quinones sur les composés pariétaux. Les résidus polyphénoliques seraient alors liés aux parois par des liaisons covalentes non réversibles et non affectées par les températures élevées. Ainsi, quels que soient les mécanismes, l'oxydation de la râpüre modifie à la fois la teneur des moûts en composés phénoliques natifs et leur couleur. Ce traitement peut conduire, en cas d'hyper-oxydation, jusqu'à l'absence de passage de composés phénoliques natifs dans le moût (Figure 6B).



**Figure 6 :** Transfert de procyanidines du fruit vers le moût pour différentes variétés (*Douce Moen* (losange), *Guillevic* (carré) et *Kermerien* (triangle)). Concentration en procyanidines (symboles pleins) et leur degré de polymérisation (symboles blancs) dans les moûts obtenus à différentes températures (A) et pour différentes modalités d'oxydation de la râpüre (B). OX0 : sans oxydation, OX1 : macération 20 min à l'air sans agitation, OX2 : macération 20 min à l'air avec agitation, OX3 : macération 4 h à l'air avec agitation. Température 11-15°C. (d'après Renard, Le Quéré et al. 2011)

La Figure 7 résume bien les effets biochimiques des conditions d'extraction en illustrant les modifications quantitatives et qualitatives de la fraction « procyanidines » dans une expérimentation où sont comparés deux itinéraires technologiques extrêmes : d'une part un pressage lent (250 kg/h) d'une râpüre à 2°C précédé d'un cuvage d'une heure à cette même température et, d'autre part un pressage rapide (500 kg/h) d'une râpüre à 15 °C sans cuvage. L'ensemble des conditions qui favorisent l'adsorption élimine près de 50 % des procyanidines tout en réduisant le degré de polymérisation moyen des procyanidines restantes.

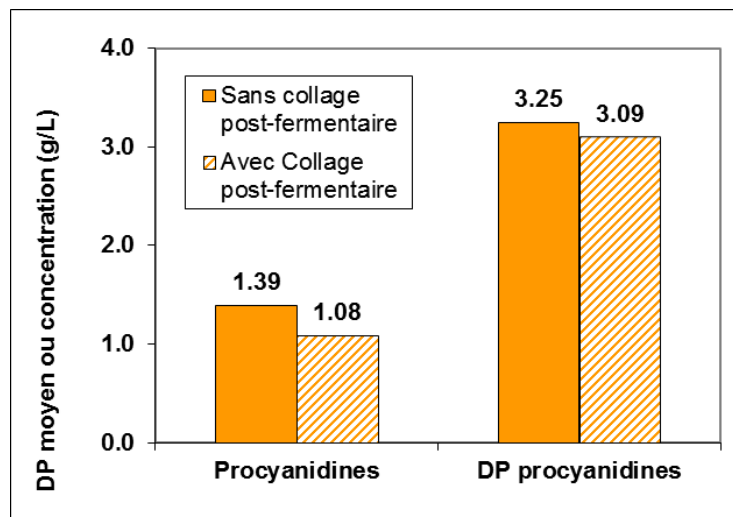


**Figure 7 :** Effet du type d'extraction sur la teneur et le degré de polymérisation des procyanidines du moût

### 3.2 Modulation du contenu polyphénolique par les clarifications

L'impact des différents modes de clarification préfermentaire sur la composition en polyphénols des moûts a été mesuré pour différentes variétés cidricoles contrastées (Hubert et al., 2007). Si la teneur en acides hydroxycinnamiques n'est pas modifiée de façon significative, celle des flavan-3-ols, peut au contraire être influencée par la clarification. La dépectinisation enzymatique suivie d'un collage à la gélatine diminue fortement les procyanidines (-30 %) et en réduit nettement le degré de polymérisation moyen (de 2.2 à 1.5). En revanche, après une dépectinisation suivie d'une simple décantation ou d'une microfiltration, la perte de procyanidines reste faible (-10 % à -14% par rapport au moût brut). La clarification pré-fermentaire par gélification des pectines ne modifie pas significativement la teneur en polyphénols dans les conditions expérimentales bien qu'une réduction significative ait pu être observée dans la pratique.

La clarification post-fermentaire par collage à la gélatine fait également diminuer significativement la teneur en polyphénols (Figure 8). Pour la plupart des cidres, cette diminution est exclusivement liée à la diminution des procyanidines (de 6 à 35 %). Pour les produits plus riches en polyphénols, on observe également une diminution de la teneur en acides hydroxycinnamiques. En revanche, les flavan-3-ols monomères et les dihydrochalcones ne sont pas modifiés. L'élimination partielle des procyanidines s'accompagne également d'une diminution de leur degré de polymérisation moyen : le collage à la gélatine favorise également l'élimination des composés phénoliques les plus polymérisés.



**Figure 8** : Effet du collage post-fermentaire sur la teneur et le degré de polymérisation des procyanidines du cidre.

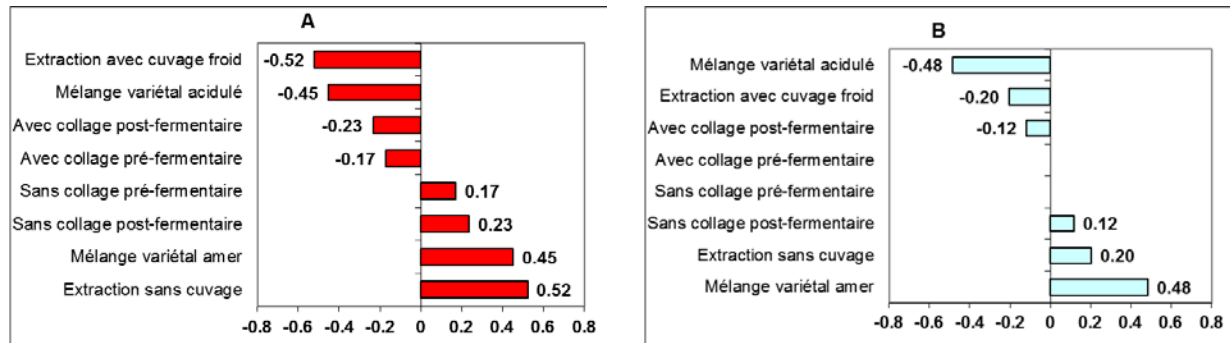
### 3.3 Impact des conditions de transformation sur l'amertume et l'astringence

Durant l'expérimentation sur la macération de la râpure déjà décrite plus haut (Renard et al., 2011), il a été montré que l'oxydation de la râpure au cours du cuvage peut modifier très fortement les perceptions sensorielles d'amertume et d'astringence et dans une moindre mesure les saveurs sucrée et acide. Cependant, les oxydations maximales de cette expérimentation sont des conditions extrêmes, peu fréquentes dans la réalité. Une expérimentation globale sur la production de cidre a été réalisée, dans des conditions proches de la production classique, pour évaluer et hiérarchiser l'impact des différents procédés sur les perceptions par rapport à l'impact variétal.

La Figure 9 représente sous forme d'histogramme les coefficients du modèle statistique reliant les deux perceptions aux conditions de production ayant un effet significatif (chaque condition étant codée -1 et +1). Ainsi, il est possible de hiérarchiser les effets principaux et les effets d'interaction de ces conditions. Pour l'astringence, les facteurs ayant le plus d'impact sont le type d'extraction ( $\pm 0,52$ ) et la variété ( $\pm 0,45$ ). La réalisation d'un cuvage froid en amont du pressage peut donc « compenser » en partie le choix



variétal. La réalisation d'une clarification par collage soit pré ou post-fermentaire a aussi un effet significatif mais plus faible ( $=\pm 0,23$ ). Les impacts organoleptiques observés vont dans le sens d'une diminution de l'astringence avec la réalisation d'un cuvage et d'une clarification par collage. Pour l'amertume, c'est le choix variétal qui a le plus d'influence ( $\pm 0,48$ ) et le type d'extraction avec ou sans cuvage a un effet bien moins important ( $< \pm 0,2$ ).



**Figure 9** : Effets des différentes modalités sur les notes d'astringence (A) et d'amertume (B). (gamme de notation de 1 à 5)

Deux types de conséquences peuvent être déduites de ces observations : i) le choix variétal module de façon équivalente l'amertume et l'astringence et ii) les procédés technologiques (type d'extraction, collage pré-fermentaire et collage post-fermentaire) diminuent plus l'astringence que l'amertume. Autrement dit, bien que l'amertume et l'astringence soient liées à une même famille de polyphénols, les procédés technologiques permettent un découplage partiel des deux perceptions alors que le simple assemblage variétal modifie simultanément les deux. Par ailleurs, l'efficacité des collages pré- ou post-fermentaire dans ce but est moindre que celle des conditions d'extraction.

#### 4. Saveurs et sensations somesthésiques des polyphénols

Pourquoi intituler ce paragraphe «saveur et sensations somesthésiques» et non pas plus simplement «amertume et astringence»? En fait, il s'avère qu'une très grande partie de la littérature sur les polyphénols dans les matrices alimentaires se concentre sur le rôle de polyphénols et plus particulièrement des proanthocyanidines sur l'amertume et l'astringence (Kallithraka et al., 1997; Peleg et al., 1999 ; Vidal et al., 2003 ; Vidal et al., 2004 ; Lesschaeve et Noble, 2005). Si l'amertume est bien une saveur, l'astringence est une sensation avant tout tactile perçue en bouche produisant une impression de sécheresse et de resserrement des muqueuses (Breslin et al., 1993). C'est donc une sensation somesthésique<sup>1</sup>. Même s'il est largement accepté que les interactions entre les proanthocyanidines et les protéines salivaires ont un rôle déterminant dans la perception de l'astringence par la formation de complexes tanins-protéines, qui précipitent diminuant la capacité lubrifiante de la salive, les mécanismes physiologiques et physicochimiques ne sont pas encore totalement élucidés (Ma et al., 2014). L'amertume, pour sa part, résulte de l'interaction des composés amers avec des récepteurs protéiques situés au sein des bourgeons gustatifs dans des cellules sensorielles. Les récepteurs à l'amertume de certains composés comme la catéchine sont aujourd'hui identifiés. Mais ce n'est pas le cas pour les molécules de plus grande taille comme les oligomères et les polymères d'épicatéchine qui composent les produits cidricoles.

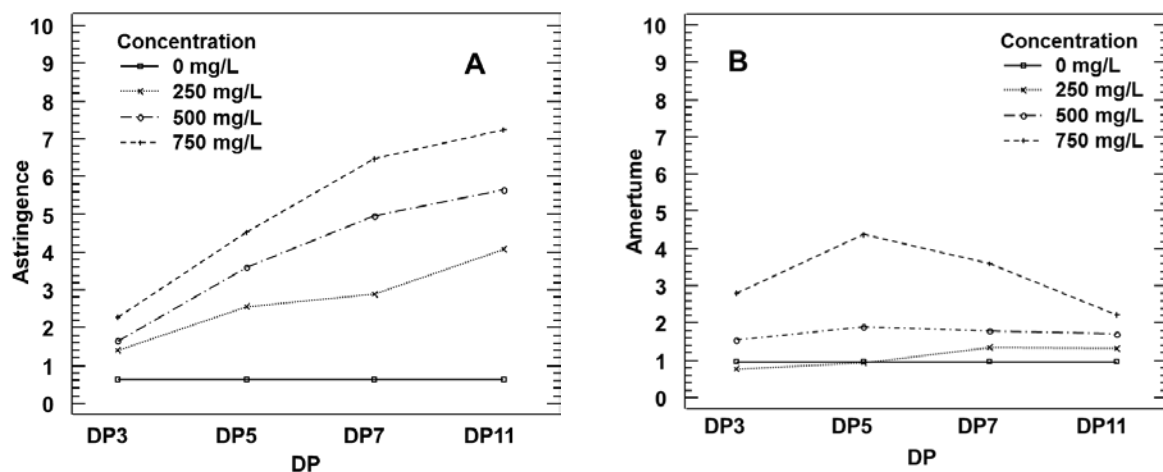
<sup>1</sup> Une sensation somesthésique est une perception consciente via des organes comme la peau, les viscères, le système musculaire et ostéo-articulaire.

Mais limiter l'impact des polyphénols à leur action sur ces deux sensations est réducteur. En effet, l'acidité et le sucré, qui sont deux attributs importants dans les caractéristiques organoleptiques des cidres, sont également modifiés en présence de polyphénols par le jeu d'interactions chimiques, physiologiques ou cognitives.

#### 4.1 La concentration et le degré de polymérisation des procyanidines régissent l'amertume et l'astringence

Les procyanidines de pommes à cidre sont, comme nous l'avons vu précédemment, constitué majoritairement d'unités épicatechines. Ils peuvent par conséquent avoir un impact différent des proanthocyanidines du vin qui présentent une forte proportion de prodelphinidine (d'unité catéchine) et peuvent être également galloylés. Seuls, les travaux de Lea et Arnold (1978) et plus récemment ceux de Symoneaux et al. (2014a) et Symoneaux et al. (2014b) étudient la particularité des procyanidines de pommes dans la matrice cidricole, notamment en travaillant avec des extraits purifiés de procyanidines de pommes permettant d'étudier l'impact du degré de polymérisation sur la perception indépendamment de la concentration.

La concentration en procyanidines et le degré de polymérisation sont déterminants dans l'amertume et l'astringence perçues de solutions modèles hydroalcooliques contenant du sucre et de l'acide malique. Pour l'astringence, il est observé (Figure 10 A) qu'elle augmente avec la concentration et le degré de polymérisation. De plus, cette augmentation est plus forte lors du passage de 250 mg/L à 750 mg/L pour les échantillons avec un degré de polymérisation élevée que ceux avec des procyanidines de petites tailles. Ce même résultat est observé dans des solutions plus complexes contenant des pools de procyanidines variant au niveau du degré moyen de polymérisation pour lesquels l'augmentation d'astringence était plus forte à mesure que la concentration augmentait pour les échantillons présentant un degré moyen de polymérisation plus élevé.



**Figure 10** : Effets du degré de polymérisation (DP) des procyanidines sur les notes d'astringence (A) et d'amertume (B) (d'après Symoneaux et al., 2014a).

Concernant l'amertume, Symoneaux et al. (2014a,b) ont identifié (Figure 10 B), comme l'avaient observé Lea et al (1978) une plus forte amertume pour les procyanidines tétramères et pentamères. Cependant, il faut noter que cet effet n'est rencontré que pour les échantillons contenant 750 mg/L. En dessous, le degré de polymérisation influence peu l'amertume et c'est alors la concentration qui modifie

globalement cette sensation. A 250 mg/L, quel que soit le DP, les dégustateurs font peu de différence avec une solution sans procyanidines.

#### 4.2 Les procyanidines peuvent interagir sur le sucré et l'acidité

La présence de procyanidines en plus ou moins grande quantité dans les produits cidricoles a également un impact sur le sucré et l'acidité. Les effets supprimeurs entre les composés amers et sucrés sont bien décrits dans la littérature mais le plus souvent avec d'autres molécules que les procyanidines. De la même manière que la caféine ou le sulfate de quinine (Lyman et Green, 1990 ; Keast et Breslin, 2003 ; Keast, 2008), les procyanidines peuvent diminuer la perception sucrée. Aussi, la concentration en procyanidines mais également le degré de polymérisation de celles-ci modulent le sucré. Plus le produit contient de procyanidines, moins l'échantillon sera perçu sucré. Dans une matrice cidricole, les variations de fructose qui est le sucre majoritaire, sont beaucoup plus impactant sur la perception sucrée que celles des polyphénols. Mais, à même concentration de sucre, la concentration en procyanidines peut moduler assez fortement le sucré. De même, si l'échantillon contient une fraction polyphénolique avec des procyanidines plus amères, il sera perçu moins sucré que d'autres échantillons avec les mêmes concentrations des autres composés (sucre, alcool, acide et polyphénols totaux).

Enfin, l'acidité perçue semble être augmentée en présence d'une plus forte concentration en procyanidines. Quoique significative, cette augmentation est peu importante et est observée lors d'augmentations très fortes de la teneur en procyanidines. Dans la mesure où ce phénomène est plus marqué pour les échantillons dont les procyanidines sont plus amères, on peut supposer que cette augmentation de l'acidité est la résultante collatérale de la diminution du sucré mentionnée précédemment, dans une double interaction. Ainsi, dans un cidre qui contient du sucre, de l'acide et des polyphénols, l'augmentation en polyphénols conduit à une diminution du sucré qui elle-même modifie la perception de l'acidité perçue.

#### 4.3 Les procyanidines au cœur des interactions dans le cidre

Ainsi, il apparaît que la concentration en procyanidines et leurs caractéristiques, à savoir la distribution en oligomères et polymères (degré de polymérisation) interviennent dans la modulation des caractéristiques organoleptiques des cidres, l'amertume et l'astringence mais également le sucré et l'acidité. Aussi, les opérations techniques, décrites ci-avant pour leurs impacts sur la teneur et sur les profils des polyphénols, vont modifier de façon significative la perception gustative du cidre. La construction des caractéristiques sensorielles est bien la résultante d'interactions complexes entre tous les composés du cidre parmi lesquels les procyanidines ont un rôle important à jouer.

### 5. Vers une meilleure compréhension des molécules de la couleur des cidres, de leur formation et de leur stabilité.

Parmi nos travaux en cours relatifs aux polyphénols, à leur réactivité et à leur implication dans la qualité des jus de pomme et des cidres, une part importante porte aujourd'hui sur l'élucidation des structures, des mécanismes de formation et de la stabilité des molécules responsables de la couleur. Celle-ci se décline en teintes allant du jaune pâle à nuance de vert pour des produits telles que les cidres Guillevic<sup>2</sup> jusqu'à l'orange profond voire l'acajou notamment pour certains cidres du sud Finistère très riches en polyphénols. On souligne l'engouement actuellement pour les cidres rosés fabriqués pour la plupart en incorporant une fraction de pomme à chair rouge. Le programme interrégional Bretagne & Pays de

---

<sup>2</sup> Le cidre « Guillevic » bénéficie d'un Label Rouge et est fabriqué uniquement avec la variété Guillevic donnant des cidres peu colorés



Loire CICHROM (2013-2016) porte ces recherches dans un partenariat entre l'équipe PRP-BIA de l'INRA à Rennes-Le Rheu, le laboratoire Grappe de l'ESA d'Angers, le laboratoire PNSCM de l'Université de Rennes 1 et l'Institut Français des Productions Cidricoles.

On sait déjà que la couleur des cidres est essentiellement une question d'oxydation des polyphénols mais étonnamment, les molécules véritablement responsables demeurent encore non identifiées. Les premiers résultats montrent que celles-ci semblent se répartir en trois catégories : (i) de petites molécules polaires probablement proches de la structure du POP discutée ci-avant, (ii) des molécules moins polaires dont le chromophore se rapprocherait des structures des déhydrocatéchines de type A (Guyot et al., 1996) et (iii) un pool de molécules « colorées et tannantes » correspondant à une fraction des tanins oxydés. On montre aussi que la fermentation d'un moût de pommes à cidre se traduit par une perte de couleur dont nous explorerons les mécanismes. Par ailleurs, le pH, l'oxygène, les ions métalliques, et les co-pigments sont autant de facteurs qui méritent d'être étudiés pour mieux appréhender et hiérarchiser leur impact sur la couleur des cidres et sa stabilité.

## Conclusion et perspectives

Le verger cidricole français constitue un vrai patrimoine qui se définit notamment par l'existence de nombreuses variétés rustiques dont la richesse en polyphénols des fruits est l'une des caractéristiques essentielles. Soulignons que la plupart des autres pays producteurs de boissons fermentées à base de pommes ne disposent pas de cette matière première et utilisent principalement des pommes de table souvent sous la forme de concentrés de jus de pomme dont la teneur en polyphénols est nettement plus faible. Pourtant, ces composés sont désormais considérés comme des phytomicronutriments d'intérêt qui font l'objet d'une argumentation « santé ». Ainsi, les cidriers de ces pays cherchent aujourd'hui à accroître la teneur en polyphénols dans leurs produits. En France, les cidriers disposent donc d'une matière première de qualité qu'ils devraient mieux valoriser dans les années à venir. Cependant, l'utilisation commerciale du « bénéfice santé » des polyphénols dans un produit comme le cidre apparaît limitée en France et en Europe car, d'une part les mécanismes sont encore mal connus et, d'autre part la présence d'alcool rend toute allégation santé impossible à utiliser. Ainsi, l'utilisation de ces fruits à cidre riches en composés phénoliques pour la production de jus de pommes serait moins problématique pour une argumentation « santé ». Dans tous les cas, il est clair que l'utilisation de variétés de pommes à haut potentiel « polyphénols » est une solution plus efficace que la préservation des polyphénols dans des fruits très pauvres en ces composés.

Notons que l'acceptation par le consommateur des perceptions amère et surtout astringente générées par la présence de polyphénols en plus fortes concentrations est probablement le principal frein actuel au développement de jus de pomme plus riches en polyphénols. En effet, les jeunes générations ont l'habitude de saveurs acidulées et sucrées retrouvées dans les sodas. Comme nous l'avons vu, les technologies de production et de traitement des moûts permettent, de nuancer le résultat sensoriel en découplant partiellement l'amertume et l'astringence. Par ailleurs, les fortes interactions entre ces perceptions et le sucre autorisent une marge de manœuvre qu'utilise d'ailleurs déjà le cidre français : la présence de sucres résiduels est actuellement systématique dans les cidres commercialisés qu'ils soient doux ou bruts. Les travaux restent à affiner et à compléter par des techniques plus innovantes comme les champs électriques pulsés pour atteindre une meilleure maîtrise des procédés à l'échelle industrielle.

Parmi les divers critères organoleptiques qui définissent la qualité et la diversité des cidres, la couleur est une conséquence de la présence de polyphénols qui n'a pratiquement pas été mise à profit pour la segmentation des cidres français jusqu'à aujourd'hui. Les cidres sont commercialisés dans des bouteilles vertes qui masquent la couleur des produits. L'arrivée sur le marché des cidres rosés tend à changer légèrement les habitudes mais l'utilisation des bouteilles transparentes reste l'exception. La connaissance des molécules de la couleur et une meilleure compréhension de la formation et de la

stabilité de ces pigments devrait permettre de mieux contrôler la couleur des produits finis sans devoir apporter d'intrants. Cependant, une vraie valorisation de la couleur n'est possible que pour des produits parfaitement limpides, brillants et stables. Ces questions liées à la stabilité colloïdale des jus et des cidres doivent donc être aussi mieux comprises.

Dans les années à venir, une recherche amont est plus que jamais nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes physiques, physico-chimiques et biochimiques impliquant les polyphénols dans les matrices cidricoles et la qualité des produits finis. Ces travaux doivent soutenir la filière dans sa démarche actuelle qui vise à valoriser l'image d'une boisson saine, authentique, et naturelle tout en proposant des innovations concrètes basées sur le visuel, la diversité et l'équilibre des saveurs. Il s'agira d'élaborer des produits nouveaux de qualité apportant une touche de fraîcheur et de modernité aux cidres français de demain.

### Remerciements

Les auteurs remercient sincèrement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'obtention de certains résultats qui ont alimenté les discussions présentées dans cet article. Ils remercient aussi les régions Bretagne, Pays de Loire, Basse-Normandie pour leurs soutiens financiers aux programmes CICHROM, CIDOXY, CICLARI, MAIPROCI et INNOVACIDRE ainsi que l'Union Européenne pour son soutien aux projets FLAVO et ISAFRUIT. Les auteurs remercient enfin le Pôle Agronomique Ouest (PAO) pour son soutien dans le montage et la gestion des projets interrégionaux.

### Références bibliographiques

- Bagchi D., Swaroop A., Preuss H. G., Bagchi M., 2014. Free radical scavenging, antioxidant and cancer chemoprevention by grape seed proanthocyanidin: An overview. *Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 768, 69-73.
- Bate-Smith E.C., Swain T., 1962. Flavonoid compounds. In: Masson H.S., Florkin A.M. (Eds.). *Comparative Biochemistry*. Academic Press, New York. pp.555-809.
- Bernillon S., Guyot S., Renard C., 2004. Detection of phenolic oxidation products in cider apple juice by high-performance liquid chromatography electrospray ionisation ion trap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18, 939-943.
- Boré J., Fleckinger J., 1997. *Pommiers à Cidre, Variétés de France*. INRA Edition: Paris, 771 p.
- Breslin P.A.S., Gilmore M.M., Beauchamp G.K., Green B.G., 1993. Psychophysical evidence that oral astringency is a tactile sensation. *Chemical Senses* 18, 405-417.
- Cooper K.A., Chopra M., Thurnham D.I., 2004. Wine polyphenols and promotion of cardiac health. *Nutrition Research Reviews* 17, 111-129.
- de Lorgeril M., Salen P., Paillard F., Laporte F., Boucher F., de Leiris J., 2002. Mediterranean diet and the French paradox: Two distinct biogeographic concepts for one consolidated scientific theory on the role of nutrition in coronary heart disease. *Cardiovascular Research* 54, 503-515.
- Guyot S., Bernillon S., Poupard P., Renard C., 2008. Multiplicity of Phenolic Oxidation Products in Apple Juices and Ciders, from Synthetic Medium to Commercial Products. In: Daayf F., Lattanzio V. (Eds.). *Recent Advances in Polyphenol Research*. Wiley-Blackwell: Oxford, Vol. 1, pp 278-292.
- Guyot S., Le Bourvellec C., Marnet N., Drilleau J.F., 2002. Procyanidins are the most abundant polyphenols in dessert apples at maturity. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology* 35, 289-291.
- Guyot S., Marnet N., Drilleau J.F., 2001a. Thiolytic-HPLC characterization of apple procyanidins covering a large range of polymerization states. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 14-20.
- Guyot S., Marnet N., Laraba D., Sanoner P., Drilleau J.F., 1998. Reversed-phase HPLC following thiolytic for quantitative estimation and characterization of the four main classes of phenolic compounds in different tissue zones of a French cider apple variety (*Malus domestica* var. Kermerrien). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 1698-1705.

- Guyot S., Marnet N., Sanoner P., Drilleau J.F., 2001b. Direct thiolysis on crude apple materials for high-performance liquid chromatography characterization and quantification of polyphenols in cider apple tissues and juices. *Flavonoids and Other Polyphenols* 335, 57-70.
- Guyot S., Marnet N., Sanoner P., Drilleau J.F., 2003. Variability of the polyphenolic composition of cider apple (*Malus domestica*) fruits and juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 6240-6247.
- Guyot S., Serrand S., Le Quere J.M., Sanoner P., Renard C., 2007. Enzymatic synthesis and physicochemical characterisation of phloridzin oxidation products (POP), a new water-soluble yellow dye deriving from apple. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 8, 443-450.
- Guyot S., Vercauteren J., Cheynier V., 1996. Structural determination of colourless and yellow dimers resulting from (+)-catechin coupling catalysed by grape polyphenoloxidase. *Phytochemistry* 42, 1279-1288.
- Hubert B., Baron A., Le Quéré J.-M., Renard C., 2007. Influence of prefermentary clarification on the composition of apple musts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 5118-5122.
- IFPC, Liste des variétés inscrites au catalogue CTPS. <http://www.ifpc.eu/lifpc/missions/diffusion-du-materiel-vegetal/liste-des-varietes-inscrites-au-catalogue-ctps.html>.
- Kallithraka S., Bakker J., Clifford M., 1997. Evaluation of bitterness and astringency of (+)-catechin and (-)-epicatechin in red wine and in model solution. *Journal of Sensory Studies* 12, 25-37
- Keast R.S.J., 2008. Modification of the bitterness of caffeine. *Food Quality and Preference* 19, 465-472.
- Keast R.S.J., Breslin P.A.S., 2003. An overview of binary taste-taste interactions. *Food Quality and Preference* 14, 111-124.
- Le Bourvellec C., Bouchet B., Renard C.M.G.C., 2005b. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell-wall material. Part III : Study on model polysaccharides. *Biochimica et Biophysica Acta* 1725, 10-18.
- Le Bourvellec C., Guyot S., Renard C.M.G.C., 2009. Interactions between apple (*Malus x domestica* Borkh.) polyphenols and cell walls modulate the extractability of polysaccharides. *Carbohydrate Polymers* 75, 251-261.
- Le Bourvellec C., Guyot S., Renard C.M.G.C., 2004b. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material. Part I - Effect of some environmental parameters. *Biochimica et Biophysica Acta* 192-202.
- Le Bourvellec C., Le Quéré J.-M., Renard C.M.G.C., 2005a. Can the tannin concentration of apple cider juices be calculated from apple composition ? In European Symposium on apple processing (16-18 March), Rennes (France).
- Le Bourvellec C., Le Quere J. M., Sanoner P., Drilleau J.F., Guyot S., 2004a. Inhibition of apple polyphenol oxidase activity by procyanidins and polyphenol oxidation products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 122-130.
- Le Bourvellec C., Renard C., 2012. Interactions between Polyphenols and Macromolecules: Quantification Methods and Mechanisms. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 52, 213-248.
- Le Guerneve C., Sanoner P., Drilleau J.F., Guyot S., 2004. New compounds obtained by enzymatic oxidation of phloridzin. *Tetrahedron Letters* 45, 6673-6677.
- Lea A.G., Arnold G.M., 1978. The phenolics of cider: bitterness and astringency. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 29, 478-483.
- Lesschaeve I., Noble A.C., 2005. Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences. *The American journal of clinical nutrition* 81, 330S.
- Lyman B.J., Green B.G., 1990. Oral astringency: effects of repeated exposure and interactions with sweeteners. *Chemical Senses* 15, 151-164.
- Ma W., Guo A., Zhang Y., Wang H., Liu Y., Li H., 2014. A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. *Trends in Food Science & Technology*.

- Nicolas J.J., Richard-Forget F.C., Goupy P.M., Amiot M.J., Aubert S.Y., 1994. Enzymatic browning reactions in apple and apple products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 34, 109-157.
- Peleg H., Gacon K., Schlich P., Noble A.C., 1999. Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 1123-1128.
- Poupard P., 2008. Oxydation des procyanidines en solution modèle jus de pomme : caractérisation structurale des produits et étude des propriétés tannantes. Université de Rennes 1, Rennes, France. 226 p
- Poupard P., Sanoner P., Baron A., Renard C., Guyot S., 2011. Characterization of procyanidin B2 oxidation products in an apple juice model solution and confirmation of their presence in apple juice by high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ion trap mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 46, 1186-1197.
- Renard 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., Le Quéré J.-M., Bauduin R., Symoneaux R., Le Bourvellec C., Baron A., 2011. Modulating polyphenolic composition and organoleptic properties of apple juices by manipulating the pressing conditions. *Food Chemistry* 124, 117-125.
- Sanoner P., Guyot S., Le Guerneve C., Le Quere J.M., Drilleau J.F., Renard C., 2005. Colouring hydrosoluble yellow preparation derived from dihydrochalcones. Brevet International N° WO 2005/049598 publié le 2 juin 2005.
- Sanoner P., Guyot S., Marnet N., Molle D., Drilleau J.F., 1999. Polyphenol profiles of French cider apple varieties (*Malus domestica* sp.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 4847-4853.
- Symoneaux R., Baron A., Marnet N., Bauduin R., Chollet S., 2014a. Impact of apple procyanidins on sensory perception in model cider (part 1): Polymerisation degree and concentration. *LWT - Food Science and Technology* 57, 22-27.
- Symoneaux R., Chollet S., Bauduin R., Le Quéré J. M., Baron A., 2014b. Impact of apple procyanidins on sensory perception in model cider (part 2): Degree of polymerization and interactions with the matrix components. *LWT - Food Science and Technology* 57, 28-34.
- Tavernier J., Jacquin P., 1949. Etude technologique de variétés de pommes à cidre. *Revue interne du Groupement National Interprofessionnel des fruit à cidre et dérivés*, Paris, 1, 36.
- Travers E., 1896. Traduction de "De Vino e Pomaceo" (Traité du Vin et du Cidre) de Julien Le Paulmier (1592). Lestringant Eds, Rouen.
- Verdu C.F., Childebrand N., Marnet N., Lebaill G., Dupuis F., Laurens F., Guilet D., Guyot S., 2014a. Polyphenol variability in the fruits and juices of a cider apple progeny. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94, 1305-1314.
- Verdu C.F., Guyot S., Childebrand N., Bahut M., Celton J.M., Gaillard S., Lasserre-Zuber P., Troglio M., Guilet D., Laurens F., 2014b. QTL Analysis and Candidate Gene Mapping for the Polyphenol Content in Cider Apple. *Plos One*, 9.
- Vidal S., Courcoux P., Francis L., Kwiatkowski M., Gawel R., Williams P., Waters E., Cheynier V., 2004. Use of an experimental design approach for evaluation of key wine components on mouth-feel perception. *Food Quality and Preference* 15, 209-217.
- Vidal S., Francis L., Guyot S., Marnet N., Kwiatkowski M., Gawel R., Cheynier V., Waters E. J., 2003. The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83, 564-573.
- Zanchi D., Konarev P. V., Tribet C., Baron A., Svergun D. I., Guyot S., 2009. Rigidity, conformation, and solvation of native and oxidized tannin macromolecules in water-ethanol solution. *J. Chem. Phys.* 130, article number 245103. DOI: 10.1063/1.3156020