

COLLECTION  
SCIENCES & TECHNIQUES  
AGROALIMENTAIRES



Président du Directoire : J.-L. MULTON

# Les polyphénols en agroalimentaire

coordonnatrices

**Pascale Sarni-Manchado**

et

**Véronique Cheynier**



11, rue Lavoisier  
75008 Paris

LONDRES - PARIS - NEW YORK

## Chez le même éditeur

*Le vin – Analyses et transformations chimiques*

P. Taillandier, J. Bonnet, 2005

*Plantes aromatiques : épices, aromates, condiments et leurs huiles essentielles*

E. Teuscher, R. Anton, A. Lobstein, 2005

*Radicaux libres et stress oxydant – Aspects biologiques et pathologiques*

J. Delattre, J.-L. Beaudeau, D. Bonnefont-Rousselot, coord., 2005

*Technologies de transformation des fruits*

collection « Sciences et techniques agroalimentaires »

G. Albagnac, P. Varoquaux, J.-C. Montigaud, coord., 2002

*Introduction à la transformation industrielle des fruits*

E. Espiard, 2002

*L'œnologie*

collection « Agriculture d'aujourd'hui »

C. Navarre, F. Langlade, 5<sup>e</sup> édition, 2002

*Le vin – De l'analyse à l'élaboration*

D. Delanoë, C. Maillard, D. Maisondieu, 5<sup>e</sup> édition, 2001

*Technologie des légumes*

collection « Sciences et techniques agroalimentaires »

Y. Tirilly, C.M. Bourgeois, coord., 1999

*L'œnologie – Fondements scientifiques et technologiques*

collection « Sciences et techniques agroalimentaires »

C. Flanzy, coord., 1998



© LAVOISIER, 2006

ISBN : 2-7430-0805-9

ISSN : 0243-5624

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre Français d'Exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins - 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 1<sup>er</sup> juillet 1992 - art. L 122-4 et L 122-5 et Code Pénal art. 425).

# Liste des auteurs

**Marie-Josèphe Amiot-Carlin**  
directeur de recherche INRA  
UMR INSERM U-476-INRA 1260  
Nutrition humaine et lipides  
équipe Vitamines et microconstituants  
Faculté de médecine  
27 boulevard Jean Moulin  
13385 Marseille cedex 5

**Claudette Berset**  
professeur ENSIA  
UMR SCALE  
Chimie des substances naturelles :  
antioxydants-arômes-colorants  
ENSI A  
1 avenue des Olympiades  
91744 Massy cedex

**Catherine Billaud**  
ingénieur d'études INRA  
laboratoire de biochimie industrielle  
et agroalimentaire  
UMR SCALE CNAM-ENSI A-INRA  
292 rue Saint-Martin  
75141 Paris cedex 03

**Véronique Cheynier**  
directeur de recherche INRA  
INRA UMR SPO Science pour l'œnologie  
2 place Viala  
34060 Montpellier cedex

**Jean Crouzet**  
professeur émérite  
UMR UM II-ENSAM-INRA.  
Ingénierie de la réaction biologique –  
Bioproductions  
CC 23, Université Montpellier II  
34095 Montpellier Cedex 5

**Olivier Dangles**  
professeur d'université  
Sécurité et qualité des produits d'origine  
végétale  
UMR A 408 INRA - Université d'Avignon  
INRA Domaine Saint-Paul  
Site Agroparc  
84914 Avignon cedex 9

**Béatrice de Reynal**  
nutritionniste  
Nutrimarketing SA  
132 avenue de Villiers  
75017 Paris

**Annie Fleuriet**  
maître de conférences  
Biotechnologie et physiologie végétales  
appliquées  
CC02, Université Montpellier II  
34095 Montpellier cedex 5

**Hélène Fulcrand**  
chargée de recherche INRA  
INRA UMR Science pour l'œnologie  
2 place Viala  
34060 Montpellier cedex

**Sylvain Guyot**

chargé de recherche INRA  
Station de recherches cidricoles  
et biotransformation des fruits et légumes  
Domaine de la Motte  
BP 35327  
35653 Le Rheu cedex

**Jean-Jacques Macheix**

professeur émérite  
Biotechnologie et physiologie végétales  
appliquées  
CC02, Université Montpellier II  
34095 Montpellier cedex 5

**Céline Malien-Aubert**

R & D chemical engineer  
Chr. Hansen A/S  
Food Ingredient Division  
R & D Laboratory  
92 avenue des Baronnes  
34730 Prades le Lez

**Claudine Manach**

ingénieur d'études INRA  
Unité Maladies métaboliques  
et micronutriments (U3M)  
INRA Clermont/Theix  
63122 Saint-Genès Champanelle

**Laurence Marques**

maître de conférences  
Biochimie et physiologie moléculaire  
des plantes, UMR 5004  
CC02, Université de Montpellier II  
34095 Montpellier cedex 5

**Christine Morand**

chargée de recherche INRA  
Unité Maladies métaboliques  
et micronutriments (U3M)  
INRA Clermont/Theix  
63122 Saint-Genès Champanelle

**Jacques Nicolas**

professeur CNAM  
laboratoire de biochimie industrielle  
et agroalimentaire  
UMR SCALE 1211 CNAM-ENSIA-INRA  
292 rue Saint-Martin  
75141 Paris cedex 03

**Christian Rémésy**

directeur de recherche INRA  
Unité Maladies métaboliques  
et micronutriments (U3M)  
INRA Clermont/Theix  
63122 Saint-Genès Champanelle

**Tibogo Sanogo**

responsable scientifique  
Val de Vire  
Département Ingrédients bioactifs  
BP 2  
50890 Condé sur Vire

**Pascale Sarni-Manchado**

chargée de recherche INRA  
INRA UMR Science pour l'œnologie  
2 place Viala  
34060 Montpellier Cedex

**Augustin Scalbert**

directeur de recherche INRA  
Unité Maladies métaboliques  
et micronutriments (U3M)  
INRA Clermont/Theix  
63122 Saint-Genès Champanelle

**Hervé This**

Groupe INRA de gastronomie  
moléculaire  
Laboratoire de chimie des interactions  
moléculaires du Collège de France  
Collège de France  
11 place Marcelin Berthelot  
75005 Paris

# Préface

Il y a quelques années, la revue *The Mathematical Intelligencer* avait demandé à ses lecteurs mathématiciens de désigner la plus « belle » formule mathématique : la palme revint à  $e^{i\pi} = -1$ , en raison de sa beauté pure, qui allie puissance mathématique et simplicité formelle.

Quel serait l'équivalent, en chimie ? En matière de techniques analytiques, la cristallisation fractionnée a ses beautés, tout comme la chromatographie, mais c'est sans doute la RMN qui serait désignée : un champ magnétique et une onde électromagnétique suffisent pour donner la constitution moléculaire de solutés dans une simple solution ! Cela vaut largement les prouesses des prestidigitateurs qui sortent de leur chapeau lapins, foulards, colombes, cartes, verres d'eau... à la différence près que les chimistes ne font pas illusion : ils ne trichent pas, ni ne cherchent à mystifier, mais veulent, au contraire, révéler.

## *Et en chimie ?*

En matière de molécules, aussi, la question de la beauté se pose... et les polyphénols s'imposent.

Les molécules trop simples manquent de puissance, parce qu'elles n'ont pas assez de groupes fonctionnels capables d'enrichir leurs propriétés. Piètre acide acétique, médiocre méthane... Le benzène commence à se distinguer... au point qu'il a engendré le mythe de son élucidation moléculaire, fondée sur l'Orobouros, prétendument rêvé par August Kekulé. Son aromaticité a une beauté sobre qui appelle l'exploration : Michael Faraday, Kekulé, Hückel, Linus Pauling, Roald Hoffmann... Nombreux ont été les chimistes de talent qui ont exploré la molécule. Toutefois, ses propriétés chimiques restent rudimentaires.

Qu'ajouter pour que la complexité s'accroisse sans que la taille de la molécule augmente démesurément ? Des groupes hydroxyle sont le gage d'une déformation du nuage d'électrons  $\pi$ , et aussi la possibilité de liaisons hydrogène. Les associations moléculaires pointent leur nez, avec toute la puissance de la chimie supramoléculaire, développée depuis quelques décennies par Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie en 1987. Mieux encore, ces associations sont réversibles, de sorte qu'un jeu dynamique d'assemblages et de désorganisations, commandé par les variations de l'environnement (chimique) se laisse entrevoir !

Toutefois, les phénols ne sont pas encore des objets chimiques bien grisants ; poursuivons, en composant un peu, et nous arrivons aux polyphénols. Cette fois, le chimiste est comblé ! Au point que les études de la réactivité des polyphénols, dans leurs environnements naturels (les fruits, le vin, le thé...) sont loin d'être achevées. Mieux encore, les polymérisations des polyphénols sont le gage de développements chimiques infinis. On pourrait dire (par boutade !) que ce n'est pas le vin qui grise le chimiste, ni l'éthanol que le vin contient mais les polyphénols qui réagissent dans les bouteilles longuement conservées en cave.

Polyphénols... Il y a polyphénols et polyphénols. Il y a ceux de la synthèse organique, qui ne sont pas des sommets intellectuels aussi hauts que celui de la synthèse de la vitamine B12, et il y a ceux des produits naturels, qui sont envoûtants... parce qu'ils sont naturels. Pourquoi sont-ils présents dans les êtres vivants ? Après des milliards d'années d'évolution, les végétaux contiennent aujourd'hui des polyphénols variés, adaptés à des fonctions essentielles... et encore insuffisamment connus. Dans un grand programme d'exploration chimique du monde naturel, un crible des polyphénols s'impose évidemment.

Avant toute chose, interrogeons-nous : de quelle nature serait un tel programme ? De science ? De technologie ? La question mérite aujourd'hui d'être posée, parce que la recherche scientifique est insuffisamment soutenue par l'industrie et par le public. La tendance de l'industrie est de promouvoir la recherche technologique, mais on oublie trop souvent qu'il n'y a pas de fruits s'il n'y a pas d'arbre, pas de technologie sans science. Et la science n'est pas technologie, ni « appliquée », comme le disait Louis Pasteur, qui n'était ni le dernier des imbéciles, ni un savant isolé dans sa tour d'ivoire, ni insensible à l'utilité de la science : « Non, mille fois non, il n'existe pas une catégorie de sciences auxquelles on puisse donner le nom de sciences appliquées. Il y a la science et les applications de la science, liées entre elles comme le fruit à l'arbre qui l'a porté » (Pourquoi la France n'a pas trouvé d'homme supérieur au moment du péril, dans *Le Salut public*, Lyon, mars 1871, et dans *Revue Scientifique*, 22 juillet 1872, 2<sup>e</sup> série, dans *Œuvres complètes* tome 7, p. 215).

### ***Les leçons de l'évolution***

Sur cette constatation que la société ne fonctionne bien que si la technique (la mise en œuvre des procédés de production, dans l'industrie alimentaire par exemple) est épaulée par la technologie (le travail des ingénieurs connaissant la science et capables de l'appliquer) et par la science (qui, cherchant les mécanismes des phénomènes naturels, cherche à comprendre le monde), revenons à la chimie des polyphénols. Leur existence pose moins la question de leur fabrication que de leurs fonctions et de leur sélection. Défendent-ils les végétaux contre des agressions ? Attirent-ils les insectes pollinisateurs ? Sont-ils des appâts qui conduisent les animaux à disperser leurs graines ? Et, dans les cellules végétales, quelle est la raison de leur localisation « protégée », séparée, notamment, des polyphénoloxydases ? Comment leur polymérisation est-elle bloquée et pourquoi ? « *Nothing in biology makes sense except in the light of evolution* », disait Theodosius Dobzhansky (1900-1975) (transcrit de *The American Biology Teacher*, March 1973, 35 : 125-129) : les chimistes passionnés de polyphénols « naturels » ne peuvent avoir l'intelligence de leurs objets que s'ils se préoccupent d'évolution.

Les technologues de l'industrie alimentaire n'ont-ils pas intérêt, aussi, à retenir la leçon de notre grand évolutionniste ? Après tout, une molécule n'est odorante ou sapide, n'a d'effet trigéminal ou proprioceptif, etc. que si un être vivant (humain, par exemple) réagit à la molécule. Sa capacité à réagir n'est pas anodine : elle aussi a été forgée par l'évolution. Une évolution plus courte (l'espèce humaine est venue après nombre d'espèces végétales), mais une évolution qui, selon les mêmes mécanismes de mutation et de sélection, a conduit à ce que nous aimions (ou non) les polyphénols. Pourquoi l'acide tannique est-il si mauvais quand on le goûte à la pointe du doigt, et des tanins condensés de saveur si délicate ou, du moins, intéressante gustativement ? La biochimie évolutive s'impose.

Revenons au crible évoqué plus haut. C'est l'entreprise de l'ethnopharmacologie, discipline si importante qu'elle a conduit le chimiste français Pierre Potier et ses collègues à mettre au point une méthode d'hémisynthèse du taxol auquel le CNRS doit une partie notable de ses rémunérations au titre des brevets déposés.

L'aventure du taxol est éclairante. Des oncologues américains avaient identifié dans les ifs une molécule qui avait de très bonnes propriétés antiprolifératives (en vertu d'un mécanisme original d'action), mais, pour soigner les femmes américaines, et elles seulement, il aurait fallu abattre tous les ifs de la côte est des États-Unis ; Pierre Potier, de double formation chimique et pharmaceutique, a pensé que la molécule avait sans doute des précurseurs dans des parties végétales renouvelables. Avec ses collègues, il identifia ce précurseur dans les aiguilles d'ifs et mit au point la méthode chimique de transformation de cette molécule en composé actif. Le procédé est généralisable, non seulement pour la pharmacie, mais aussi pour l'industrie alimentaire : la nature (qui n'est pas « bonne », il faut le rappeler : John Stuart Mill nous a bien montré qu'elle nous tue une fois par vie, qu'elle est le choléra, la peste, les tsunamis, etc.) a produit une foule de molécules complexes, abondantes, que nous pouvons apprendre à extraire, d'abord, puis à utiliser, en les modifiant ou non.

Le crible évoqué viserait donc, non seulement à explorer les polyphénols du monde naturel, mais à les extraire, à les modifier, pour produire des molécules aux propriétés nouvelles. Il pourrait y avoir, dans cette entreprise, une partie scientifique, et une partie technologique. Au total, c'est l'alliance de la science et de la technologie qui sera utile.

Évidemment, les molécules obtenues, d'origine naturelle, synthétiques ou hémisynthétiques seront dangereuses si elles sont actives. C'est une naïveté du public que de croire que le naturel est bon (on l'a vu plus haut). C'est une méconnaissance grave des faits pharmaceutiques que de croire qu'une molécule active à une dose donnée est bonne ou mauvaise. N'oublions pas Paracelse (1493-1541) : *Allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist* (La dose seule fait que quelque chose n'est pas un poison, in *Sieben Defensiones*). Continuons d'apprendre que la mise en œuvre, la « formulation », est aussi importante que le principe actif... précisément parce que ce dernier est toxique ou bénéfique, selon la dose ; en le libérant plus ou moins vite, nous commanderons la dose, donc l'action. Cette observation a deux conséquences. D'une part, des études particulières s'imposent, pour la mise en œuvre des polyphénols, et, d'autre part, la réglementation doit être affinée.

### *Et dans l'enseignement ?*

Ah, j'oubliais un atout des polyphénols : ils peuvent servir à introduire la chimie à l'école, à faire comprendre au monde éducatif qu'il n'est pas nécessaire d'attendre les dernières classes du collège ou du lycée pour parler de molécules à nos enfants. Une feuille de gélatine dans du thé le trouble... si le thé a été infusé longtemps, parce que l'infusion a alors extrait les tanins du thé. Pourquoi ce trouble ? Du jus de citron dans le thé l'éclaircit, et du bicarbonate de sodium restitue la couleur fondée, pourquoi ? Un clou rouillé plongé dans une casserole où l'on a cuit de l'écorce d'arbre dans de l'eau produit une couleur noire... d'encre de Chine. Et ainsi de suite.

Ces phénomènes, qui sont autant de questions posées, sont des invitations à comprendre des choses simples, comme la notion de molécules. La France souffre de l'action « antimoléculaire » de Marcellin Berthelot (1827-1907), qui ne voulait pas entendre parler du concept de molécules ; notre pays a pris un demi-siècle de retard, entravé par un personnage influent qui se trompait avec autorité et dogmatisme. Il est temps de mettre fin à ce retard, en introduisant la molécule à l'école, et, comme indiqué par les quelques exemples précédents, les polyphénols sont des alliés de choix, en raison de leurs merveilleuses propriétés.

Au passage, on réintroduirait la cuisine à l'école, ce qui ne nuirait pas à l'harmonie sociale : si l'éducation des enfants incluait une formation à une cuisine rationalisée, l'industrie alimentaire cesserait d'être montrée du doigt pour des raisons illégitimes. Un programme prioritaire !

### *Une mutation culinaire, l'aube d'un monde nouveau*

Rêvons, aussi : nous cuisinons encore comme au Moyen-Âge, à l'aide de chinois, de casseroles, de fouets, d'ingrédients invariables (oui, la tomate est arrivée à la Renaissance, mais, dans le principe, elle ne se distingue pas du panais ou de la fraise) ; pourquoi n'utiliserions-nous pas des compositions aromatisantes (on dit aujourd'hui « arômes », mais je propose d'utiliser des mots mieux appropriés), des colorants et des composés aujourd'hui classés dans la catégorie des « additifs » ?

Je suis très heureux d'annoncer à ceux qui l'ignorent que cette mutation commence, en France. Après la crise de la vache folle, les cuisiniers se sont détournés de la gélatine (ils n'ont pas eu raison) pour acclimater des produits qui étaient depuis longtemps dans l'industrie : alginates, carraghénanes, gommages guar, xanthane... De surcroît, les efforts de la gastronomie moléculaire (une étude scientifique, et non technologique, de la cuisine) ont conduit des cuisiniers de plus en plus nombreux à utiliser des compositions aromatisantes. Les colorants sont déjà utilisés, puisque, depuis plusieurs siècles, les cuisiniers préparent du « vert d'épinard », qui n'est autre que de la chlorophylle impure. Bref, la cuisine bascule. Grâce à la gastronomie moléculaire, un « art chimique » aussi ancien que l'humanité se rationalise enfin... mais la recherche scientifique, notamment en matière de polyphénols, devient urgente. Nous devons apprendre à mieux comprendre ce monde merveilleux qu'est celui des polyphénols. Ce n'est pas difficile : ces molécules sont si captivantes que partir à leur découverte ne sera pas un effort, mais un plaisir.



### *Et le livre ?*

Ah, j'oubliais : parler de ce livre, *Les polyphénols en agroalimentaire*. Le genre littéraire qu'est la préface du livre scientifique, ou technologique, veut que l'on fasse une paraphrase raccourcie des chapitres, mais, après tout, autant lire le livre, non ? Il est très convenu de dire que le livre est remarquable, ou de présenter les auteurs quand ils sont plusieurs, en louant leurs qualités, ou encore de composer une histoire qui se tient quand les livres sont à plusieurs auteurs, afin de montrer que l'entreprise a sa cohérence.

Personne n'est dupe de la dernière entreprise, et la convention, le cliché sont des fautes rhétoriques. Évitions-les. Comment ? En cherchant plutôt à comprendre ce qui nous est donné à lire.

Ici, le livre est à visée technologique, puisque c'est l'agroalimentaire qui est visé. Or cette industrie a bien du mal à faire manger autre chose que du « naturel », parce que le public ne veut pas savoir que les plats cuisinés sont tout sauf naturels ! D'une part, ils sont cuisinés, donc clairement artificiels, et, d'autre part, les ingrédients utilisés ne sont plus naturels depuis longtemps : par chance, nous ne sommes pas condamnés à manger les astringentes petites pommes sauvages que les pommiers produisaient avant d'être sélectionnés ! Ni les viandes d'animaux étiques qui n'avaient pas été transformés par des millénaires de sélection ! Conclusion obligatoire : les polyphénols que l'industrie alimentaire peut utiliser se trouvent dans les végétaux. Voilà le gisement, si l'on peut dire. Pourquoi y sont-ils ? Lesquels trouve-t-on ? Quelles sont leurs fonctions ? La question répond à mon appel d'une interprétation évolutionniste.

Ces molécules étant extraites, il faut les scruter, pour en comprendre le potentiel. Les coordonnateurs de cet ouvrage ont bien compris que, sans des bases chimiques solides, le champ de l'utilisation industrielle des polyphénols était stérile.

Toutefois, les polyphénols ne sont utiles que par leurs propriétés. Si l'aliment doit être mangé, la première approche sensorielle est visuelle, puis olfactive, et enfin gustative. À ce propos, je profite de l'occasion qui m'est donnée pour faire un peu de prosélytisme : on ne répétera jamais assez que le goût (un aliment a bon goût, ou mauvais goût, un goût de pomme, de raisin...) est une sensation synthétique, qui se fonde sur des perceptions visuelles (un vin blanc coloré en rouge prend un « goût » de fruits rouges, comme Gil Morrot, de l'Inra de Montpellier, et Frédéric Brochet, de l'Institut d'œnologie de Bordeaux, l'ont magistralement montré), olfactives (par les fosses rétronasales), « sapictives » (il faut changer l'épithète « gustatif » attribué aux récepteurs des papilles, puisque le gustatif se rapporte au goût, c'est-à-dire à l'ensemble des sensations), trigéminales (le frais, insuffisamment exploré !), proprioceptives, de texture (on ne répétera jamais assez que la texture est une perception, et ne doit pas être confondue avec la consistance ou avec la microstructure), etc. Dans ce panorama, aucune place pour la flaveur (en anglais, flavour signifie goût, et taste signifie saveur), qui n'est pas un objet scientifique, puisque, réunion des sensations olfactives et sapictives, elle n'est ni mesurable ni perceptible ; quant à l'arôme, il ne peut être, logiquement, qu'une composante identifiable du goût, comme, par exemple, quand on trouve un arôme de banane à l'un de ces vins nouveaux qui se déversent sur le monde à l'automne.

Évidemment, la compréhension des propriétés sensorielles des polyphénols met en jeu les récepteurs avec lesquels les polyphénols interagissent de façon physicochimique passionnante. Oui, physicochimique, parce que les associations sont supramoléculaires et dynamiques, et non covalentes.

De la compréhension, passons à l'utilisation, dans la partie intitulée « transformation des fruits et légumes ». Dès que les cellules végétales sont endommagées, les enzymes polyphénoloxydases et peroxydases se mettent en branle, formant des quinones réactives (notamment), qui engendrent des composés qui donnent aux aliments une couleur sombre, associée par le consommateur à des produits dégradés. Il faut à l'évidence maîtriser le phénomène !

Cela, c'est pour les végétaux qui sont conservés entiers ou divisés en morceaux macroscopiques. Toutefois l'industrie alimentaire la plus facile est à assembler, et les polyphénols sont alors des ingrédients utilisés pour conserver, colorer, aromatiser (dans l'acceptation que j'ai utilisée dans toute cette préface). À ce propos, notons de passionnantes questions d'usage initial, mais aussi de conservation, de marché, de réglementation.

Le dernier aspect évoqué dans ce livre fait de celui-ci un produit de son époque : l'étude de Serge Renaud, à Lyon, a crédité le vin de propriétés médicales qu'Hippocrate n'aurait pas désavoué : « *De tes aliments, tu feras ta médecine* ». Toutefois, la recherche a très difficilement cherché à transformer une corrélation en une causalité. Il suffit de regarder certains polyphénols avec l'œil du chimiste pour comprendre que ces molécules peuvent être actives, notamment antioxydantes, mais la mise en évidence de ces propriétés *in vitro* n'est pas la garantie d'une action bénéfique *in vivo*. D'une certaine façon, c'est un peu ce que disait Paul Valéry : « *Tout ce qui est simple est toujours faux, et tout ce qui est exact est inutilisable* » ; le pragmatisme lucide s'impose. Il fallait donc des études précises, raisonnables, soigneuses, dans des Centres de recherche en nutrition humaine, tel celui de Clermont-Ferrand. Seules de telles études permettent d'y voir plus clair dans la jungle des allégations santé, où tant d'industries s'égarèrent. La dernière partie de cet ouvrage devrait être dégustée par l'industrie, qui ne trouvera pas un frein à ses ambitions commerciales (légitimes), mais, au contraire, une ouverture vers bien des innovations. Je m'explique : si les vertus nutritionnelles des polyphénols ne sont pas réductibles à la structure chimique de ces molécules, prises isolément, si la matrice est importante, c'est tout un jeu de couples polyphénols/matrice alimentaire qui s'offre à l'ingénieur alimentaire, une palette élargie.

Curieux mélange, finalement, qu'un tel livre, qui mêle la science, la technologie, et plus encore ? Je ne crois pas. La « vraie vie » n'est pas la science seule, ni la technologie coupée de la recherche scientifique, dont elle se nourrit obligatoirement sous peine de péremption et de déchéance économique. « *Science sans conscience n'est que ruine de l'âme* », disait François Rabelais : parlait-il, sans avoir la possibilité de l'imaginer, de cette remarquable institution qu'est l'INRA ? Institut de recherche finalisée, ses personnels (beaucoup d'auteurs de ce livre sont de l'INRA) savent non pas travailler en vue des applications, mais en relation avec le monde économique et culturel... puisque la recherche scientifique est, d'une certaine façon, une activité d'appui. Ici, la science des polyphénols n'est pas appliquée ; elle a toute sa valeur de science, mais le champ qu'elle étudie se prête à un dialogue avec l'industrie. Tant mieux !

Hervé This

# Table des matières

## Chapitre 1

<b>Composés phénoliques dans la plante – Structure, biosynthèse, répartition et rôles</b> ( <i>Jean-Jacques Macheix, Annie Fleuriet et Pascale Sarni-Manchado</i> )	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 Cheyrier*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 tritestimulaire	139
3.2. Méthodes utilisant les spectres de réflexion et de transmission	140
3.3. Évaluation des potentialités de brunissement	140

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

## *Chapitre 6*

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

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

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

## Chapitre 7

<b>Composés phénoliques des boissons fermentées</b> ( <i>Véronique Cheynier, Sylvain Guyot et Hélène Fulcrand</i> ) . . . . .	211
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

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

### Chapitre 9

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

(Céline Malien-Aubert et Marie Josèphe Amiot-Carlin) . . . . .	295
Introduction . . . . .	295
1. Sources et biosynthèse . . . . .	296
1.1. Curcumine . . . . .	296
1.2. Bétalaïnes – Bétacyanines et bétaxanthines . . . . .	297
1.3. Anthocyanes . . . . .	299



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

## Chapitre 10

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

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

### Chapitre 11

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

# Liste des abréviations

AGP	arabinogalactane protéine
BDE	<i>bond dissociation energy</i>
BHA	butylhydroxyanisole (E 320)
BHT	butylhydroxytoluène (E 321)
C4H	cinnamate 4-hydroxylase
C4L	<i>p</i> -coumarate CoA ligase
CAD	cinnamyl alcool déshydrogénase
CCR	cinnamate CoA réductase
CEDAP	<i>Community Economic Development Accreditation Process</i>
CHI	chalcone flavanone isomérase
CHS	chalcone synthase
CNA	Conseil national de l'alimentation
CoA	coenzyme A
COMT	caféate- <i>O</i> -méthyl transférase
CSAH	Comité scientifique de l'alimentation humaine
CTAB	bromure de cétyle-triméthylammonium
DGCCRF	Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes
DP <sub>m</sub>	degré moyen de polymérisation
E <sup>0</sup>	potentiel rédox standard
EC	(-)-épicatechine
ECG	(-)-gallate d'épicatechine
EGC	(-)-épigallocatechine
EGCG	gallate d'(-)-épigallocatechine
EOR	radicaux oxygène
HOMO	orbitale moléculaire de plus haute énergie
K <sub>a</sub>	constante d'acidité

kDa	kilodaltons
$K_h$	constante thermodynamique apparente de l'équilibre d'hydratation
$K_{iapp}$	constante apparente d'inhibition
$K_m$	constante de Michaelis (1/ $K_m$ traduit l'affinité de l'enzyme pour son substrat)
Lacc	laccases
LC	chromatographie en phase liquide
LDL	<i>low density lipoprotein</i> (lipoprotéine de basse densité)
LUMO	orbitale moléculaire vide de plus basse énergie
+M	mésomère donneur d'électrons
-M	mésomère attracteur d'électrons
$M_r$	masse moléculaire
MS	matière sèche
OM	orbitale moléculaire
OMT	<i>O</i> -méthyl transférase
PAL	phénylalanine ammonialyase
PCS	spectroscopie à corrélation de photons
$pK_a$	$-\log(K_a)$
$pK_h$	$-\log(K_h)$
PI	potentiel d'ionisation
POD	peroxydase
PPOc	activité crésolase de la polyphénoloxydase
PPO	polyphénoloxydases
PVP	polyvinylpyrrolidone
PVPP	polyvinylpolypyrrolidone
RGII	rhamnogalacturonane de type deux
SDS	dodécyl sulfate de sodium
SPE	<i>solid phase extraction</i> (extraction en phase solide)
TAL	tyrosine ammonialyase
$V_{max}$	vitesse de transformation d'un substrat par une enzyme en présence d'une concentration saturante de substrat