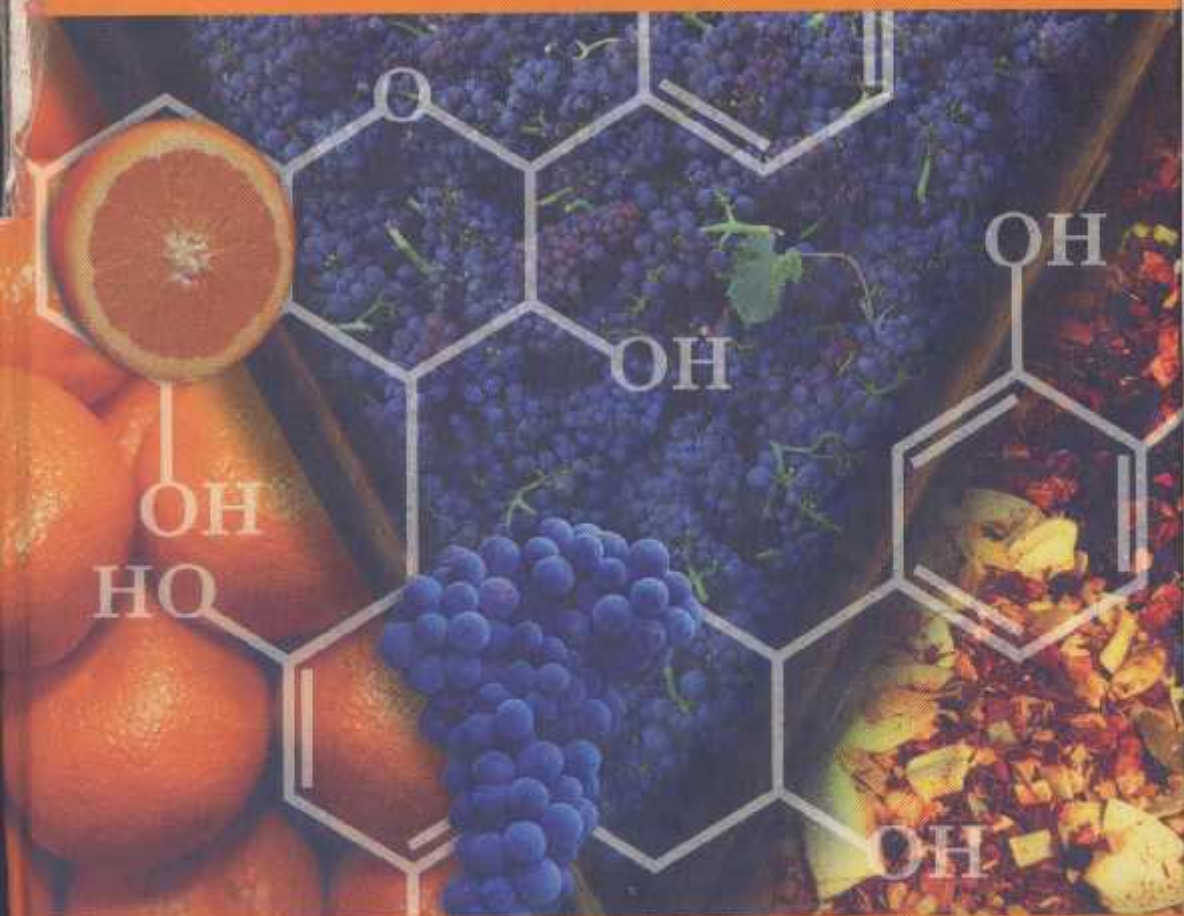




COLLECTION  
SCIENCES & TECHNIQUES  
AGROALIMENTAIRES

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



# Les polyphénols en agroalimentaire

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

*Lavoisier*

BL335/1

COLLECTION  
SCIENCES & TECHNIQUES  
AGROALIMENTAIRES



Président du Directoire : J.-L. MULTON

34111  
②

# Les polyphénols en agroalimentaire



coordonnatrices

**Pascale Sarni-Manchado**  
et  
**Véronique Cheynier**



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

11, rue Lavoisier  
75008 Paris

LONDRES - PARIS - NEW YORK

# Table des matières

## Chapitre 1

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

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

## Chapitre 2

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

## Chapitre 3

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

## Chapitre 4

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

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

## Chapitre 5

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

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

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

### Chapitre 6

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

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

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

## Chapitre 7

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

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

### Chapitre 8

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

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

### Chapitre 9

#### Pigments phénoliques – Structures, stabilité, marché des colorants naturels et effets sur la santé

(*Céline Malien-Aubert et Marie Joséphe Amlot-Carlin*) .....

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

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

## Chapitre 10

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

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

### Chapitre 11

#### **Consommation et biodisponibilité des polyphénols** (Claudine Monach, Augustin Scalbert, Christian Rémésy et Christine Morand) .....

361

Introduction .....	361
1. Distribution des polyphénols dans les aliments .....	361
2. Consommation journalière de polyphénols .....	363
3. Biodisponibilité des polyphénols .....	364
3.1. Absorption intestinale et métabolisme .....	365
3.2. Rôle de la microflore colique .....	368
3.3. Conjugaison et nature des métabolites .....	369
3.4. Transport dans le plasma et passage dans les membranes .....	371
3.5. Concentrations plasmatiques .....	373
3.6. Biodisponibilité tissulaire .....	374
3.7. Élimination .....	375
3.8. Effets biologiques des métabolites de polyphénols .....	376
Conclusion .....	379
Références bibliographiques .....	380