



HAL
open science

**De la pomme à la pomme transformée : impact du
procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel
Caractérisation physique et sensorielle des produits
transformés**

Muriel Colin-Henrion

► **To cite this version:**

Muriel Colin-Henrion. De la pomme à la pomme transformée : impact du procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel Caractérisation physique et sensorielle des produits transformés. domain_other. Université d'Angers, 2008. Français. NNT : . tel-00351179

HAL Id: tel-00351179

<https://theses.hal.science/tel-00351179>

Submitted on 8 Jan 2009

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.

ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Spécialité : Sciences Agronomiques

DE LA POMME À LA POMME TRANSFORMÉE : IMPACT DU PROCÉDÉ SUR DEUX COMPOSÉS D'INTÉRÊT NUTRITIONNEL

CARACTERISATION PHYSIQUE ET SENSORIELLE DES PRODUITS TRANSFORMES

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement

le 2 Avril 2008
à Angers

par Muriel COLIN-HENRION

Devant le jury ci-dessous :

M. Gérard CUVELIER	Rapporteur	Professeur, ENSIA de Massy
Mme Marie-Christine RALET	Rapporteur	Chargé de Recherche-HDR, INRA de Nantes
M. Sylvain GUYOT	Examineur	Chargé de Recherche-HDR, INRA de Rennes
Mme Véronique RAHALI	Examineur	Enseignant chercheur, ESA d'Angers
M. Pascal RICHOMME	Examineur	Professeur, Université d'Angers
Mme Catherine RENARD	Président	Directrice de Recherche-HDR, INRA d'Avignon

Directeur de thèse : M. Pascal Richomme

Laboratoires d'accueil :

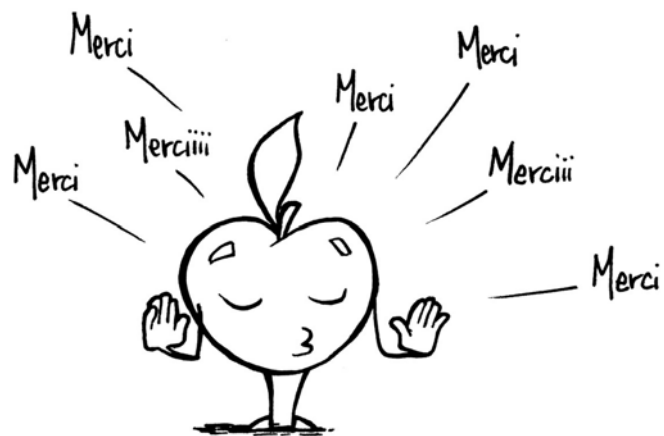
Laboratoire GRAPPE	Ecole Supérieure d'Agriculture, Angers
Laboratoire SONAS	UFR des Sciences Pharmaceutiques, Angers

"Moi, Adam et Ève, j'y crois plus tu vois, parce que je suis pas un idiot.

La pomme, ça peut pas être mauvais, c'est plein de pectines..."

(Van Damme, J.-C.)

Remerciements



Remerciements

Je remercie Madame Frédérique Jourjon et Monsieur Pascal Richomme pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires, pour avoir permis à ce travail d'avoir lieu et pour la confiance qu'ils m'ont accordée. J'adresse également mes remerciements à Madame Véronique Rahali pour avoir suivi ce projet de thèse et pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux. Je la remercie aussi pour ses nombreux conseils et toutes ses petites attentions plus personnelles. Je tiens enfin à remercier Angers Loire Métropole pour avoir financé en partie ce projet.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance aux différents membres du jury : à Madame Marie-Christine Ralet et à Monsieur Gérard Cuvelier, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail et à Madame Catherine Renard et à Monsieur Sylvain Guyot pour avoir accepté d'en être examinateurs.

J'adresse mes sincères remerciements aux personnes qui ont participé à ce travail. Merci tout d'abord à Madame Catherine Renard pour ses innombrables conseils scientifiques et son soutien. Merci également à Mademoiselle Nadège Gibouin et à Madame Géraldine Vannier pour leur appui technique précieux en fin de thèse, à Mesdames Marie-Christine Aumond pour son soutien en CPG et Marie-Jeanne Crépeau pour m'avoir aidée à déjouer les pièges du SKALAR, ainsi qu'à Mesdemoiselles Sylvie Fournier pour l'initiation à la spectrométrie de masse et Muriel Bahut pour son appui pour les tests antioxydants. Je n'oublie pas Monsieur Baltasar Vallès-Pamiès pour son aide en rhéologie. Je remercie enfin Mademoiselle Julie Delbecq et Monsieur Ronan Symoneaux pour le travail réalisé en analyse sensorielle, ainsi que Madame Corinne Patron pour l'appui sur cette étude même pendant son congé maternité.

Je n'oublie pas les personnes qui ont fait vivre ce travail au quotidien. Je tiens à remercier Madame Gaëlle Royer pour son écoute et sa gentillesse. Je lui suis reconnaissante pour avoir su m'encourager et me soutenir. Je remercie Mademoiselle Emira Mehinagic pour son intérêt pour mon travail, son dynamisme et sa patience de correctrice. Merci aussi à tous les membres de l'open-space que je n'ai pas encore cité et à ceux qui sont partis vers d'autres horizons. J'adresse enfin mes remerciements à tous les membres des laboratoires GRAPPE et SONAS et à tous ceux que j'aurais malencontreusement oublié.

Je tiens aussi à remercier sincèrement toute la fine équipe de doctorants avec qui j'ai vécu cette thèse : Marine Le Moigne, Lucie Perrin, Ludivine Billy, Erwan Bourlès et Imen Zouid.

J'ai enfin une pensée pour ma famille et mes amis pour leur soutien et à Xavier pour son attention de tous les instants.

Remerciements

Je ne sais pas si vous avez remarqué, mais généralement la première chose (et parfois la seule !) que les gens lisent dans une thèse ce sont les remerciements (d'ailleurs qu'êtes vous en train de faire ?). Bon on ne peut pas leur en vouloir, lire une thèse ce n'est pas toujours très excitant. Sauf si on a une raison bien particulière de la faire (« Flûte je suis encore rapporteur » - ou – « Oh, lui il le dit drôlement bien ce truc là, je vais recopier... »). Alors comme j'ai envie que vous lisiez ma thèse j'ai caché les remerciements dans le texte...

... Non bon ce n'est pas vrai, mais je vous sens attentifs alors je vais m'appliquer !

Pour commencer, lors d'une longue réflexion pendant les heures passées à rédiger (qui a dit une longue sieste ?!) j'ai réalisé que j'avais une connexion particulière avec les Catherine. Je voudrais donc saluer ici toutes les Catherine qui ont contribué à la réalisation de ce travail de la première à la dernière pierre !

Je pense tout d'abord à Catherine Béal, qui m'a donné l'envie de faire de la recherche et de plonger dans l'univers des macromolécules alimentaires. Je la remercie d'avoir dépoussiéré l'image que je me faisais des chercheurs (je vois vos sourires crispés !) et pour son amitié.

La deuxième Catherine (chronologiquement parlant bien sûr, je ne hiérarchiserai pas les Catherine !) est Catherine Lapière. Je lui suis très reconnaissante pour son soutien, son amitié et l'aide qu'elle m'a m'apporté lors de mes recherches de sujet de thèse. Catherine m'a toujours accordé une grande confiance et sa gentillesse me laisse un très agréable souvenir de ma dernière année d'étude. Je tiens enfin à la remercier pour être encore présente à l'heure actuelle.

La Catherine suivante est bien sûr Catherine Renard. Je commencerai par souligner son inépuisable savoir, de la pomme à la tomate, en passant par la betterave et que sais-je encore, mais aussi son expertise technique, propre à résoudre n'importe quel problème de paillasse (ça ne marche pas ? Un coup de téléphone à Catherine et HPLC et acétylation n'ont qu'à bien se tenir !). Mais surtout je tiens à remercier Catherine pour son sens de l'humour, pour sa patience incommensurable d'avoir répondu à mes centaines de mails, et enfin pour sa gentillesse et son empathie. Je ne saurai jamais comment lui exprimer mon infinie reconnaissance pour sa contribution scientifique et humaine à ce travail, jusqu'à la dernière ligne...

Enfin, je voudrais remercier la dernière Catherine en date, Catherine Lefèbvre, pour son soutien et son écoute lors des coups durs et pour m'avoir appris à reconnaître mes compétences et accompagné dans l'après thèse.

Cette ôde aux Catherine se terminera simplement par un « merci ».

J'aimerais dédier quelques lignes à Pascal pour toutes les discussions échangées, pour son humour et pour m'avoir aidée à garder les pieds sur terre. Merci aussi pour ta disponibilité et la confiance que tu m'as accordé.

Quelques mots également pour Marie-Jeanne et Marie-Christine. Leur accompagnement humain au cours de ce travail m'a beaucoup touchée et réconfortée.

Et maintenant les copines ! Merci donc à Corinne pour tous ces bons moments partagés. Merci aussi pour ton appui et tous les bons conseils que tu as su me distiller. Merci surtout pour avoir été ma bouée de secours et ma sonnette d'alarme lorsque les plombs ont sauté. Je n'oublierai pas ce geste. J'ai également une pensée pour Isabel, la douce petite fée du laboratoire !

Merci aux girls Marine et Lucie pour leur amitié jour par jour et soirée par soirée. Merci pour avoir toujours été honnêtes avec moi. Merci pour avoir pimenté et anthocyané mes week-ends. Merci pour tous les bons moments, merci d'être là tout simplement. Merci aussi à Antoine, le seigneur des macros, pour ses coups de pouce et son vivier inépuisable de jeux.

Je n'oublie pas Erwan, le californian-surfer et sa peace-attitude que j'ai essayé en vain de copier ! Merci aussi à Ludivine, la croqueuse de pomme et de pain, et à Imen, ma vraie petite conseillère cosmétique !

Merci à Stéphanie pour avoir pris la patience de répondre à mes doutes, pour les avoir dispersés et pour tous les coups de main que tu m'as donné. Que vive le chocolat suisse !

Merci aussi à Diana pour sa bonne humeur y que viva el gato negro !

Merci à Guillaume Chuffart, il est super, il est super. Et merci à Xav pour sa jolie contribution graphique.

Enfin je tiens à remercier Aurélie, Baltasar, Aude et Lydia ainsi que mes parents et mes beaux-parents pour m'avoir soutenue dans ce travail. Pour Xavier, les mots ne seront pas suffisants mais tu sais ce que tout cela signifie pour moi, l'investissement et les sacrifices demandés. Merci d'être là depuis toujours.

Je voudrais dédier ce travail à Catherine.

Ce qu'il représente pour moi, je le dédie à Xavier

Tables des matières

Tables des matières

Sommaire

Introduction générale	1
Avant propos	3
Introduction	5
Etude bibliographique	9
I. La pomme en quelques mots	11
I.1. Données économiques	11
I.2. Données nutritionnelles	11
I.3. Données botaniques et anatomiques	12
I.4. Données physiologiques	14
I.4.1. Principales étapes de la croissance du fruit	14
I.4.2. Principaux phénomènes intervenant dans la maturation	14
I.4.3. Sénescence et préservation du fruit	15
I.5. Qualité du fruit	15
I.6. Conclusion	16
II. La pomme, source de fibres alimentaires	17
II.1. Que sont les fibres alimentaires ?	17
II.1.1. Définition	17
II.1.2. Composés pariétaux constitutifs des fibres de la pomme	19
II.1.3. Méthodes de dosage des fibres	25
II.1.4. Répartition des fibres dans le fruit	29
II.1.5. Bilan sur la teneur en fibres de la pomme	30
II.2. Propriétés des fibres alimentaires	30
II.2.1. Propriétés physico-chimiques	30
II.2.2. Effets physiologiques	34
II.3. Facteurs de variabilité	36
II.3.1. Facteurs internes et externes au fruit	36
II.3.2. Impact des procédés de transformation alimentaires	37
II.4. Conclusion	40
III. La pomme, source de composés phénoliques	41
III.1. Que sont les composés phénoliques ?	41
III.1.1. Définition	41
III.1.2. Grandes classes de composés phénoliques de la pomme	41
III.1.3. Répartition de ces classes dans le fruit	45
III.1.4. Méthodes de caractérisation	49
III.2. Propriétés et effets physiologiques	51
III.2.1. Propriétés principales des composés phénoliques	51
III.2.2. Effets physiologiques	54
III.3. Facteurs de variabilité	56
III.3.1. Facteurs internes au fruit	56
III.3.2. Facteurs externes	57
III.3.3. Impact des procédés de transformation	58
III.4. Conclusion	61
IV. La pomme transformée	62
IV.1. Importance de la filière pomme transformée	62
IV.2. La compote de pomme	62
IV.2.1. Définition	62
IV.2.2. Caractérisation instrumentale des compotes	63
IV.2.3. Caractérisation sensorielle des compotes	69
IV.2.4. Grandes étapes de fabrication et leur impact	70

IV.2.5. Conclusion	74
IV.3. La pomme quatrième gamme	74
IV.3.1. Définition	74
IV.3.2. Altérations caractéristiques des fruits quatrième gamme	75
IV.3.3. Caractérisation instrumentale et sensorielle	77
IV.3.4. Etapes clés de la transformation pomme 4ème gamme	81
IV.3.5. Conclusion	88
V. Conclusion de l'étude bibliographique	89
Démarche	91
I. Démarche expérimentale	93
I.1. Bilan de l'étude bibliographique	93
I.2. Présentation de la démarche adoptée	94
I.2.1. Choix de la matière première	95
I.2.2. Caractérisation physique et sensorielle	96
I.2.3. Suivi des composés d'intérêt nutritionnel	97
II. Démarche industrielle	99
II.1. Compote de pommes	99
II.1.1. Matière première	99
II.1.2. Mise en œuvre de la fabrication industrielle	99
II.1.3. Prélèvements	100
II.2. Pomme quatrième gamme	101
II.2.1. Matière première	101
II.2.2. Mise en œuvre de la fabrication industrielle	101
Résultats & discussion	105
Première partie : caractérisation physique et sensorielle des produits transformés	107
I. Evaluation sensorielle et instrumentale de différentes compotes de pomme	109
I.1. Méthodes	110
I.1.1. Choix des échantillons	110
I.1.2. Analyse sensorielle des compotes	111
I.1.3. Mesures instrumentales	112
I.1.4. Traitements statistiques	113
I.1.5. Bilan sur l'ensemble des mesures	114
I.2. Résultats et discussion	114
I.2.1. Caractérisation sensorielle des compotes	114
I.2.2. Caractérisation instrumentale des compotes	117
I.2.3. Corrélations instrumentales et sensorielles	123
I.2.4. Bilan sur la caractérisation des compotes C	125
I.3. Conclusion	128
II. Suivi de conservation de la pomme quatrième gamme	130
II.1. Méthodes	130
II.1.1. Préparation des échantillons	130
II.1.2. Mesures de couleur	131
II.1.3. Mesures de fermeté	131
II.1.4. Détermination de la teneur en éthanol tissulaire	132
II.1.5. Détermination de la contamination microbiologique	132
II.1.6. Evaluation informelle de l'acceptabilité sensorielle des tranches	133
II.1.7. Bilan sur l'ensemble des mesures	133
II.1.8. Traitements statistiques	134
II.2. Résultats et discussion	134
II.2.1. Suivi de la fermeté et de la couleur des tranches	134
II.2.2. Altérations microbiologiques et entrée en fermentation	141
II.2.3. Acceptabilité sensorielle du produit	144
II.2.4. Bilan sur les variétés et les atmosphères de conservation	146
II.3. Conclusion	148

III. Conclusion de la première partie	150
Deuxième partie : suivi des composés d'intérêt nutritionnel	153
I. Effet du procédé compote sur les polyphénols et la capacité antioxydante	155
I.1. Méthodes	156
I.1.1. Préparation des échantillons	156
I.1.2. Extraction des composés phénoliques	156
I.1.3. Dosage des polyphénols totaux par la méthode de Folin-Ciocalteu	157
I.1.4. Dosage des polyphénols par CLHP	157
I.1.5. Evaluation de la capacité antioxydante	159
I.1.6. Traitements statistiques	159
I.1.7. Bilan sur l'ensemble des mesures	160
I.2. Résultats et discussion	160
I.2.1. Identification et quantification des composés phénoliques	160
I.2.2. Modification de la composition phénolique au cours du procédé	167
I.2.3. Evolution de la capacité antioxydante au cours du procédé	182
I.2.4. Bilan sur l'impact du procédé	186
II. Effet du procédé compote sur les fibres alimentaires	190
II.1. Méthodes	191
II.1.1. Préparation des échantillons	191
II.1.2. Dosage des fibres alimentaires	191
II.1.3. Préparation du matériel insoluble à l'alcool (MIA)	192
II.1.4. Méthodes analytiques	192
II.1.5. Mesure des propriétés d'hydratation	194
II.1.6. Bilan sur l'ensemble des mesures	194
II.1.7. Traitements statistiques	195
II.2. Résultats et discussion	195
II.2.1. Modification de la teneur en fibres au cours du procédé	195
II.2.2. Modifications de la composition des fibres au cours du procédé	203
II.2.3. Modifications des propriétés d'hydratation au cours du procédé	218
II.2.4. Bilan sur l'impact du procédé	221
II.3. Conclusion	224
III. Evolution des fibres et des polyphénols au cours de la conservation quatrième gamme	226
III.1. Méthodes	227
III.1.1. Préparation des échantillons	227
III.1.2. Dosage et caractérisation des fibres alimentaires	227
III.1.3. Dosage et caractérisation des polyphénols	227
III.1.4. Traitements statistiques	228
III.1.5. Bilan sur l'ensemble des mesures	228
III.2. Résultats et discussion	229
III.2.1. Impact de la conservation sur la teneur et la composition des fibres	229
III.2.2. Impact de la conservation sur les polyphénols et la capacité antioxydante	237
III.3. Conclusion	243
IV. Conclusion de la deuxième partie	245
Conclusion générale	247
Références bibliographiques	255

Liste des Tableaux et Figures

Liste des Tableaux

Tableau 1 : composition moyenne d'une pomme (Aprifel, 2008).	12
Tableau 2 : Définition, méthodologie et allégations proposées par l'AFSSA (2002).	18
Tableau 3 : principales caractéristiques des polysaccharides pariétaux constitutifs des fibres.	30
Tableau 4 : concentrations en composés phénoliques de la pomme (en mg/kg de poids frais).	46
Tableau 5 : modèles mathématiques appliqués pour décrire les propriétés d'écoulement des purées de fruit.	66
Tableau 6 : caractéristiques rhéologiques des purées et compotes de pomme.	68
Tableau 7 : descripteurs utilisés pour le profil sensoriel conventionnel de 49 purées et compotes [...].	70
Tableau 8 : compilation bibliographique sur l'effet de conservation des tranches de pomme 4 ^{ème} gamme [...].	86
Tableau 9 : liste des compotes utilisées.	110
Tableau 10 : modèles appliqués aux courbes d'écoulement.	113
Tableau 11 : récapitulatif des mesures physiques et sensorielles réalisées sur compotes.	114
Tableau 12 : liste des descripteurs conservés pour l'étude du profil sensoriel des compotes.	115
Tableau 13 : paramètres d'ajustement obtenus pour le modèles Herschel-Bulkey.	119
Tableau 14 : valeurs F et probabilités p [...] sur les paramètres rhéologiques d'écoulement.	121
Tableau 15 : coefficients de Pearson calculés entre les descripteurs sensoriels de texture et les paramètres instrumentaux d'écoulement (n=11).	124
Tableau 16 : grandes caractéristiques sensorielles et instrumentales des compotes C.	126
Tableau 17 : valeurs F [...] et probabilités p [...] sur les caractéristiques rhéologiques et sensorielles des compotes C.	126
Tableau 18 : récapitulatif des mesures physiques et sensorielle réalisées sur pomme 4 ^{ème} gamme.	133
Tableau 19 : valeurs F et probabilités p [...] sur les paramètres de fermeté et de couleur pour les 3 variétés.	135
Tableau 20 : évolution de la fermeté [...] des tranches de pomme 4 ^{ème} gamme [...].	136
Tableau 21 : valeurs F et probabilités p [...] sur le taux de brunissement [...].	139
Tableau 22 : valeurs F et probabilité p [...] sur les paramètres de couleur et de fermeté [...].	141
Tableau 23 : gradient d'analyse CLHP.	158
Tableau 24 : récapitulatif sur la caractérisation des composés phénoliques au cours du procédé compote.	160
Tableau 25 : caractéristiques des composés identifiés et méthodes employées.	166
Tableau 26 : composition phénolique moyenne des pommes non pelées et des compotes de l'étude.	168
Tableau 27 : compositions phénoliques moyennes de la Golden et de compotes trouvées dans la littérature.	169
Tableau 28 : valeurs F et probabilités p [...] sur la teneur en matière sèche et la composition phénolique.	173
Tableau 29 : évolution des teneur en matière sèche et composition phénolique au cours de la transformation compote.	174
Tableau 30 : valeurs F et probabilités p [...] sur la capacité antioxydante.	183
Tableau 31 : récapitulatif sur la caractérisation des fibres au cours du procédé compote.	194
Tableau 32 : teneur moyenne en fibres des pommes non pelées et des compotes de l'étude.	196
Tableau 33 : valeurs F et probabilités p [...] sur la teneur en fibres.	197
Tableau 34 : valeurs F et probabilités p [...] sur la composition osidique du MIA.	204
Tableau 35 : évolution de la composition du MIA au cours du procédé de transformation en compote.	204
Tableau 36 : valeurs F et probabilités p [...] sur la composition des SDF brutes (non corrigées du blanc).	209
Tableau 37 : évolution de la composition des SDF brutes [...] au cours du procédé compote.	209
Tableau 38 : valeurs F et probabilités p [...] sur la composition des IDF [...].	213
Tableau 39 : évolution de la composition des IDF [...] au cours du procédé compote.	213
Tableau 40 : valeurs F et probabilités p [...] sur les propriétés d'hydratations des résidus MIA du lot A.	219

Tableau 41 : caractérisation des fibres et des polyphénols réalisée sur pomme 4 ^{ème} gamme. _____	229
Tableau 42 : évolution de la composition du MIA au cours du stockage sous atmosphère modifiée. _____	232
Tableau 43 : valeurs F et probabilités p [...] sur la composition des IDF et des SDF [...]. _____	233
Tableau 44 : évolution de la composition des fibres insolubles et solubles au cours du stockage [...]. _____	234
Tableau 45 : valeurs F et probabilités p [...] sur la composition phénolique et la capacité antioxydante [...]. _____	238
Tableau 46 : compositions phénoliques moyennes de la chair de Braeburn [...]. _____	239
Tableau 47 : évolution des composition phénolique capacité antioxydante de la Braeburn 4 ^{ème} gamme [...]. _____	240

Liste des Figures

Figure 1 : organisation tissulaire de la pomme. _____	13
Figure 2: le complexe fibre alimentaire et ses principaux composants. _____	19
Figure 3 : principaux oses constitutifs de la paroi végétale et leur poids respectifs dans la chair de pomme. _____	20
Figure 4 : structure chimique de la cellulose avec son unité dimérique, le cellobiose. _____	20
Figure 5 : structure chimique des xyloglucanes (A) et des arabinoxylyanes (B). _____	21
Figure 6 : structure chimique des domaines acides et neutres des pectines. _____	23
Figure 7 : détermination de la teneur en fibres par les méthodes enzymatiques-gravimétriques. _____	27
Figure 8 : phénomènes de gélification et d'épaississement. _____	31
Figure 9 : mécanismes de dégradation thermique des pectines. _____	38
Figure 10 : les acides hydroxycinnamiques. _____	42
Figure 11 : esters hydroxycinnamiques de la pomme. _____	42
Figure 12 : structure générique des flavonoïdes. _____	42
Figure 13 : flavan-3-ols monomères de la pomme. _____	43
Figure 14 : structure générale des proanthocyanidines. _____	43
Figure 15 : dihydrochalcones de la pomme. _____	44
Figure 16 : flavonols de la pomme. _____	44
Figure 17 : anthocyanes de la pomme. _____	45
Figure 18 : oxydation mono-électronique d'un phénol. _____	51
Figure 19 : activités crésolase et catécholase de la PPO. _____	52
Figure 20 : géométries utilisées pour la mesure des propriétés rhéologiques des purées de fruits. _____	65
Figure 21 : grandes étapes de fabrication de la compote de pomme. _____	71
Figure 22 : espaces colorimétrique L*, a*, b* et L*, C*, h*. _____	78
Figure 23 : courbe force/déplacement type obtenue par pénétrométrie sur fruit non épluché. _____	79
Figure 24 : grandes étapes de fabrication de la pomme 4 ^{ème} gamme. _____	82
Figure 25 : action de l'acide ascorbique, des thiols et des sulfites ; d'après Varoquaux (2002a). _____	85
Figure 26 : schéma récapitulatif de la démarche adoptée. _____	95
Figure 27 : schéma récapitulatif de la fabrication industrielle de compote. _____	100
Figure 28 : schéma récapitulatif de la fabrication industrielle des pommes 4 ^{ème} gamme. _____	103
Figure 29 : représentation des deux premières dimensions de l'ACP sur l'espace des 11 compotes. _____	116
Figure 30 : pourcentages massiques cumulés moyens de différentes compotes sur les tamis (n=3). _____	118
Figure 31 : exemples de courbes d'écoulement obtenues sur compote lors d'une mesure de thixotropie. _____	120
Figure 32 : évolution des paramètres d'écoulement en fonction du type de compote. _____	122
Figure 33 : couleur des tranches de pomme 4 ^{ème} gamme au cours des 12 jours de conservation [...]. _____	138
Figure 34 : teneur en éthanol des tranches de pomme 4 ^{ème} gamme au cours des 12 jours de conservation [...]. _____	143
Figure 35 : aspect visuel de tranches de Braeburn après 5 jours de conservation sous Air, N ₂ et N ₂ /CO ₂ . _____	145
Figure 36 : représentation des 2 premières dimensions de l'ACP sur l'espace des 3 variétés 4 ^{ème} gamme [...]. _____	147
Figure 37 : procédure d'extraction des composés phénoliques. _____	156
Figure 38 : profils chromatographiques à 280 nm et à 360 nm sur extraits phénoliques de compote. _____	161

Figure 39 : spectre MS en mode positif du pic B12 (fragmentation de l'ion 569).	162
Figure 40 : spectre MS en mode positif du pic B11 (fragmentation de l'ion 435).	163
Figure 41 : profil chromatographique à 320 nm [...] et spectres [...] des composés A4, A5 et A6.	164
Figure 42 : spectres d'absorption de 200 à 600 nm du standard de la procyanidine B2 et du pic A3.	165
Figure 43 : profil chromatographique à 280 nm sur extraits phénoliques de pomme avec épiderme.	167
Figure 44 : évolution de la teneur en matière sèche en base « pomme » des produits au cours du procédé.	175
Figure 45 : évolution des teneurs de quelques composés phénoliques au cours du procédé.	177
Figure 46 : schéma récapitulatif sur l'impact du procédé sur les polyphénols et la capacité antioxydante.	187
Figure 47 : évolution de la teneur en fibres des pommes au cours de la transformation en compote.	198
Figure 48 : évolution de la teneur en fibres au cours du procédé dans le cas du lot LBH2.	198
Figure 49 : évolution des teneurs de quelques composants du MIA au cours du procédé.	206
Figure 50 : évolution des teneurs de quelques composants des SDF au cours du procédé.	211
Figure 51 : évolution des teneurs de quelques composant des IDF au cours du procédé.	215
Figure 52 : évolution de la capacité de gonflement des résidus MIA du lot A au cours du procédé.	219
Figure 53 : évolution de la capacité de rétention d'eau (WRC) pour l'ensemble des prélèvements du lot A.	220
Figure 54 : schéma récapitulatif sur l'impact du procédé sur les fibres [...].	222
Figure 55 : profil chromatographique à 280 nm des extraits phénoliques de chair de pomme.	228
Figure 56 : évolution de la teneur en fibres des tranches 4 ^{ème} gamme [...].	230

Liste des abréviations

Abréviations

AAPH : 2,2-azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride

AFFSA : Agence Française pour la Sécurité Sanitaire des Aliments

AOAC : Association of Analytical Chemists

ASE : Accelerated Solvent Extractor

CLHP : Chromatographie en phase Liquide de Haute Performance

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

DM: Degré de Méthylation

FC : Folin-Ciocalteu

IDF : Insoluble Dietary Fiber (fibres alimentaires insolubles)

MHDP meta-hydroxydiphényle

MIA: Matériel Insoluble à l'Alcool

ORAC : Oxygen Radical Absorbance Capacity

PME : Pectinmethylestérase

PPO : Polyphénoloxydase

SDF : Soluble Dietary Fiber (fibres alimentaires solubles)

TDF : Total Dietary Fiber (fibres alimentaires totales)

UFC : Unités Formant Colonies

WHC: Water Holding Capacity (capacité de rétention d'eau)

Termes statistiques

ACP: Analyse en Composantes Principales

ANOVA : Analysis of Variance (analyse de la variance)

ddl : degré de liberté

F : valeur de Fisher

LSD : Least Significant Difference

p : probabilité

SD : Standard Deviation (déviatoin standard)

Echantillons

LAH1 : échantillons des prélèvements Compote C du 20 Décembre 2005, matin

LAH2 : échantillons des prélèvements Compote C du 20 Décembre 2005, après-midi

LBH1 : échantillons des prélèvements Compote C du 17 Février 2006, matin

LBH2 : échantillons des prélèvements Compote C du 17 Février 2006, après-midi

Paramètres mesurés

γ : taux de cisaillement (1/s)

η : viscosité (Pa.s)

σ : contrainte (Pa)

σ_0 : seuil d'écoulement (Pa)

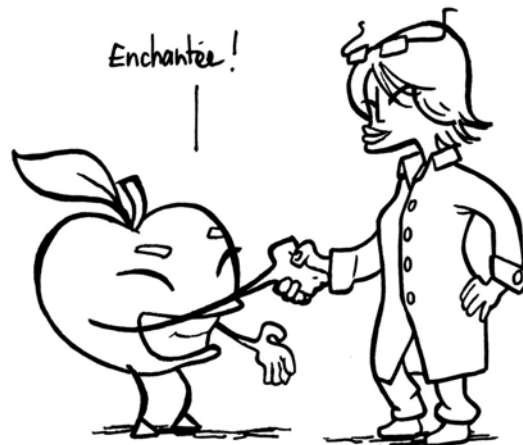
K: coefficient de consistance (Pa.sⁿ)

n: indice d'écoulement

F: force à 7 mm (mesures pénétrométriques sur tranches de pomme)

W: travail mis en jeu de 0 à 7 mm (mesures pénétrométriques sur tranches de pomme)

Introduction générale



Avant propos

Ce travail s'est déroulé dans le cadre d'un partenariat entre deux laboratoires :

- **le laboratoire GRAPPE** (Groupe de Recherche en Agroalimentaire sur les Produits et les Procédés) de l'Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers. Ce laboratoire, porteur du projet, est dirigé par Madame Frédérique Jourjon ;
- **le laboratoire SONAS** (EA 921 : Substances d'Origine Naturelle et Analogues Structuraux), de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques de l'Université d'Angers. Ce laboratoire est dirigé par Monsieur Pascal Richomme.

Ces deux laboratoires sont associés au Pôle Vegepolys, pôle de compétitivité à vocation mondiale centré sur l'innovation dans le végétal spécialisé. Situé en Pays de la Loire, ce pôle rassemble aujourd'hui huit filières du végétal spécialisé dont l'arboriculture.

Ce projet de thèse a été dirigé par Monsieur Pascal Richomme, co-encadré par Madame Véronique Rahali (laboratoire GRAPPE) et financé en partie par Angers Loire Métropole. Une première partie de cette thèse s'est par ailleurs déroulée sous la forme d'une convention CIFRE avec un industriel de l'agroalimentaire.

Le laboratoire GRAPPE s'est spécialisé depuis 1995 dans la caractérisation physique, chimique et sensorielle des produits agricoles et agro-alimentaires. L'essentiel des recherches porte sur deux modèles : le raisin et le vin, et la pomme. Ce travail était le premier du laboratoire à s'intéresser à la pomme transformée et à sa caractérisation nutritionnelle. Il a ainsi permis la mise en place :

- **d'un axe de recherche sur la pomme transformée ;**
- **d'un ensemble de méthodologies liées à la caractérisation de composés d'intérêt nutritionnel ;**
- **d'une activité sur la biochimie des parois végétales.**

Ce développement méthodologique est aujourd'hui mis à profit dans le cadre d'une thèse, d'un post-doctorat et d'un projet industriel.

Ce travail a par ailleurs donné lieu aux publications et aux communications suivantes :

- **Communications dans des congrès internationaux à comité de lecture**

Colin-Henrion, M., Rahali, V., Royer G., Maître I., Richomme, P. et Jourjon F., **2006**. Quality preservation of minimally processed apples from different cultivars packed under modified atmospheres. IUFosT, 17-21 Septembre 2006, Nantes, France. *Poster*

Colin-Henrion, M., Renard, C.M.G.C., Rahali, V., Richomme, P. et Jourjon, F., **2007**. From apple to applesauce: processing effects on dietary fibers and cell wall polysaccharides. The XIth Cell Wall Meeting, 12-17 Août 2007, Copenhague, Danemark. *Communication orale*.

- **Publications dans des revues électroniques**

Colin-Henrion, M., Cuvelier, G. et Renard, C.M.G.C., **2007**. Texture of pureed fruit and vegetable foods. *Stewart Postharvest Review*, 5.

- **Publications en préparation dans des revues internationales à comité de lecture**

Colin-Henrion, M., Renard, C.M.G.C., Mehinagic, E., Richomme, P. et Jourjon, F., **2007**. From apple to applesauce: processing effects on dietary fibers and cell wall polysaccharides. *En préparation pour Food Chemistry*.

Colin-Henrion, M., Renard, C.M.G.C., Rahali, V., Fournier, S., Richomme, P. et Jourjon F., **2008**. From apple to applesauce: processing effects on polyphenols and antioxydant activity. *En préparation pour Journal of Agricultural and Food Chemistry*.

Colin-Henrion, M., Rahali, V., Renard, C.M.G.C., Richomme, P. et Jourjon F., **2008**. Quality of industrially processed fresh-cut apples under modified atmospheres. *En préparation pour European Food Research and Technology*.

Colin-Henrion, M., Patron, C., Mehinagic, E. et Jourjon, F., **2008**. Sensory characterisation of commercial apple sauces completed with instrumental measurements of texture. *En préparation pour LWT - Food Science and Technology*.

Introduction

Ces dix à vingt dernières années marquent l'émergence dans les pays dits développés de nombreuses pathologies associées à une alimentation trop riche. En France, l'obésité s'est particulièrement accrue depuis 1990 et touche de plus en plus d'enfants (16 % en 1999 contre 5 % en 1980) (*PNNS, 2008*). Les maladies cardiovasculaires, le diabète « gras » mais aussi les cancers pèsent de plus en plus lourd dans les dépenses de l'Assurance Maladie (5 milliards d'euros par an). Ce contexte a suscité, entre autres, le démarrage en 1994 de l'étude Suppléments en Vitamines Minéraux et Antioxydants (SU. VI. MAX) dont l'objectif était d'établir le lien causal entre un apport additionnel en certains nutriments et le risque de cancer ou de cardiopathie ischémique (*UREN, 2008*). Les résultats de cette étude, réalisée sur une cohorte de 13017 sujets pendant 7 ans et demi, sont sans appel : un apport adéquat de vitamines antioxydantes et de minéraux peut réduire l'incidence des cancers et la mortalité dans une population occidentale. Cependant, ces effets bénéfiques ne concernent que les hommes, dont l'apport nutritionnel moyen en antioxydants est plus faible que chez les femmes. Cet apport peut être fourni par une alimentation équilibrée, riche en fruits et légumes. La publication des résultats préliminaires de cette étude et l'émergence des problèmes de santé liés aux mauvaises habitudes alimentaires ont donné lieu en France en 2001 au Programme National Nutrition Santé (PNNS), premier programme de politique nutritionnelle (*PNNS, 2008*). Ce premier PNNS, de 2001 à 2006, a établi un socle de repères nutritionnels, promu par des campagnes de communication de grande ampleur. L'un de ses messages est le désormais célèbre « Pour votre santé, mangez au moins cinq fruits et légumes par jour ». Ce programme vise donc spécifiquement à renforcer (entre autres) la consommation des fruits et légumes (frais, en conserve ou surgelés) de la population française. Cette politique est aujourd'hui poursuivie et élargie par un deuxième PNNS, lancé en 2006 et prévu jusqu'à 2010.

La consommation en fruits et légumes est donc considérée comme un enjeu de santé publique. C'est également un enjeu économique pour les producteurs et les transformateurs nationaux. Selon les données de la Comptabilité Nationale, la consommation apparente de légumes frais se stabilise depuis les années 70 mais augmente légèrement pour les conserves et surgelés (*Amiot Carlin et al., 2007*). Pour les fruits, la consommation augmente depuis le début des années 90, surtout grâce aux produits transformés, en particulier les jus. En 2004, la

consommation de fruits par personne et par an était estimée à 63 kg pour le frais et à 7 kg pour les fruits transformés.

L'augmentation de la consommation de fruits et légumes transformés témoigne des changements dans les modes de vie des consommateurs depuis les années 70. Ces changements se traduisent notamment par une diminution du temps accordé à la préparation du repas et à une augmentation du nombre de repas pris hors domicile. Les consommateurs se tournent donc logiquement vers des produits transformés et prêts à l'emploi. En parallèle, une demande pour des produits à qualité nutritionnelle mais également organoleptique satisfaisante s'est développée chez les consommateurs. Ces aspects ont notamment stimulé l'apparition des fruits et légumes prêts à l'emploi, dits « de quatrième gamme » (fruits et légumes prêts à l'emploi ayant subi une transformation minimale), dont la salade en sachet reste l'exemple le plus célèbre à ce jour.

La prise de conscience de l'intérêt de manger des fruits et légumes, relayée par les pouvoirs publics, et les modes de vie actuels portent donc les consommateurs à se tourner vers les produits transformés à base de fruits et légumes. Ces produits doivent être pratiques, posséder des atouts nutritionnels mais également présenter une qualité organoleptique satisfaisante. Cependant, si l'intérêt nutritionnel des fruits et légumes frais est aujourd'hui largement reconnu, peu de données sont encore rassemblées sur celui des produits transformés à base de fruits et légumes. Le maintien des bienfaits des fruits et légumes frais dans ces produits n'est pas ou peu connu, et ce malgré le développement de leur étiquetage nutritionnel.

Dans ce contexte, il apparaît essentiel de connaître l'impact des procédés de transformation sur les composés d'intérêt nutritionnel des fruits et légumes.

Une connaissance approfondie de cet impact pourrait permettre à terme une meilleure maîtrise des procédés alimentaires pour préserver les qualités nutritionnelles des produits, tout en maintenant les qualités sanitaires et organoleptiques.

Dans le cadre de cette thèse, la problématique évoquée ci-dessus a été appliquée sur un modèle de fruit « santé » : la pomme. La pomme est le fruit le plus produit en France, avec plus de 1,5 millions de tonnes produites en 2006 (*SNP, 2008*). Le Maine et Loire en est le deuxième département producteur, avec 182300 tonnes produites en 2006 (*Viniflhor, 2008*). C'est également le premier fruit acheté et près de 20 kg en sont consommés par an et par ménage. Sur le total de pommes produites en France, 30 % sont destinées à la transformation, essentiellement sous forme de concentrés, jus, compotes et purées. Fruit le plus consommé, la

pomme est également un des fruits les plus plébiscités pour son bénéfice santé. La consommation régulière de pommes (2 à 3 par jour) pourrait en effet diminuer de 5 à 15 % le taux de cholestérol (Aprifel, 2008). Ce bénéfice est accordé à sa richesse en fibres, 2,5 % en moyenne, mais aussi à ses micronutriments (magnésium, vitamines C et E). Les polyphénols de ce fruit lui assurent par ailleurs un fort potentiel antioxydant (Eberhardt et al., 2000). Fibres et polyphénols, associés à divers micronutriments et une teneur calorique faible, font ainsi de la pomme un fruit santé accessible de première importance. Son intérêt en tant que modèle d'étude est également renforcé par son importance économique régionale.

L'objectif principal de ce travail est donc de **suivre le devenir de deux composés d'intérêt nutritionnel de la pomme (les polyphénols et les fibres) pendant sa transformation, tout en analysant la qualité organoleptique des produits par des mesures physiques et sensorielles**. Ce suivi va permettre de déterminer l'impact global de procédés de transformation du fruit mais aussi d'en identifier les étapes clé. A plus long terme, une meilleure connaissance de ces points clé pourrait permettre de moduler les procédés pour optimiser la valeur nutritionnelle des produits.

La première originalité de cette approche repose sur **un suivi étape par étape des composés d'intérêt nutritionnel lors de transformations menées en conditions industrielles**. Ce projet s'est en effet déroulé en partenariat avec deux industriels de la pomme et a donc porté sur deux produits transformés. Le premier est la **pomme quatrième gamme**. Ce type de produit est encore relativement émergent et correspond parfaitement à la demande de produits nutritionnellement satisfaisants et prêts à l'emploi. Il représenterait donc un **modèle de transformation dite « douce »**. Le deuxième produit choisi est la **compote de pomme**. A l'inverse du premier, ce produit est largement produit et consommé en France. Il est le résultat de conditions plus drastiques de traitement du fruit, comme la cuisson. C'est donc **un modèle de transformation dite « dure », susceptible de mener à une dégradation des composés d'intérêt nutritionnel**.

Une autre originalité de ce travail est son **approche pluridisciplinaire**, basée sur la mesure de multiples paramètres physiques, sensoriels et biochimiques. Cette approche permet de faire un bilan approfondi sur les produits transformés étudiés.

En première section de ce manuscrit, une étude bibliographique dresse un bilan des connaissances sur la pomme et les deux marqueurs nutritionnels sélectionnés. Cette étude décrit également les produits transformés choisis et l'impact de leur procédé de fabrication sur leurs caractéristiques physiques, sensorielles et nutritionnelles.

La deuxième section du manuscrit présente les démarches expérimentale et industrielle adoptées suite à cette étude bibliographique.

La troisième section de ce manuscrit présente les méthodes de caractérisation mises en œuvre et les principaux résultats obtenus. Ceux-ci s'articulent en deux parties. La première concerne les caractéristiques physiques et sensorielles des produits. La seconde fait le bilan sur l'évolution des fibres et des polyphénols au cours de la transformation de la pomme en compote et au cours de la conservation des tranches de pomme quatrième gamme.

Enfin, une conclusion générale dresse un bilan de l'impact des procédés. Elle propose également quelques préconisations aux industriels ainsi que des pistes de réflexions sur la poursuite de ce travail.

Etude bibliographique

Deux objectifs guident cette étude bibliographique. Le premier est de présenter le fruit étudié et ses deux composés nutritionnels choisis, polyphénols et fibres, tout en précisant les méthodes de dosage associées et les facteurs de variabilité internes et externes au fruit. Ce bilan va guider la mise en œuvre expérimentale du suivi de ces composés mais également mettre en évidence les facteurs susceptibles de les dégrader. Le deuxième objectif de cette étude est de présenter les deux produits transformés choisis en explicitant leurs caractéristiques physiques et sensorielles et en détaillant les procédés mis en œuvre pour leur fabrication. Ce bilan va ainsi mettre en avant l'impact possible des procédés sur ces composantes physiques et sensorielles et sur les composés d'intérêt nutritionnel étudiés.

Pour répondre à ces objectifs, quatre chapitres composent cette étude bibliographique.

Le premier chapitre rappelle en quelques mots l'importance économique et nutritionnelle de la pomme et son évolution physiologique après la récolte.

Les deuxième et troisième chapitres décrivent respectivement les fibres alimentaires et les polyphénols. Ils détaillent les différents composés de ces familles, leurs propriétés, leurs effets physiologiques et enfin leurs facteurs de variabilité.

Le quatrième et dernier chapitre présente les deux produits transformés étudiés. Il décrit les principales caractéristiques de ces produits et les procédés de transformation impliqués. Ce chapitre précise également les impacts de ces procédés, lorsqu'ils sont connus, sur les caractéristiques de ces produits.

I. La pomme en quelques mots

Ce premier chapitre rappelle l'importance économique et nutritionnelle de la pomme. Il précise également l'organisation anatomique de ce fruit et sa physiologie pré et post-récolte ainsi que les paramètres définissant sa qualité.

I.1. DONNEES ECONOMIQUES

La pomme est aujourd'hui un des fruits les plus cultivés au monde, avec une production totale de 52 millions de tonnes en 2001 selon les chiffres de la FAO (*Mehinagic, 2004*). Une moyenne annuelle de 10 millions de tonnes est produite par l'Union Européenne dont 1,7 millions proviennent de la France (*SNP, 2008*). La pomme est d'ailleurs le fruit le plus produit et le plus consommé en France, avec 22,6 % des parts de marché, loin devant l'orange et la banane (12,3 et 12,2 %, respectivement), et avec près de 20 kg consommés par an et par ménage, sous toutes ses formes (*SNP, 2008*).

Il existe à l'heure actuelle plus de 7000 variétés de pommes dont 1000 sont encore cultivées en France. Les principales variétés produites en 2006 (en pourcentage dans la récolte) sont la Golden (37 %), la Gala (18 %), la Granny Smith (11 %), la Braeburn (9 %), la Pink Lady® (5 %) et les Rouges (4 %). Les variétés Fuji, Reinette grise du Canada, Jonagold, Elstar et Belchard® Chanteclerc représentaient chacune en 2006 1 à 3 % de la production. Les prévisions pour 2007 montrent l'émergence de nouvelles variétés comme la Caméo® et la Tentation®, dont la part devrait augmenter de 10 à 16 % dans la récolte (*SNP, 2008*).

Cette diversité variétale, encore peu valorisée, est importante dans le choix de la matière première pour les produits transformés comme pour l'apport en composés d'intérêt nutritionnel.

I.2. DONNEES NUTRITIONNELLES

La pomme est un fruit de composition variée et équilibrée (Tableau 1). Elle est notamment particulièrement riche en **fibres alimentaires** (de 2 à 3 g/100g sans ou avec la peau). Cette teneur la positionne devant la banane (2,0 g/100g) et l'orange (1,8 g/100g), les deux autres fruits les plus consommés en France. Une pomme (180 g en moyenne) apporte 5 g de fibres, soit l'équivalent de 200 g de légumes frais ou 150 g de pain blanc. Cet apport est loin de celui

fourni par les fruits secs (5 à 10 g/100g) ou le coing (plus de 6 g/100g) mais la forte consommation de pommes en France en font une importante source de fibres (Aprifel, 2008).

Tableau 1 : composition moyenne d'une pomme (Aprifel, 2008).

Composition moyenne pour 100g de produit frais							
Composants	(g)	Minéraux	(mg)	Vitamines	(mg)	Apports énergétiques	
Glucides	12,6	Potassium	145,0	Vitamine C	5,0	KCalories	54,0
Protides	0,3	Phosphore	9,0	Provitamine A	$7,0 \times 10^{-2}$	KJoules	226,0
Lipides	0,3	Calcium	4,0	Vitamine B1	$3,0 \times 10^{-2}$		
Acides organiques	0,6	Magnésium	4,0	Vitamine B2	$2,0 \times 10^{-2}$		
Fibres alimentaires	2,1	Sodium	3,0	Vitamine B3	0,3		
Eau	84,3	Fer	0,2	Vitamine B5	0,1		
		Cuivre	$4,0 \times 10^{-2}$	Vitamine B6	$5,0 \times 10^{-2}$		
		Zinc	$9,0 \times 10^{-2}$	Vitamine B9	$1,2 \times 10^{-2}$		
		Manganèse	$3,0 \times 10^{-2}$	Vitamine E	0,5		

Ces fibres sont notamment à l'origine des effets bénéfiques de la consommation de pomme sur le taux de cholestérol. Selon une étude récente menée au CHU d'Angers, la consommation régulière de pommes (2 à 3 par jour) peut en effet diminuer de 5 à 15 % le taux de cholestérol et améliorer le part de « bon cholestérol » (High Density Lipoprotein, HDL) par rapport au « mauvais cholestérol » (Low Density lipoprotein, LDL) (étude réalisée pendant 2 mois sur 235 personnes atteintes de cholestérolémie élevée) (Aprifel, 2008).

Cette richesse en fibres s'accompagne par ailleurs d'une teneur intéressante en **polyphénols** : en moyenne 180 mg en équivalent acide gallique pour 100g de fruit frais. Dans l'étude de Brat *et al.* (2006) sur 25 fruits consommés couramment, cette teneur moyenne place la pomme en cinquième position. Cependant, l'importance de sa consommation en fait le premier fruit source de composés phénoliques, avec en moyenne 100 mg d'équivalent acide gallique fourni par jour et par personne. D'après les travaux d'Eberhardt *et al.* (2000) les polyphénols de la pomme sont la principale source du fort potentiel antioxydant de ce fruit.

La composition variée et équilibrée de la pomme, sa richesse en fibres et en composés phénoliques et son apport pauvre en calories en font donc un modèle de fruit à valeur santé.

I.3. DONNEES BOTANIQUES ET ANATOMIQUES

La pomme est le fruit du pommier commun, *Malus domestica*, de la famille des Rosacées (sous famille des Pomoïdés) (Hellier *et al.*, 2000). D'un point de vue **botanique**, La pomme est une baie, c'est-à-dire un fruit charnu sans noyau dur.

Trois structures se distinguent dans le fruit au **niveau tissulaire** (Figure 1) : **l'épiderme (peau)**, **le mésocarpe ou parenchyme (chair)** et **l'endocarpe (zone corticale contenant les pépins, aussi appelé le trognon)**. Le mésocarpe occupe la majeure partie du fruit ; c'est le tissu le plus consommé.

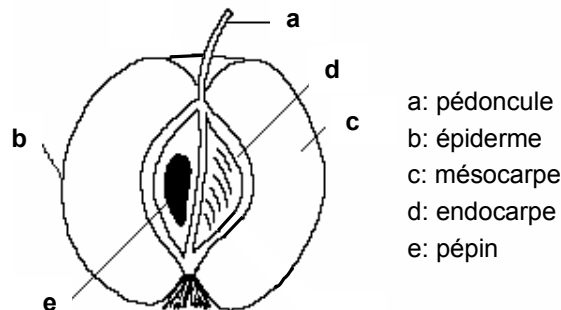


Figure 1 : organisation tissulaire de la pomme.

Les **cellules** de ces différents tissus sont constituées de **plastides**, de **pigments assimilateurs** (chlorophylle, caroténoïdes) et d'une **vacuole**, qui occupe 80 à 90 % du volume cellulaire. Les vacuoles concentrent la majorité des composés phénoliques du fruit. Les cellules sont par ailleurs entourées d'une **paroi végétale**, structure semi-rigide et complexe, caractéristique des végétaux. La paroi est principalement constituée de polysaccharides (cellulose, hémicelluloses et pectines) ainsi que de protéines structurales, enzymes et polymères phénoliques (lignine et subérine) (*Micard, 1996*). Elle possède trois niveaux d'organisation :

- **la lamelle moyenne** est la zone intercellulaire formée lors de la séparation des cellules et assurant la cohésion entre cellules moyennes. Elle est essentiellement composée de substances pectiques ;
- **la paroi primaire** est élaborée par les jeunes cellules en croissance. C'est une paroi fine, souple, de faible résistance mécanique et essentiellement constituée de polysaccharides. Sa structure est biphasique, avec un réseau lâche de microfibrilles cellulosiques enchâssé dans une matrice amorphe de substances pectiques, hémicelluloses et protéines. C'est la base du squelette végétal ;
- **la paroi secondaire** est épaisse, rigide et résistante. Elle est élaborée sur la face interne de la paroi primaire lorsque les cellules ont achevé leur croissance et entament leur différenciation. Elle est construite par dépôt de cellulose en trois couches. Pendant la constitution des parois secondaires, les lignines s'insinuent dans les espaces interfibrillaires et imperméabilisent les parois.

La paroi détermine la taille et la forme des cellules et assure leur cohésion. C'est également une voie de compartimentation et de transport d'ions, de métabolites et de petites molécules. Elle est par ailleurs responsable de la rigidité des végétaux et participe à la croissance des tissus. Enfin, elle tient un rôle de barrière contre la déshydratation, les changements de pression et les infections. La paroi est également la source des fibres de la pomme.

I.4. DONNEES PHYSIOLOGIQUES

I.4.1. Principales étapes de la croissance du fruit

Plusieurs étapes peuvent être distinguées lors de la **croissance du fruit** (Hellier et al., 2000). La première phase est une phase de **différenciation cellulaire et de diversification tissulaire**, donnant lieu aux principaux organes définis précédemment. Cette phase est suivie par la **floraison**, caractérisée par l'arrêt de la croissance des tissus. S'ensuivent une période d'**accumulation de substances de réserves** (amidon et acides organiques) et enfin la **maturation**. La maturation correspond à un ensemble de changements biochimiques et physiologiques conférant au fruit ses caractéristiques organoleptiques (arôme, couleur, jutosité...). Le fruit est alors comestible et commercialisable. Au-delà de la maturité, le fruit entre dans une période de **sénescence** conduisant à la dégradation cellulaire et à la mort.

I.4.2. Principaux phénomènes intervenant dans la maturation

La pomme est un fruit **climactérique** : sa maturation s'accompagne d'une augmentation de la respiration associée à une augmentation de la synthèse d'éthylène (aussi appelée hormone de stress) (Pech et al., 2002). La pomme est en effet un fruit vivant : elle respire. La **respiration** correspond à la dégradation oxydative des substrats présents dans les cellules comme l'amidon, les sucres ou les acides organiques. L'augmentation de la respiration à la maturation conduit à l'oxydation des acides organiques du fruit et donc à une diminution de son acidité (Ackermann et al., 1992). En parallèle, l'amidon, présent en quantités importantes dans le fruit immature, est hydrolysé en glucides solubles (glucose et maltose) impliqués dans la saveur du fruit. Enfin le fruit se ramollit suite à une perte d'adhésion cellulaire. Cette adhésion implique la lamelle moyenne, principalement constituée de substances pectiques, solubilisées lors de la maturation. Cette solubilisation impliquerait l'action de certaines enzymes, notamment la **polygalacturonase** et la **pectine méthylestérase (PME)**. Le rôle de ces enzymes dans la solubilisation des pectines n'est cependant pas encore bien connu. Il n'a

par ailleurs pas non plus encore été statué si cette solubilisation était la cause, la conséquence ou simplement une coïncidence avec le ramollissement du fruit (*Jonhston et al., 2002*).

I.4.3. Sénescence et préservation du fruit

Les fruits climactériques présentent une **autonomie de maturation après la récolte** et une **synthèse autocatalytique d'éthylène** : l'éthylène émis par le fruit stimule sa propre production. La récolte du fruit peut être considérée comme un stress : elle a en effet tendance à accélérer le processus de maturation par accélération de la crise climactérique. **Après récolte le fruit continue donc notamment à se ramollir**. Cette perte de fermeté peut atteindre 25 à 50 % de la fermeté initiale et s'accompagne d'une augmentation de la production d'éthylène (*Jonhston et al., 2002*). Par ailleurs, les blessures ou les attaques fongiques sont également susceptibles de stimuler la synthèse d'éthylène et donc d'accélérer les processus de maturation et de sénescence.

Pour préserver la qualité marchande des pommes après récolte, deux solutions sont alors principalement mises en place. Tout d'abord, la maturation se poursuivant inéluctablement et rapidement après récolte, le fruit doit être cueilli avant le début de sa maturation donc avant la crise climactérique. Le fruit peut ensuite être conservé dans des conditions d'**atmosphère contrôlée (AC)** limitant la production d'éthylène et l'augmentation de la respiration. En stockage sous AC l'atmosphère est généralement ajustée à une concentration en oxygène (**O₂**) de 2,5 à 3 % et à une concentration en dioxyde de carbone (**CO₂**) de 2,5 à 4,5 % (*Moras et Chapon, 1984*). La température est enfin maintenue entre 0 et 3 °C. Sous de telles conditions, les pommes peuvent se conserver plusieurs mois.

I.5. QUALITE DU FRUIT

La qualité d'un produit est son aptitude à satisfaire les besoins des utilisateurs (*AFNOR, 2002a*). Dans le cas des denrées alimentaires comme la pomme, plusieurs qualités peuvent être distinguées (*Multon et Davenas, 1985*) :

- **la qualité alimentaire** : qualités hygiénique, nutritionnelle et sensorielle ;
- **la qualité d'usage et de service** : aptitude à la conservation, aspect économique ;
- **la qualité technologique** : aptitude à la transformation.

Ses différents types de qualité du fruit peuvent être modulés par la diversité variétale ou encore l'état physiologique.

Ainsi, la qualité alimentaire du fruit peut être en partie gouvernée par l'éthylène, hormone de stress. En effet, dans des conditions optimales de récolte et de stockage, la pomme peut se conserver plusieurs mois. Cependant, tout stress appliqué au fruit (mécanique ou microbiologique) peut stimuler la synthèse d'éthylène et ainsi accélérer sa maturation et sa sénescence. Cette dégradation va diminuer sa qualité sensorielle mais peut également modifier sa qualité nutritionnelle et sanitaire (dans le cas d'un stress induit par des microorganismes). Maturation et sénescence peuvent en outre diminuer la qualité d'usage du fruit mais également sa qualité technologique.

La diversité variétale peut par ailleurs conditionner l'apport en composés d'intérêt nutritionnel et donc la qualité nutritionnelle du produit. Elle est également susceptible de moduler l'aptitude à la transformation du fruit et ainsi sa qualité technologique.

I.6. CONCLUSION

Par sa richesse en fibres et en polyphénols, la pomme est un fruit « santé » de première importance. Les prochains chapitres vont donc décrire plus précisément ces composés. La pomme présente par ailleurs une grande diversité variétale. Cette diversité peut conditionner en partie l'apport en composés nutritionnels (qualité nutritionnelle) mais également moduler l'impact des procédés (qualité technologique). Ces points seront abordés dans les chapitres suivants. Enfin la physiologie du fruit post récolte, et notamment les stress auxquels il peut être soumis, est un facteur important conditionnant qualité alimentaire et technologique. La suite de cette étude bibliographique va donc également s'attacher à détailler cet aspect.

II. La pomme, source de fibres alimentaires

Ce deuxième chapitre est consacré aux fibres alimentaires de la pomme. Il en propose tout d'abord une définition avant de décrire les différents composants des fibres et leurs méthodes de caractérisation. Il détaille ensuite les propriétés des fibres et les effets physiologiques qui en résultent. Enfin une dernière partie présente leurs facteurs de variabilité.

II.1. QUE SONT LES FIBRES ALIMENTAIRES ?

II.1.1. Définition

Les fibres alimentaires ne forment pas un groupe bien distinct mais sont une combinaison de substances chimiquement hétérogènes. A ce titre, leur définition a longtemps été soumise à discussion entre biochimistes et physiologistes. Différentes définitions peuvent donc être données selon le point de vue adopté (*Ralet, 1992*).

- **Définition anatomique**

Anatomiquement, les fibres peuvent être décrites comme des matériaux filandreux originaires des parois végétales, de nature essentiellement polysaccharidique et insoluble dans l'eau. Cette définition est peu utilisée à l'heure actuelle, d'une part parce que l'origine pariétale de certaines fibres n'est pas toujours bien définie, d'autre part parce qu'en terme de dosage il est difficile d'isoler et de fractionner les parois végétales dans une matrice alimentaire complexe.

- **Définition chimique**

Selon les chimistes, une définition n'a de sens que si une méthode de dosage peut lui répondre. Ils décrivent donc les fibres comme la somme des polysaccharides non amylacés (*Cummings, 1981; Cummings et Englyst, 1987*). Une telle définition exclut cependant l'amidon résistant à la digestion par les enzymes gastriques et la lignine, tous deux pourtant susceptibles de jouer des rôles physiologiques importants.

- **Définition physiologique**

Trowell et Burkitt proposent entre 1972 et 1976 une définition physiologique des fibres alimentaires. Ils les définissent comme les résidus des cellules végétales échappant à l'hydrolyse par les enzymes endogènes du tube digestif humain (*Burkitt et al., 1972; Trowell, 1972; 1974*). Cette définition présente toutefois l'inconvénient de n'inclure que les composés indigestibles, sans tenir compte de leurs effets sur la digestion. Ainsi décrites, les fibres sont

par ailleurs considérées comme non-assimilables, or une partie au moins des fibres subit une dégradation par les bactéries coliques. Enfin cette définition exclut certains composés, comme les produits de la réaction de Maillard ou les amidons résistants, susceptibles d'avoir un effet sur le transit intestinal.

En 1976, la définition de Trowell et Burkitt est élargie à tous les polysaccharides indigestibles (gommes, celluloses modifiées, mucilages, oligosaccharides et pectines) (Trowell et al., 1976). La définition physiologique devient ainsi physiologico-chimique. De nouveaux composés, présentant les effets physiologiques attribués aux fibres sans pouvoir être identifiés comme venant de la paroi végétale, sont ainsi inclus. Au début des années 80, une définition consensuelle est admise. Elle décrit les fibres alimentaires comme « constituées des résidus des cellules végétales, polysaccharides, lignines et substances associées qui ne sont pas dégradées par les enzymes endogènes du tube digestif de l'homme » (Cho et al., 1997). Cette définition est toujours en vigueur et sert de base aux méthodologies internationales **AOAC (Association Of Analytical Chemists)**. Un récent rapport du comité d'experts spécialisé Nutrition humaine de l'**AFSSA (Agence Française pour la Sécurité Sanitaire des Aliments)** propose toutefois une définition actualisée des fibres alimentaires pour le *Codex Alimentarius*, en lien avec les méthodes de dosage et les allégations nutritionnelles (AFSSA, 2002). Cette proposition est résumée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Définition, méthodologie et allégations proposées par l'AFSSA (2002).

Définition

Les fibres alimentaires sont :

- des polymères glucidiques d'origine végétale, associés ou non dans la plante à de la lignine ou à d'autres constituants non glucidiques (polyphénols, cires, saponines, cutine, phytate, phytostérols ; *OU*)
- des polymères glucidiques transformés (physiquement, enzymatiquement ou chimiquement) ou synthétiques ($DP \geq 3$).

En outre, les fibres alimentaires ne sont ni digérées ni absorbées dans l'intestin grêle. Elles présentent au moins l'une des propriétés suivantes :

- augmentation de la production des selles ;
- stimulation de la fermentation colique ;
- diminution de la cholestérolémie à jeun ;
- diminution de la glycémie et/ou de l'insuline post-prandiale.

Méthodologies préconisées

Utilisation de la méthode AOAC pour les aliments et matières premières ne contenant que les polysaccharides non amylicés et des amidons résistants

Association à cette méthode de méthodes de dosage complémentaires spécifiques pour les composés non dosés par la méthode AOAC (fructooligosaccharides, polydextrose, amidon résistant)

Allégations

L'allégation « source de fibres » correspond à une quantité de 3g/100g

L'allégation « riche en fibres » correspond à une quantité de 6g/100g

Les constituants des fibres ainsi définies sont résumés Figure 2. Dans les pommes, le complexe « fibres alimentaires » est donc représenté par les parois végétales décrites dans le chapitre précédent. La composition moyenne des parois cellulaires des pommes, et des fruits en général, est généralement proche de celle des parois primaires. Elles sont donc relativement pauvres en lignines et principalement composées de polysaccharides (cellulose, hémicelluloses et pectines).

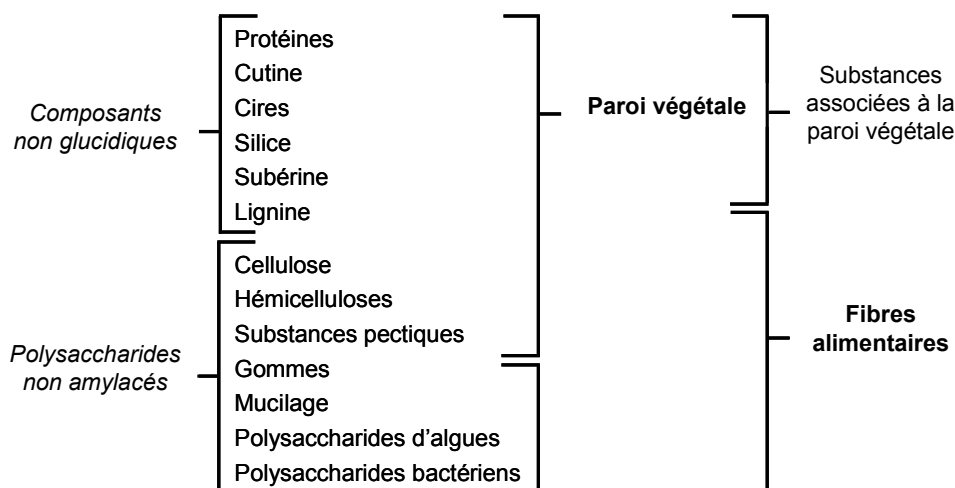


Figure 2: le complexe fibre alimentaire et ses principaux composants. D'après Schweizer (1991).

II.1.2. Composés pariétaux constitutifs des fibres de la pomme

II.1.2.i) Polysaccharides

Classification

Les polysaccharides pariétaux sont des homo ou hétéropolymères formés par un enchaînement linéaire ou ramifié d'hexoses, pentoses, acides hexuroniques ou de désoxyhexoses. La Figure 3 précise la structure chimique et les poids respectifs moyens de ces oses constitutifs dans les parois de chair de pomme, d'après les données de la littérature (Massiot et al., 1994; Massiot et Renard, 1997; Renard, 2005b).

Les polysaccharides pariétaux peuvent être classés selon leur solubilité :

- les **pectines**, solubles dans l'eau et certaines solutions d'agents chélatants du calcium ;
- les **hémicelluloses**, solubles dans les bases diluées ;
- la **cellulose**, insoluble dans l'eau, les acides dilués et les bases diluées à chaud.

La solubilité de ces polysaccharides conditionne leur classement en fibre insoluble ou soluble.

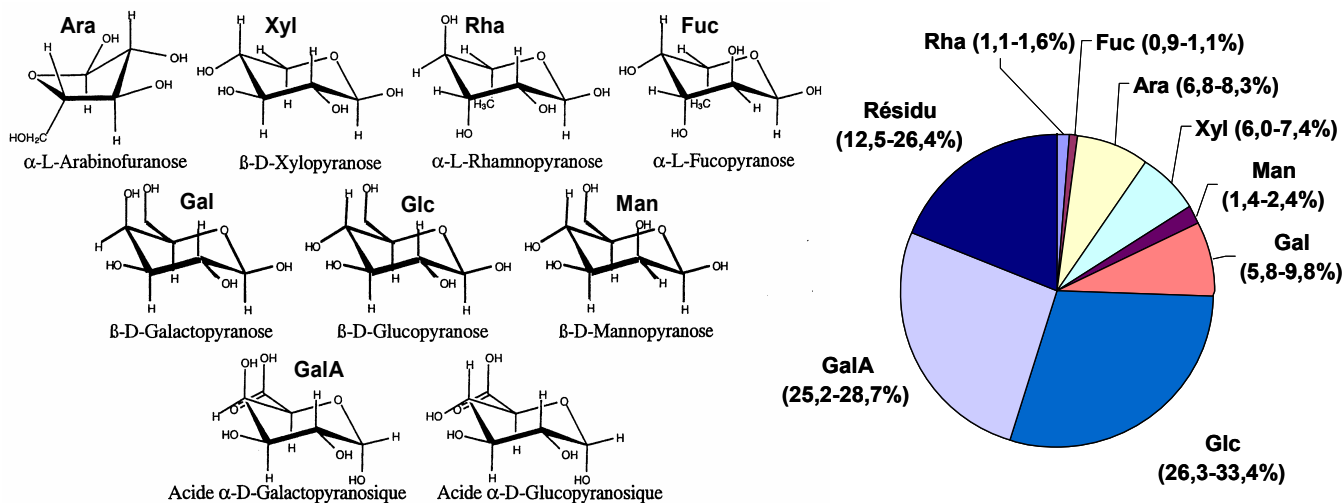


Figure 3 : principaux oses constitutifs de la paroi végétale et leur poids respectifs dans la chair de pomme.

Les parois cellulaires des pommes sont essentiellement constituées de pectines et de cellulose : elles contiennent environ 70 à 80 % de polysaccharides dont 25 à 28 % d'acide galacturonique, élément de base des pectines, et 26 à 33 % de cellulose (Figure 3).

La cellulose

Élément de base de la structure des parois, la cellulose est une des molécules les plus abondantes sur terre. Elle représente environ 30 % de la paroi (en poids sec) des végétaux (dont la pomme) (McDougall *et al.*, 1996). La cellulose est constituée de chaînes de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons glycosidiques en β -(1 \rightarrow 4) (Figure 4).

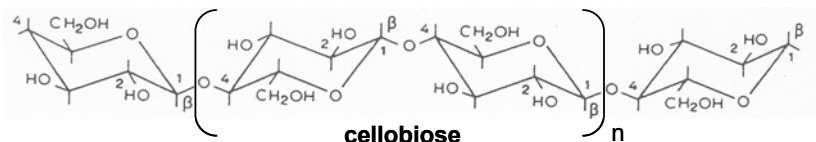


Figure 4 : structure chimique de la cellulose avec son unité dimérique, le cellobiose.

De cette structure primaire très simple résultent des structures secondaire et tertiaire complexes. Deux molécules de glucose, liées en β -(1 \rightarrow 4) et faisant une rotation de 180° l'une par rapport à l'autre, forment l'unité de base cellobiose. Une molécule de cellulose présente ainsi une structure en ruban stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires ($O_{(3)}H \cdots O_{(5)}$; $O_{(2)}H \cdots O_{(6)}$). Ces molécules s'associent en microfibrilles puis en fibres pouvant présenter une structure cristalline. Les parois primaires contiennent des microfibrilles d'environ 3,5 nm de diamètre (environ 20 chaînes de cellulose) et peu cristallines. Cette organisation tri-dimensionnelle, stabilisée par les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, donne à la cellulose une grande résistance chimique et physique.

La cellulose est la principale structure trouvée dans les fibres alimentaires insolubles.

Les hémicelluloses

Ce nom désigne les polysaccharides végétaux extractibles par des solutions alcalines diluées. Les hémicelluloses représentent environ 17 % de la paroi de pomme (extraites au NaOH ou KOH 4M). Elles sont principalement constituées d'**hétéroxylyanes** et de **β -glucanes** non cellulosiques. Ces polysaccharides sont basés sur un squelette de xylose, glucose ou mannose, liés en β -(1 \rightarrow 4) et pouvant former des liaisons hydrogènes avec la cellulose. Les **xyloglucanes** et les **arabinoxylanes** sont les principales hémicelluloses de la paroi primaire des végétaux (*McDougall et al., 1996*). Celle des céréales contient des arabinoxylanes et des β -glucanes mixtes, polyosides constitués de D-glucopyranoses liés en (1 \rightarrow 3) et (1 \rightarrow 4).

Les **xyloglucanes**, abondants dans les parois primaires des fruits et légumes (25 % du poids sec), sont les principales hémicelluloses du parenchyme de pomme (*Stevens et Selvendran, 1984; Renard, 1989*). Ils sont composés d'un squelette de résidus D-glucopyranoses dont les trois quarts sont substitués en O₍₆₎ par diverses chaînes latérales monomériques (xylose), dimériques (galactose-xylose) ou trimériques (fucose-galactose-xylose) (Figure 5A).

Les **arabinoxylanes** constituent 5 % du poids sec des fruits et légumes. Ils sont constitués d'une chaîne principale d'unités D-xylopyranoses liés en β -(1 \rightarrow 4), portant principalement des chaînes d' α -L-arabinose en O₍₃₎ ou O₍₂₎ (Figure 5B). Certains résidus xylose sont acétylés en O₍₂₎. L'acide férulique ou l'acide-*p*-coumarique peuvent également estérifier certaines unités arabinose en O₍₅₎.

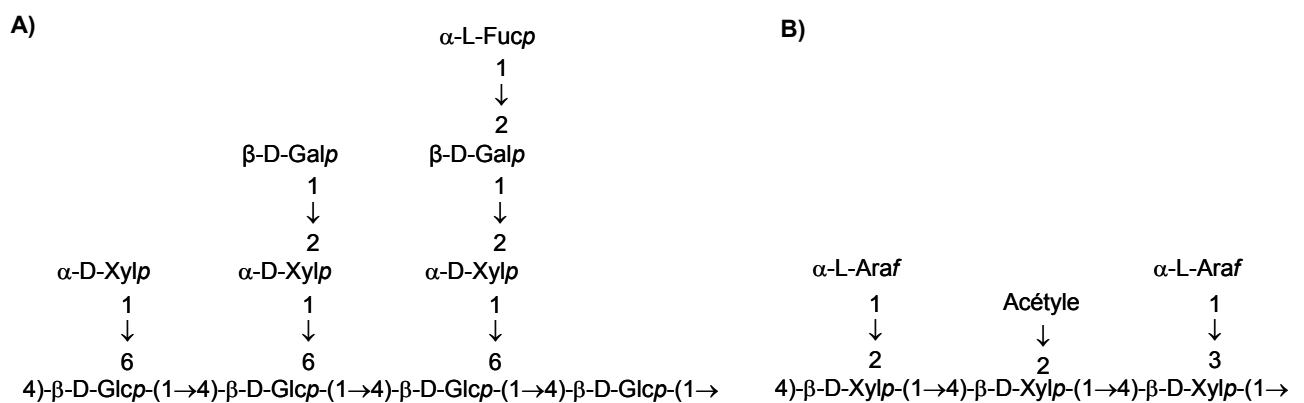


Figure 5 : structure chimique des xyloglucanes (A) et des arabinoxylanes (B).

Les **mannanes** composent un autre groupe de composés hémicellulosiques. Ce sont des polyosides de résidus β -D-mannopyranoses liés en (1 \rightarrow 4). Ces polymères se retrouvent surtout dans les parois de certaines graines de légumineuses (caroube) et sont utilisés comme épaississant dans l'industrie agro-alimentaire. Des traces de mannanes ont toutefois été décelées dans les parois de pomme (*Voragen et al., 1986*).

Lors de l'analyse des fibres alimentaires, une partie des hémicelluloses est quantifiée avec les fibres solubles et l'autre avec les fibres insolubles (*Cho et al., 1997*).

Les pectines

Les substances pectiques sont localisées au niveau de la lamelle moyenne et de la paroi primaire des fruits et légumes où elles représentent en moyenne 35% du poids sec de la paroi contre 5% pour les céréales (*McDougall et al., 1996*). Ce sont des hétéropolysaccharides chargés grâce à leur forte teneur en acide galacturonique. Ils sont extractibles par l'eau, les tampons, les agents chélatants des cations divalents et les acides et bases dilués. A l'inverse de ces pectines dites solubles, la fraction uronique non-extraite par les agents chélatants est qualifiée de pectine résiduelle ou protopectine (*Renard, 1989*). Les pectines composent l'essentiel des fibres alimentaires solubles.

L'acide galacturonique est l'ose constitutif principal des pectines. Il représente environ 80 % molaire et 50 à 60 % du poids sec des fractions pectiques extraites par l'eau et les agents chélatants du calcium (*Renard et Thibault, 1993; Renard, 2005b*). Les pectines sont également riches en oses neutres. Le plus représenté est l'arabinose (40 à 50 % molaire et 4 à 10 % du poids sec des fractions) puis suivent le galactose (20 à 25 % molaire et environ 5 % du poids sec) et le rhamnose (10 % molaire et 1-2 % du poids sec) (*Renard et Thibault, 1993; Renard, 2005b*). Les quantités de xylose et glucose sont proches de celles du rhamnose. Mannose et fucose sont présents à l'état de traces.

L'arrangement de ces constituants forme différents domaines pectiques, les **domaines acides** et les **domaine neutres**.

Deux types de polymères forment les **domaines acides** : les **homogalacturonanes (HG)** et les **rhamnogalacturonanes (RG I et RG II)** (Figure 6).

Les **zones HG** sont constituées de chaînes d'acides D-galacturonique liés en α -(1→4), aussi appelées acides polygalacturoniques ou zones « lisses » des pectines. Les acides galacturoniques peuvent être sous forme de sels (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) ou estérifiés par le méthanol.

Le degré de méthylation (**DM**) est la proportion d'acides galacturoniques méthylestérifiés pour 100 acides galacturoniques totaux et sert de base à la classification des pectines. Les pectines de pomme sont dites **HM** (High Methoxylated pectins) : leur DM est supérieur à 50 %. Les fonctions alcool secondaires de l'acide galacturonique en $O_{(2)}$ et $O_{(3)}$ peuvent également être estérifiées par de l'acide acétique. Le degré d'acétylation (**DA**) est la proportion d'acides galacturoniques acétylés pour 100 acides galacturoniques totaux. Il est généralement inférieur à 10 %, excepté pour certains végétaux comme la betterave à sucre où

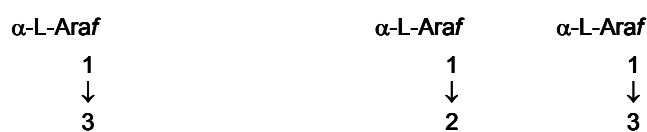
il peut atteindre 26 % (Renard et Thibault, 1993). Les DM et DA trouvés pour la pectine de pomme extraite par agent chélatant sont de 60-80 % et 2-6 %, respectivement (Renard, 1989; Renard et Thibault, 1993). Dans le cas de la pomme, du xylose peut aussi se substituer en O₍₂₎ et O₍₃₎, formant des xylogalacturonanes (Schols et al., 1995).



Homogalacturonane



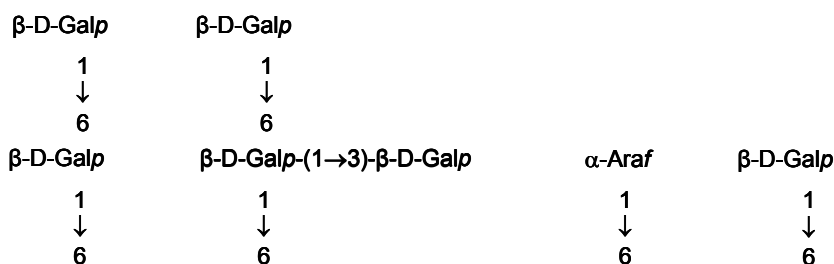
Rhamnogalacturonane I



Arabinane



Arabinogalactane type I



Arabinogalactane type II

Figure 6 : structure chimique des domaines acides et neutres des pectines.

Deux types de **zones RG** existent : les **zones RG de type I (RG I)** et de **type II (RG II)**.

Les **zones RG I** contiennent du L-rhamnopyranose interrompant la chaîne d'acide D-galacturonique : ce sont des enchaînements répétitifs d'acide galacturonique et de rhamnose (Figure 6). Ils forment la chaîne principale des zones « hérissées » des pectines. Les fragments RG I isolés de pomme peuvent atteindre 20 résidus, mais ce chiffre sous-estime la longueur des enchaînements au sein de la paroi (Renard et al., 1995).

Les **zones RG II** représentent une fraction pectique mineure de structure très complexe. Ce sont des chaînes galacturoniques sur lesquelles peuvent se greffer en $O_{(3)}$ ou $O_{(4)}$ des chaînes latérales d'oses neutres composées d'au moins 12 monomères différents dont le L-rhamnopyranose et des oses rares comme l'apiose.

Les **domaines neutres** sont formés de chaînes latérales d'oses neutres associées aux zones RG I. Elles sont portées par des résidus rhamnosyles en position $O_{(3)}$ et/ou $O_{(4)}$. Le β -D-galactopyranose et le α -L-arabinofuranose en sont les oses majoritaires et s'organisent en structures complexes (Figure 6). Les pectines de pomme comprennent trois structures principales (Voragen *et al.*, 1995) :

- les **arabinanes** : squelette principal d'unités α -L-arabinofuranosyles liées en (1 \rightarrow 5) et dont certaines portent sur le $O_{(2)}$ ou $O_{(3)}$ des ramifications de même structure chimique et de longueur variable ;
- les **(arabino)galactanes de type I** : squelette principal de résidus β -D-galactopyranosyles (**galactane**) liés en (1 \rightarrow 4) dont 20 à 40 % portent sur leur $O_{(3)}$ des courtes chaînes de résidus α -L-arabinofuranosyles liées en (1 \rightarrow 5) ;
- les **arabinogalactanes de type II** : polymères très ramifiés formés d'unités β -D-galactopyranosyles liés en (1 \rightarrow 4) sur lesquelles sont branchées en position $O_{(6)}$ de courtes chaînes d'unités β -D-galactopyranosyles liées en (1 \rightarrow 6), elles-mêmes substituées en $O_{(3)}$, ou des unités α -L-arabinofuranosyles liées en (1 \rightarrow 5).

L'organisation de ces domaines pectiques est aujourd'hui remise en question. Le modèle longtemps adopté décrit une alternance de zone « lisses » (HG) et de zones « hérissées » (RG I) substituées par des chaînes latérales d'oses neutres (Voragen *et al.*, 1995). Récemment, Vincken *et al.* (2003) ont suggéré que la chaîne principale pectique soit en réalité une zone RG à laquelle seraient substituées des chaînes latérales d'oses neutres mais également des zones HG. A ce jour, l'organisation des polymères pectiques n'est donc pas encore totalement élucidée.

Cellulose, hémicelluloses et pectines sont donc les principaux polysaccharides pariétaux composant les fibres alimentaires de la pomme. Ces fibres contiennent également des composants non polysaccharidiques, les lignines.

II.1.2.ii) Composés non polysaccharidiques

La **lignine** est comptabilisée avec les fibres insolubles. C'est un hétéropolymère d'alcools dérivant du phénylpropane (coniférylique, *p*-coumarylique et sinapylique) liés par des liaisons éther, ester ou encore carbone-carbone. Les lignines sont toutefois des substances d'imprégnation essentiellement trouvées dans les parois secondaires. Elle est donc faiblement représentée dans la pomme : 0,2 g/100g de fruit non épluché (Marlett et Vollendorf, 1994).

Selon la méthode de dosage adoptée pour les fibres, d'autres constituants pariétaux peuvent se retrouver comptabilisés. C'est le cas de la **subérine** et de la **cutine**, situées dans la couche externe de l'épiderme du fruit et permettant son imperméabilisation. Ces composés sont des polyesters d'acides gras et d'alcools. Ils composent environ 30 % des parois de l'épiderme des pommes (Massiot et al., 1994). Des **protéines** (3 à 6 %) et des **tanins** (procyanidines, environ 0,1 %) composent également les parois végétales.

Différentes méthodes de dosages existent pour déterminer la teneur en fibres alimentaires totales, solubles et insolubles. Des composés non-fibre étant présents au sein des parois végétales, les valeurs obtenues seront plus ou moins surestimées selon les corrections apportées par la méthode. Les méthodes utilisées à l'heure actuelle peuvent être classées en trois catégories : la préparation des parois végétales, les méthodes enzymatiques gravimétriques et enfin les méthodes enzymatiques chimiques

II.1.3. Méthodes de dosage des fibres

II.1.3.i) Préparation des parois végétales

Les méthodes de préparation des parois végétales n'ont pas été mises au point dans un contexte nutritionnel mais davantage dans le but d'obtenir des parois isolées dans le cadre d'études biochimiques. La méthode la plus courante est la préparation du matériel insoluble à l'alcool (**MIA**) par extractions successives puis récupération par filtration du matériel végétal dans de l'éthanol à 70-80 % (Fry, 1988). Cette méthode se fait souvent à chaud (80-85 °C) et permet d'inactiver les enzymes endogènes et d'extraire les composés de faible poids moléculaire (oses et oligosides, acides aminés, acides organiques et nombreux sels). Le résidu obtenu est lavé plusieurs fois puis séché par échange de solvants (généralement éthanol et acétone). L'épuisement peut être vérifié en testant la présence de sucres résiduels dans le filtrat par la méthode colorimétrique de Dubois et al. (1956). La fraction insoluble obtenue comprend les polysaccharides pariétaux mais également l'amidon, les lipides de l'épiderme

(cutine et subérine) et les protéines et tanins. Ce mode de préparation est donc adéquat pour les tissus pauvres en ces constituants mais est en revanche peu utilisable pour un aliment transformé. Par ailleurs, la déshydratation à l'éthanol et l'acétone peut entraîner le renforcement des liaisons hydrogènes et des interactions hydrophobes. Ces artefacts peuvent modifier les interactions entre les polysaccharides et les autres composants cellulaires et donc influencer sur la quantité de fibres extraites (Thomas, 2001).

La teneur en fibres des pommes, estimée par dosage du MIA, est d'environ 1,5 à 1,8 g/100g de fruit sans peau (Massiot *et al.*, 1994; Massiot et Renard, 1997; Renard, 2005b). Peu d'études utilisent le fruit avec peau. Seuls Renard et Thibault (1991) mentionnent des rendements de 2 g/100g sur fruit uniquement étrognés.

II.1.3.ii) Méthodes enzymatiques-gravimétriques

Ces méthodes AOAC sont les plus employées à l'heure actuelle. Elles font suite aux méthodes AOAC non-enzymatiques gravimétriques, développées dès 1920 mais peu utilisées aujourd'hui (Cho *et al.*, 1997). Elles sont simples, faciles à mettre en place et ne requièrent pas de personnel qualifié ou de matériel coûteux. Ces méthodes sont par contre très laborieuses. L'échantillon à doser est d'abord séché puis broyé et éventuellement délipidé si sa teneur en lipides dépasse les 10%. Il est ensuite digéré enzymatiquement (protéines et amidon) avant d'être précipité à l'éthanol. La quantification se fait alors par pesée. Selon les méthodes la digestion enzymatique peut se faire en tampon phosphate (méthode AOAC 985.29) ou en tampon **TRIS** (tris(hydroxyméthyl)aminométhane) (AOAC 991.43) (Figure 7). Les enzymes utilisées sont de type amylolytique (α -amylase puis amyloglucosidase) et protéolytique (protéase). Pour la quantification des fibres totales (**TDF**) le digestat obtenu est précipité dans quatre fois son volume d'éthanol (concentration finale 78%), récupéré par filtration puis lavé et séché. Il est également possible de séparer fibres solubles et insolubles par ce type de méthode : le digestat est alors filtré et le résidu obtenu lavé puis séché (fibres insolubles ou **IDF**). Les fibres solubles (**SDF**), contenues dans le filtrat, sont précipitées dans quatre fois son volume d'éthanol (concentration finale 78%), récupérées par filtration puis lavées et séchées. Les résidus obtenus sont corrigés pour la teneur en protéines et en cendres et pour les éventuels résidus de digestion (le « blanc »).

La principale limite de ces méthodes est de ne pas permettre d'obtenir un profil détaillé des fractions de fibres obtenues. Par ailleurs, les conditions d'extraction (pH neutre ou légèrement alcalin et température élevée) favorisent la dépolymérisation des pectines par β -élimination (§

III.3.3.iii), et peut ainsi conduire à une surestimation de la fraction soluble dans les produits riches en pectines. Aujourd'hui cependant la méthode AOAC 985.29 (en tampon phosphate) est une des méthodes de référence pour l'analyse des fibres alimentaires et celle recommandée par l'AFFSA (2002).

Suivant cette méthode, la teneur en fibres de la pomme varie de 1,5 (fruit sans peau) à 2,7 g/100g de matière fraîche (fruit avec peau) (Marlett et Vollendorf, 1994; Cho et al., 1997).

Environ 25 % de ces fibres sont des fibres solubles.

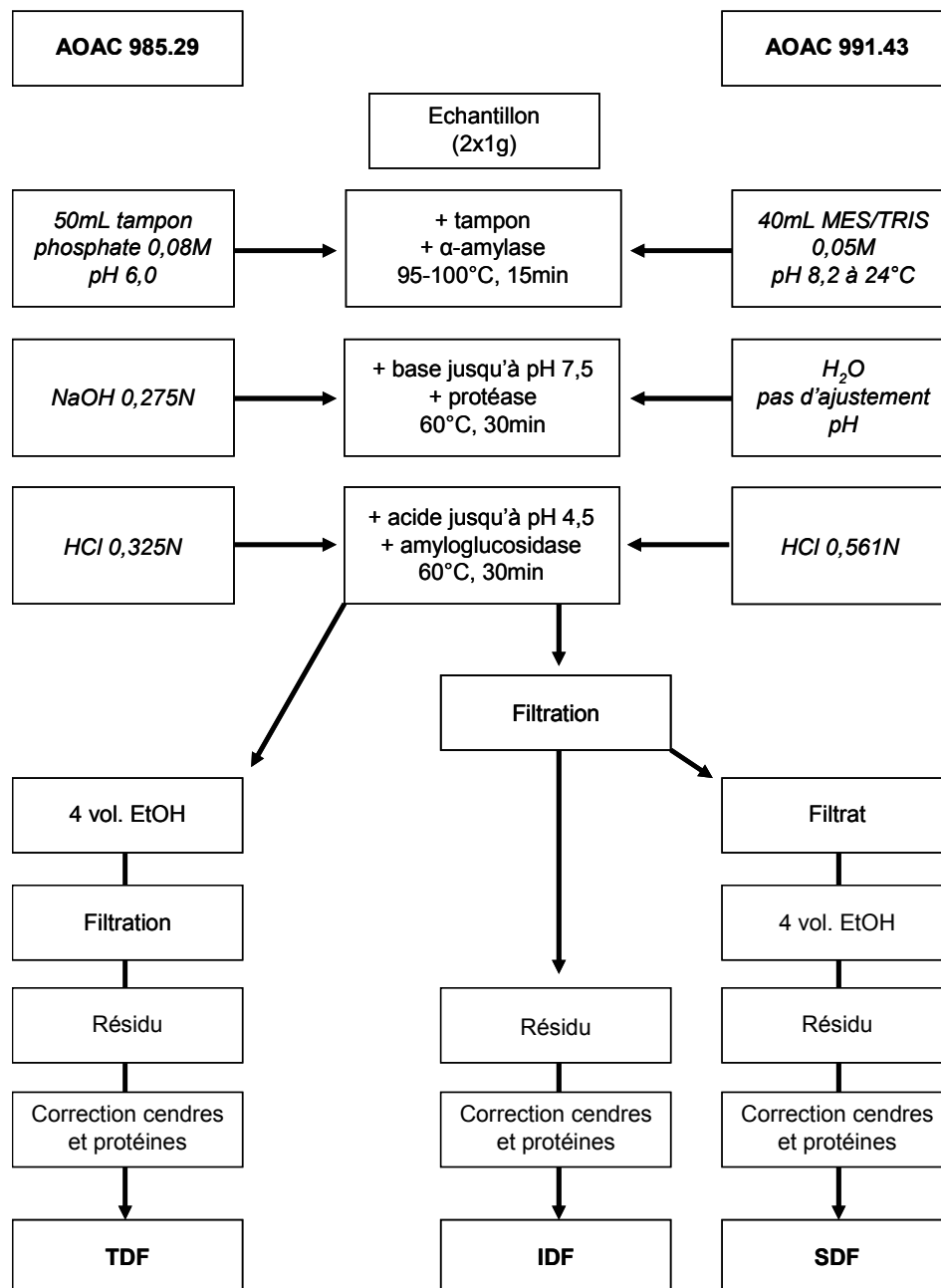


Figure 7 : détermination de la teneur en fibres par les méthodes enzymatiques-gravimétriques. (d'après Cho et al. (1997))

TDF : Total Dietary Fiber (fibres totales) ; IDF: Insoluble Dietary Fiber (fibres solubles) ; SDF: Soluble Dietary Fiber (fibres insolubles).

II.1.3.iii) Méthodes enzymatiques-chimiques

Principe

Les méthodes AOAC enzymatiques chimiques permettent d'obtenir, après hydrolyse du résidu, un profil de la composition des fibres par détermination des monomères constitutifs des polysaccharides par colorimétrie, chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou chromatographie liquide haute performance (CLHP). Elles comprennent donc deux étapes, une d'hydrolyse, généralement acide, puis une de quantification des oses libres obtenus, incluant généralement une séparation et une identification des différents oses.

Méthodes enzymatique-colorimétrique

Différentes méthodes ont été proposées : celle de McCance en 1936 (*Cho et al., 1997*), celle de Southgate (1969) et celles de Englyst et Hudson (1987). Les oses libres obtenus après hydrolyse acide à chaud réagissent avec un chromogène pour former un composé coloré. La réactivité avec le chromogène utilisé varie selon le type d'ose, et implique une calibration par rapport à un mélange standard. Cette méthode ne peut donc pas s'appliquer aux échantillons de composition inconnue. Le dosage des acides uroniques peut s'effectuer suivant cette méthode. Le chromogène utilisé est le meta-hydroxydiphényle (MHDP) (*Thibault, 1979*).

Méthodes enzymatiques-chromatographie en phase gazeuse

De nombreuses méthodes existent, comme celle de Schweizer et Würsch (1979) ou celle de Englyst et Cummings (1984). La plus utilisée est la méthode « Uppsala » (AOAC 994.13), proche des méthodes enzymatiques-gravimétriques, mais sans étape de protéolyse. Les fractions IDF et SDF obtenues sont hydrolysées en milieu acide et les oses neutres constitutifs quantifiés par CPG après dérivation en acétates d'alditols. Les oses acides sont quantifiés par une méthode colorimétrique ou par décarboxylation. Cette méthode estime à 1,8 g/100g la teneur en fibres de la pomme fraîche non pelée, répartis en 0,3 g/100g de fibres solubles et 1,5 g/100g de fibres insolubles (soit 17 % de fibres solubles) (*Marlett et Vollendorf, 1994*). Ces estimations sont en deçà de celles fournies par la méthode enzymatique gravimétrique.

Les amidons résistants, les oligofructanes ou les amidons modifiés pouvant composer les fibres ne sont toutefois pas comptabilisés par ces méthodes.

Méthodes enzymatiques-chromatographie en phase liquide

Ces méthodes utilisent des colonnes d'échange d'anions couplées à des détecteurs ampérométriques pulsés, après hydrolyse enzymatique des résidus. Elles sont lourdes et

chères mais peuvent permettre de quantifier séparément certaines fractions des fibres rarement prises en compte comme l'inuline (oligofructanes) (*Quemener et al., 1994*). Ces méthodes permettent par ailleurs selon l'AFFSA de compléter les dosages effectués selon la méthode enzymatique-gravimétrique AOAC.

La méthode enzymatique-gravimétrique AOAC est aujourd'hui la plus recommandée mais reste difficile à mettre en œuvre et coûteuse. Les méthodes de préparation des parois végétales sont moins précises mais permettent d'obtenir facilement une estimation de la teneur en fibres sur les produits pauvres en amidon et en protéines comme la pomme (en fin de maturation). L'utilisation complémentaire de techniques chromatographiques et colorimétriques sur les résidus gravimétriques obtenus fournit un profil des polysaccharides constitutifs des fibres.

Dans la pomme, répartition et profil polysaccharidique dépendent du tissu considéré.

II.1.4. Répartition des fibres dans le fruit

Le poids et la répartition des polysaccharides pariétaux ne sont pas homogènes entre l'épiderme, la chair et la zone des carpelles. Ainsi, selon Massiot et Renard (*1997*), la zone de l'épiderme est la plus riche en parois végétales (rendement en MIA de 5,6 g/100g), suivie des carpelles (5,0 g/100g). La chair est le tissu le plus pauvre, avec des teneurs trois fois inférieures (1,5 g/100g). Au sein de ces tissus, la teneur et la composition polysaccharidique varient (*Massiot et al., 1994*). L'épiderme ne contient que 59 % d'oses totaux, 30 % du poids des parois provenant des lipides et des cires (cutine et subérine). Ce tissu est également relativement pauvre en glucose (15 %) en comparaison avec le parenchyme (30 %) et les carpelles (33 %). Ces deux derniers tissus sont donc riches en glucanes. Les carpelles sont notamment riches en xyloglucanes, comme l'indique leur forte proportion de xylose (14 %). La teneur en acide galacturonique est répartie de façon équivalente au sein des tissus (environ 28 % des parois). Le parenchyme présente toutefois les plus fortes concentrations en arabinose et galactose (83 et 98 %, respectivement soit deux fois plus que les autres tissus). Il possède donc de fortes proportions de substances pectiques. En tenant compte de la proportion de chacun de ces tissus dans le fruit entier, la chair est la principale source de pectines (71 % de l'acide galacturonique sont issus de ce tissu) (*Massiot et al., 1994*).

Les différences de répartition tissulaire en polysaccharides pariétaux constitutifs des fibres vont gouverner la teneur en fibres finale du fruit ou des produits transformés à base de fruits, selon leur consommation, ou leur préparation, avec ou sans la peau et le trognon.

II.1.5. Bilan sur la teneur en fibres de la pomme

Le Tableau 3 résume les principales caractéristiques des polysaccharides pariétaux constitutifs des fibres de la pomme.

Tableau 3 : principales caractéristiques des polysaccharides pariétaux constitutifs des fibres.

Polysaccharides (% de la paroi)	Polymères constitutifs	Principaux constituants	Répartition au sein du fruit	Solubilité
Cellulose (30 %)	Cellobiose	Glc	Homogène	-
Hémicelluloses (17 %)	Xyloglucanes Arabinoxylanes	Glc, Xyl, Gal Xyl, Ara	(+) Parois carpelles	-/+
Pectines (35 %)	Domaines acides : - Homogalacturonanes - Rhamnogalacturonane Domaines neutres : - Arabinanes - Arabinogalactanes I et II	GalA, Rha DM 60-80 % DA 2-6 % Ara, Gal	(+) Parois chair	+
Teneur en fibres :	- de 2 à 2,7 % sur fruit non épluché - de 1,5 à 1,8 % sur fruit épluché		Environ 25 % de fibres solubles	

La pomme est un fruit à teneur élevée en fibres alimentaires, près de 2,7g/100g pour le fruit non épluché. Selon les critères d'allégations nutritionnelles, cette teneur la rapproche des aliments « source de fibres ». L'intérêt de consommer des fibres alimentaires provient des effets physiologiques de ces composés. Ces effets sont liés aux propriétés physiques et chimiques des fibres, elles-mêmes issues de leurs polysaccharides constitutifs.

II.2. PROPRIETES DES FIBRES ALIMENTAIRES

II.2.1. Propriétés physico-chimiques

II.2.1.i) Solubilité

La solubilité des fibres dans l'eau gouverne leur classification en solubles/insolubles. Elles n'en seront pas pour autant dissoutes au niveau du système digestif. La solubilité des fibres repose sur la présence de très nombreuses fonctions alcool capables d'interagir avec l'eau. Whistler (1973) distingue les molécules linéaires neutres, les molécules ramifiées et les polyélectrolytes. Le mécanisme de solubilisation va ainsi dépendre de la structure des chaînes et de la présence de charges électriques.

Les chaînes linéaires, de structure régulière, peuvent s'assembler par de nombreuses liaisons covalentes et ainsi former des régions pseudocristallines. De telles molécules se dispersent difficilement dans l'eau (cas de la cellulose). La présence d'une irrégularité chimique ou d'un branchement augmente la solubilité en empêchant stériquement l'association inter-chaînes. Ainsi, les pectines fortement branchées sont plus hydrosolubles que les pectines linéaires (Cloutour, 1995). Par ailleurs, si les chaînes comportent des liaisons (1→6) elles deviennent flexibles et se solubilisent plus facilement (Thebaudin et al., 1997).

La présence de charges électriques sur certains polysaccharides (comme les substances pectiques) provoque des répulsions électrostatiques s'ils sont sous forme saline. Sous forme acide, ou en présence d'une force ionique importante, les groupes acides génèrent des liaisons hydrogènes *inter* ou *intra* moléculaires favorisant agrégations et précipitations (Ralet, 1992). Ainsi les dérivés de cellulose peuvent donner des solutions épaissies tandis que les pectines peuvent gélifier. Ces phénomènes de solubilisation sont résumés Figure 8.

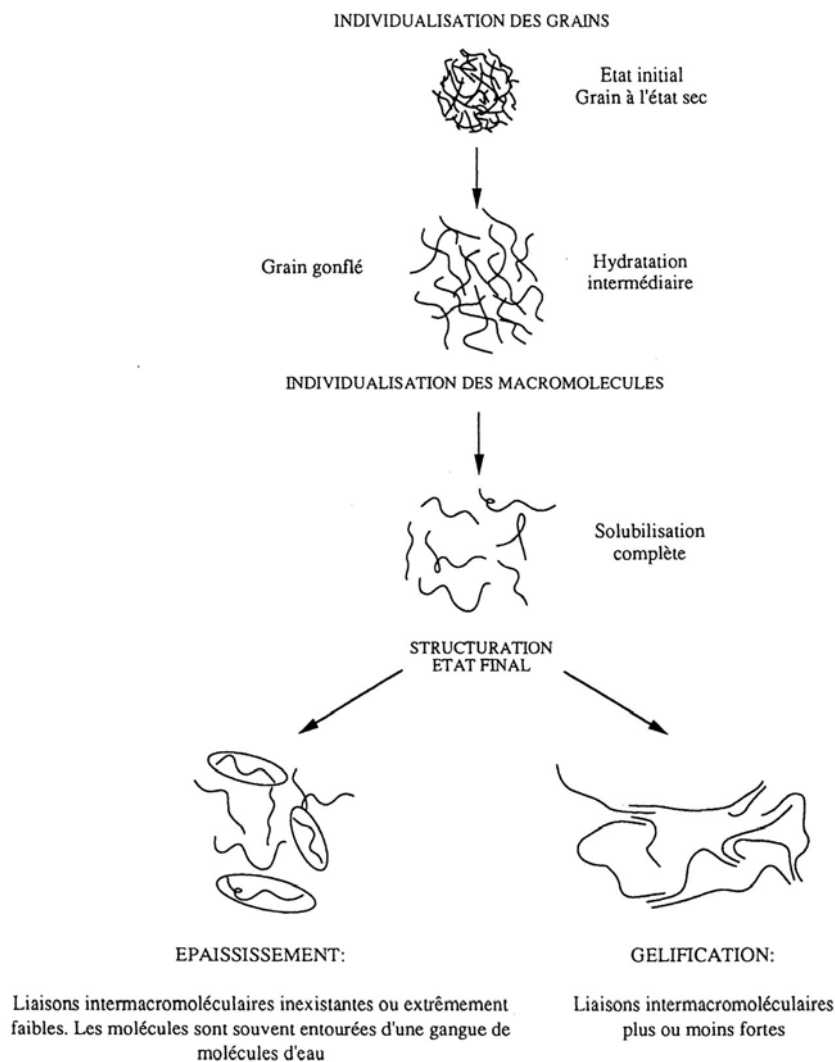


Figure 8 : phénomènes de gélification et d'épaississement. D'après Ralet (1992).

Certains ions peuvent également avoir un rôle actif dans le phénomène de gélification : c'est le cas du calcium pour les pectines.

II.2.1.ii) Pouvoir viscosifiant et gélifiant

Les polysaccharides présentent un pouvoir **épaississant** lorsque les liaisons moléculaires sont faibles voire inexistantes et que les molécules sont entourées d'une gangue de molécules d'eau (*Launay et al., 1986*).

Un polysaccharide **gélifie** lorsqu'il forme un réseau tridimensionnel macromoléculaire retenant entre ses mailles une phase liquide (*Cloutour, 1995*). Dans ce type de structure, les macromolécules sont liées entre elles par des zones de jonction alors que d'autres parties de la macromolécule restent libres : une même macromolécule peut ainsi être liée à plusieurs autres (Figure 8). Les pectines peuvent gélifier grâce à leurs groupes hydroxyles et leurs fonctions acide qui leur permettent d'établir des liaisons hydrogènes ou ioniques. Les pectines de DM inférieur à 50 % (Low Methoxylated ou **LM**) gélifient en présence de cations alcalino-terreux comme le calcium. Les pectines HM gélifient à pH acide ($\text{pH} < 3,5$) et à faible activité de l'eau (A_w) (*Ralet, 1992*).

II.2.1.iii) Propriétés d'hydratation

Les propriétés d'hydratation sont des attributs des fibres insolubles (*Thebaudin et al., 1997*). L'eau présente dans les polysaccharides peut être classée en deux types :

- l'eau retenue par les tensions de surface dans les pores de la matrice fibreuse ;
- l'eau liée par des liaisons hydrogènes et/ou des interactions hydrophobes sur les groupements chimiques portés par les fibres.

Les principaux paramètres utilisés pour décrire les propriétés d'hydratation sont le gonflement, l'absorption d'eau et la capacité de rétention d'eau.

Le **gonflement** est la capacité des fibres à s'hydrater sans l'application d'aucune autre force que la gravité. Il correspond au volume occupé par une masse connue de fibres hydratées rapporté à la masse sèche de l'échantillon initial (*Robertson et al., 2000*).

L'absorption et la capacité de rétention d'eau font intervenir l'application d'une force extérieure. La mesure de **la capacité d'absorption d'eau** correspond à l'aptitude des fibres à absorber l'eau par capillarité. Cette mesure peut se traduire par des isothermes de sorption ou, plus souvent, des cinétiques d'absorption avec un appareil de Bauman (*Renard et Thibault, 1991; Massiot et Renard, 1997; Robertson et al., 2000*).

La **capacité de rétention d'eau** est la quantité d'eau retenue par une masse connue de fibres dans des conditions standard d'hydratation après application d'une force extérieure : la force centrifuge, la force osmotique ou la filtration. Dans la pratique, la force centrifuge est la plus généralement utilisée car la plus simple à mettre en place.

De nombreux facteurs influencent les propriétés d'hydratation des fibres. Ces mesures sont en effet très dépendantes des conditions expérimentales appliquées (pH, température, force ionique) et de l'opérateur (cas des cinétiques sur appareil de Bauman) mais aussi de l'origine et de l'état du matériel fibreux. Ainsi, les propriétés d'hydratation des fibres de céréales sont inférieures à celles des fruits et légumes à cause de leur répartition différente en polysaccharides solubles et insolubles (*Thebaudin et al., 1997; Grigelmo-Miguel et Martin-Belloso, 1999*). Mesurée par centrifugation, la capacité de rétention du son de blé (2,9 g d'eau par g de matière sèche) est par exemple dix fois inférieure à celle du chou-fleur (28,0 g/g) et six fois plus faible que celle de la pomme (17,0 g/g) (d'après Ralet (*1992*)). La taille des particules de l'échantillon étudié (*Renard et Thibault, 1991; Ralet, 1992*) et sa porosité (*Cloutour, 1995*) influencent également les propriétés d'hydratation. Ainsi la capacité de gonflement des fibres de pomme micronisées (21 mL/g) est presque deux fois plus faible que celle des fibres originelles (48 mL/g pour des fibres de diamètre moyen supérieur à 500 µm) (*Renard et Thibault, 1991*). Les pores très larges des fibres de pomme permettent à l'eau de rentrer facilement dans le substrat : ces fibres gonflent donc facilement. En revanche, ce substrat retient moins l'eau car les forces de succion au niveau des capillaires sont trop faibles (d'après Cloutour (*1995*)). Taille des particules et porosité sont des paramètres susceptibles d'être modifiés par les traitements (thermiques, mécaniques, enzymatiques) appliqués.

II.2.1.iv) Capacité d'échange cationique et d'adsorption de molécules organiques

Les fibres peuvent **échanger des cations** grâce à la présence de groupements ionisables (cas des substances pectiques). Elles fonctionnent alors comme des résines échangeuses de cations (*Ralet, 1992*). La capacité d'échange cationique est généralement mesurée par titrage par une base, après mise sous forme acide des fibres.

Les fibres alimentaires peuvent par ailleurs **adsorber certaines molécules organiques**. Ainsi la lignine adsorbe les acides biliaires (*Nagengast et al., 1993*) et le son de blé peut réduire le niveau de certains carcinogènes et mutagènes (*Vikse et al., 1992*).

II.2.1.v) Fermentescibilité

La fermentation des fibres dans le côlon va permettre leur dégradation plus ou moins poussée (McDougall *et al.*, 1996; Cho *et al.*, 1997). En dehors de maintenir en vie la flore bactérienne locale, cette dégradation permet la production par fermentation de certains métabolites, tels que des acides gras à chaîne courte, associés à une baisse du taux de cholestérol libre (Jimerez-Escrig *et Sanchez-Muniz*, 2000). La capacité des fibres à être fermentées dépend de la nature des polysaccharides constitutifs et de leur forme physique. Guillon *et al.* (1992) et Cloutour (1995) ont mesuré la fermentescibilité *in vitro* de substrats riches en fibres par la flore digestive humaine. Selon ces auteurs, des modifications des fibres, notamment les traitements thermiques ou mécaniques, peuvent également influencer leur capacité à être fermentées *in vitro*. Les traitements induisant notamment une solubilisation des pectines stimulent la prolifération bactérienne.

Ces propriétés physiques et chimiques, elles-mêmes dépendantes de leur nature soluble ou insoluble, sont à la base des effets physiologiques des fibres, dès leur consommation et tout au long du tractus digestif.

II.2.2. Effets physiologiques

II.2.2.i) Fécès et temps de transit

La consommation actuelle en fibres alimentaires dans les pays occidentaux ne dépasse pas les 20 g par jour. Il est pourtant recommandé d'en consommer 30 à 45 g par jour (Thebaudin *et al.*, 1997; Grigelmo-Miguel *et Martin-Belloso*, 1999; Figuerola *et al.*, 2005). La consommation de produits riches en fibres a en effet de nombreux effets bénéfiques sur la santé. Le plus connu est leur effet sur le transit intestinal.

L'ingestion des fibres alimentaires provoque une **augmentation de la masse fécale** (McDougall *et al.*, 1996). Cette augmentation est d'une part liée à la prise en eau des fécès, conséquence des **propriétés d'hydratation** des fibres insolubles. Elle est d'autre part une conséquence de la présence de composés indigestibles, comme la cellulose. En effet, dans le gros intestin, les fibres sont **fermentées** par la flore bactérienne. Les pectines solubles, arabinanes et arabinogalactanes sont totalement décomposées tandis que des composés insolubles (xylanes et certaines xyloglucanes) sont découpés partiellement et se retrouvent donc dans la masse fécale. Enfin, l'augmentation de la masse fécale est due à une augmentation de la masse bactérienne, dont la croissance est stimulée par la fermentation des

fibres solubles. L'ingestion de fibres de pomme provoquerait ainsi une augmentation de 40 % de la masse fécale (d'après Ralet (1992)).

Les fibres permettent ainsi de **réduire le temps de transit intestinal** : l'augmentation du volume des fèces distend les parois du côlon et stimule les capteurs de vidange rectale (McDougall et al., 1996)

Les fibres peuvent ainsi diminuer les risques de cancer du côlon (Thebaudin et al., 1997). En effet, la diminution du temps de transit limite le temps d'interaction entre les muqueuses intestinales et les agents carcinogènes. De plus, la fermentation des fibres peut modifier la flore digestive et ainsi réduire la production d'agents mutagènes. Les risques de cancers du sein peuvent également être réduits par une consommation accrue en fibres par augmentation des pertes fécales en oestrogènes (Thebaudin et al., 1997).

II.2.2.ii) Métabolisme des glucides et des lipides

Les régimes riches en fibres alimentaires retardent l'assimilation du glucose et des lipides dans le sang (McDougall et al., 1996). Les polysaccharides solubles **augmentent la viscosité** du bol alimentaire et ralentissent ainsi la diffusion des nutriments à travers la muqueuse intestinale. Ce phénomène tend également les parois de l'estomac, augmentant la sensation de satiété. Les parois peuvent également agir comme tamis, limitant l'accès du matériel digéré aux muqueuses de l'intestin et des enzymes digestives à leurs substrats. Les polysaccharides pariétaux peuvent aussi inhiber certaines enzymes digestives. La consommation de fibres est donc encouragée en cas de diabète non-insulino dépendant pour réguler l'assimilation du glucose (Thebaudin et al., 1997).

L'ingestion de fibres alimentaires réduit également les taux de cholestérol sériques (Mee et Gee, 1997; Aprikian et al., 2001; Leontowicz et al., 2001). Différents mécanismes sont possibles selon l'origine des fibres (McDougall et al., 1996). Ainsi, la **viscosité** du digestat pourrait empêcher l'accès et donc l'absorption du cholestérol au niveau de la muqueuse intestinale. De même, la **capacité des polysaccharides à se lier aux acides biliaires** pourrait, en réduisant le taux de bile acide retrouvé dans le foie, stimuler la métabolisation de cholestérol pour pallier ce déficit.

Les effets physiologiques des fibres gouvernés par leurs propriétés physiques et chimiques sont donc nombreux. Présentes en quantités importantes dans la pomme, les fibres alimentaires peuvent toutefois être modifiées par des facteurs internes au fruit comme la variété ou l'état de maturité mais également par les procédés de transformation.

II.3. FACTEURS DE VARIABILITE

II.3.1. Facteurs internes et externes au fruit

II.3.1.i) Variété

Malgré la richesse de la pomme en fibres et la grande diversité variétale de ce fruit, peu d'études comparent les teneurs en fibres de plusieurs variétés de pomme. La plus complète est celle de Gheyas *et al.* (1997) sur 13 variétés. Selon ces auteurs, la chair de la variété York est très riche en fibres (2,8 g/100g) à l'opposé de la McIntosh (1,4 g/100g). Les autres variétés présentent toutes des teneurs assez proches, de 1,5 à 2 g/100g. Les proportions en fibres solubles et insolubles varient également. Le ratio soluble/insoluble est le plus élevé (0,41) pour la variété Empire et le plus faible pour les variétés Cortland et Rome (0,20). L'apport en fibres peut donc être modifié selon la variété sélectionnée.

II.3.1.ii) Etat de maturité et stockage des fruits

L'évolution de la teneur et surtout de la composition des parois végétales au cours du **développement et de la maturation** du fruit a fait l'objet de plusieurs travaux. Selon Fisher et Amado (1994), la teneur en MIA des fruits diminue au cours du développement, jusqu'à la cueillette. Cette diminution est essentiellement due à la rétrogradation de l'amidon mais aussi parce que la synthèse des polysaccharides pariétaux est plus lente que la croissance du fruit. Cette évolution s'accompagne d'une perte en arabinose et surtout en galactose au cours de la maturation et d'une solubilisation de polymères d'acide galacturonique de haut poids moléculaire (Knee, 1973; Fischer et Amado, 1994; Wechsler *et al.*, 1996). Ce dernier phénomène ne serait toutefois pas directement lié à la solubilisation du galactose et de l'arabinose, oses constitutifs des chaînes latérales des pectines. Il coïncide toutefois avec la perte de fermeté du fruit (Bartley, 1976). La maturation semble en revanche peu affecter les teneurs en cellulose et xyloglucanes (Knee, 1973; Bartley, 1976; Percy *et al.*, 1997).

Ces changements se poursuivent au cours du **stockage** des fruits après la cueillette. Massiot *et al.* (1996) constatent une perte de 10 % des polysaccharides pectiques au cours d'un stockage de 30 semaines des fruits à 4 °C. En parallèle, la fraction des pectines solubles augmente de 40 % et les teneurs en arabinose et galactose diminuent. Le degré de méthylation n'est en revanche pas modifié. Du développement à la sénescence du fruit la teneur en galactose diminue au total de 71 % et celle en arabinose de 34 % (Fischer et Amado, 1994). Selon Siddiqui *et al.* (1996), l'utilisation d'atmosphères contrôlées à très basses teneurs en O₂

permet de limiter les pertes en pectines totales et hémicelluloses observées sur Golden pendant 6 mois de stockage à 4 °C. Ces atmosphères permettent également un meilleur maintien de la fermeté. Enfin, selon Marlett (2000), le stockage sous atmosphères contrôlées maintient de façon similaire la teneur en fibres alimentaires des pommes Red Delicious.

La maturation et le stockage des fruits semblent donc essentiellement aboutir à une dégradation des pectines (dégradation des chaînes latérales et solubilisation de polymères non branchés) sans affecter les teneurs totales en fibres. Les traitements appliqués lors de la transformation des fruits sont toutefois d'autres facteurs susceptibles d'influencer teneur et composition des fibres alimentaires.

II.3.2. Impact des procédés de transformation alimentaires

II.3.2.i) Cuisson

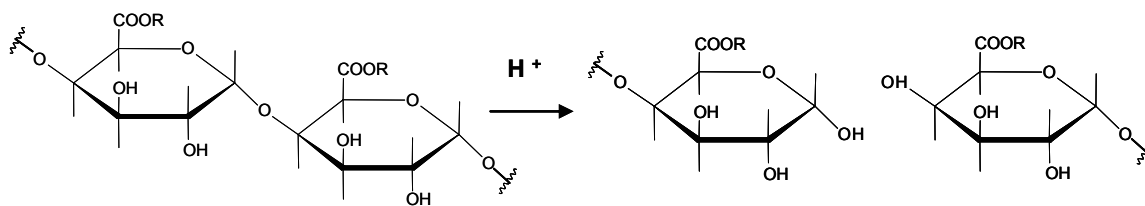
La cuisson des végétaux altère les propriétés physiques et chimiques des parois. Les composés les plus sensibles à ces traitements sont les pectines. Elles peuvent être dégradées par quatre mécanismes différents, selon le pH et la température, résumés Figure 9.

En milieu acide, l'**hydrolyse** prédomine. Les liaisons glycosidiques sont coupées préférentiellement selon leur nature : les liaisons impliquant des résidus arabinofuranosides liés par leur C₍₁₎ sont plus labiles que les liaisons entre d'autres oses neutres ou entre deux résidus d'acide galacturonique (Thomas, 2001). Dans la pomme ces hydrolyses peuvent être catalysées par des polygalacturonases mais la présence et l'activité de cette enzyme y sont cependant très réduites (Wu et al., 1993).

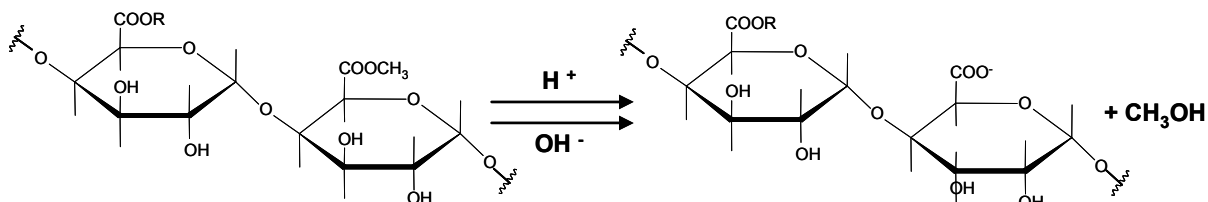
Les pectines peuvent également être **désestérifiées** en milieu acide ou subir une **saponification** en milieu basique. Ces réactions sont catalysées dans le fruit par les PME (pectines méthylestérases).

En milieu neutre à basique, la dépolymérisation par **β-élimination** peut entrer en compétition avec la saponification. La β-élimination conduit à la rupture de la liaison entre deux molécules d'acide galacturonique par le départ de l'hydrogène en C₍₅₎ et la formation d'une nouvelle double liaison. Cette réaction nécessite la présence d'acide galacturonique méthyl-estérifié (pectines HM). Lors de la β-élimination, la présence du groupe méthyle permet d'activer l'hydrogène en C₍₅₎, le rendant labile. Lorsque cet hydrogène est attaqué par un ion hydroxyde il se produit un réarrangement avec transfert électronique aboutissant à la rupture de la liaison glycosidique et formation d'une double liaison entre le C₍₄₎ et le C₍₅₎.

Hydrolyse acide (dé-étherification)



Déestérification / saponification



β -élimination

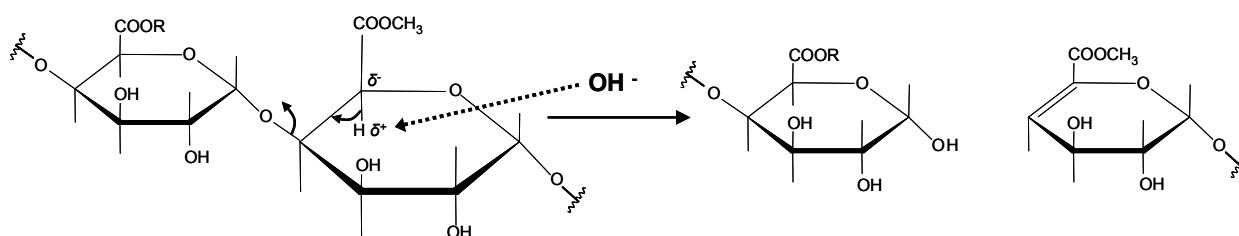


Figure 9 : mécanismes de dégradation thermique des pectines.

La β -élimination serait favorisée par augmentation de la température et du pH (Kravtchenko *et al.*, 1992), l'augmentation de la température favorisant plus la β -élimination et l'augmentation du pH la déestérification par saponification. Ce type de dégradation a été très étudié lors de la cuisson des carottes (Massiot *et al.*, 1992; Ng *et Waldron*, 1997; Lo *et al.*, 2002; Sila *et al.*, 2005; Sila *et al.*, 2006).

En dégradant essentiellement les pectines, la cuisson provoque donc des solubilisations partielles. Ces composés solubilisés pourront augmenter la fraction des fibres solubles ou ne plus être comptabilisés si leur taille est trop réduite.

Une pré-cuisson à basse température (50-70 °C) peut diminuer la perte de fermeté après cuisson. En effet, les PME ont leur pic d'activité dans cette gamme de température (Lo *et al.*, 2002; Sila *et al.*, 2005). La déestérification des pectines par les PME limite les possibilités de dégradation par β -élimination et peut permettre la formation de ponts intermoléculaires avec le calcium, le groupe carboxyle en C₍₅₎ étant libéré. Ces traitements ne fonctionnent toutefois pas avec tous les végétaux (Waldron *et al.*, 1997).

Des traitements thermiques ou thermomécaniques comme l'autoclavage (*Guillon et al., 1992*) ou la cuisson-extrusion (*Ralet, 1992*) ont aussi été appliqués directement sur des fibres isolées. Ces traitements provoquent également des solubilisations pectiques importantes, modifiant leurs propriétés d'hydratation. La cuisson-extrusion des fibres riches en pectines diminue les capacités d'absorption et de rétention d'eau et augmente légèrement les capacités de gonflement (*Ralet, 1992*). L'autoclavage des fibres de betterave en augmente les capacités de gonflement (*Guillon et al., 1992*).

Enfin, les traitements thermiques peuvent créer des liaisons entre composants, comme entre sucres et protéines lors de la réaction de Maillard (*McDougall et al., 1996*).

II.3.2.ii) Autres traitements

Le **broyage** va essentiellement modifier les caractéristiques physico-chimiques des fibres en diminuant la taille des particules. Comme mentionné précédemment, cette opération aura un impact sur les propriétés d'hydratation des fibres, par augmentation de la surface spécifique mais également déstructuration de la matrice fibreuse (*Cloutour, 1995*). Ainsi, sur fibres de pomme, le broyage (passage d'une taille moyenne de particules de 540 à 250 μm) diminue la macroporosité (volume des pores de diamètre supérieur à 1 μm), en relation avec une diminution de la capacité de gonflement et de rétention d'eau.

Les procédés alimentaires faisant intervenir un **séchage** du produit peuvent aboutir à des dégradations de la structure des fibres et leurs propriétés. *Cloutour (1995)* a classé les modes de séchage en fonction de l'intensité de la dégradation, le séchage à 100 °C étant le plus drastique et la lyophilisation le plus doux. Sur fibres de pomme, le gonflement diminue de 59, 68 et 76 %, respectivement, après séchage par lyophilisation, échange de solvant et séchage à 100 °C. L'application d'un séchage, en créant un effondrement de la matrice fibreuse, peut changer le volume poreux et ainsi diminuer les propriétés d'hydratation (*Cloutour, 1995*). La lyophilisation peut également provoquer la rupture de certaines liaisons et ainsi modifier la solubilité de certains composants cellulaires, mais affecterait peu les teneurs en pectines ou oligosaccharides (*Thomas, 2001*).

L'impact de différentes opérations unitaires comme la cuisson ou le broyage sur la composition et les propriétés des fibres a donc fait l'objet de quelques travaux. En revanche, aucune étude ne semble avoir porté sur l'impact de ces opérations en association, comme lors d'un procédé de transformation industriel.

II.4. CONCLUSION

Les fibres alimentaires sont un ensemble de composés très hétérogènes d'un point de vue chimique mais répondant à une définition physiologique commune de résistance à l'hydrolyse par les enzymes endogènes du système digestif humain. Une grande partie des fibres alimentaires provient des parois végétales. En fonction de la nature des polysaccharides impliqués, les fibres peuvent être classées en fibres solubles (pectines, certaines hémicelluloses) et insolubles (cellulose, lignine). Les méthodologies de dosage des fibres approuvées et utilisées aujourd'hui permettent de quantifier séparément les fractions solubles et insolubles et, pour certaines, de les caractériser en terme de composition monosaccharidique.

La nature des polysaccharides pariétaux composant les fibres alimentaires leur confère différentes propriétés physico-chimiques à l'origine de leurs effets physiologiques. Les fibres solubles, par leur pouvoir viscosifiant, permettent ainsi de moduler la sensation de satiété et, en limitant l'absorption de certains métabolites, peuvent aider à diminuer les taux de cholestérol sérique et de glucose sanguin. Les propriétés d'hydratation des fibres insolubles vont quant à elles jouer sur l'accélération du transit intestinal.

Ces propriétés peuvent cependant se trouver modifiées pendant les traitements appliqués aux produits végétaux lors de l'élaboration d'un produit alimentaire industriel. Les traitements thermiques notamment aboutissent généralement à une solubilisation des substances pectiques entraînant des modifications du profil soluble/insoluble et des propriétés d'hydratation des fibres. Lors de la transformation industrielle, les fibres alimentaires de la pomme sont donc susceptibles d'être modifiées. La richesse en pectines de ce fruit laisse notamment entrevoir des dégradations pectiques lors de sa cuisson, susceptibles de modifier son intérêt nutritionnel. Le chapitre sur les produits transformés permettra de préciser si ces conditions de dégradations sont réunies dans les procédés impliqués.

III. La pomme, source de composés phénoliques

Ce troisième chapitre s'intéresse aux composés phénoliques. Il décrit tout d'abord les différentes classes de polyphénols de la pomme et leurs méthodes de dosage. Il précise également les propriétés de ces composés et les effets physiologiques en découlant. Enfin, ce chapitre détaille les facteurs de variabilité des polyphénols, au sein du fruit et lors de traitements industriels

III.1. QUE SONT LES COMPOSES PHENOLIQUES ?

III.1.1. Définition

Les composés phénoliques sont une des principales classes de métabolites secondaires des plantes. Ce sont donc des composés non essentiels à la survie de la plante entière ou de certaines de ses parties. Leurs structures et leurs fonctions sont très diverses, mais ils possèdent, au minimum, un cycle aromatique portant un à plusieurs groupes hydroxyles (*Robards et al., 1999*). Cette définition chimique n'est cependant pas tout à fait satisfaisante car elle inclut d'autres composés dont certaines hormones. Une définition métabolique lui est parfois préférée. Les composés phénoliques des plantes sont alors décrits comme les substances dérivées de la voie métabolique de l'acide shikimique (*Robards et al., 1999; Sanoner, 2001*). Le terme de polyphénols est souvent consacré par l'usage pour désigner les composés phénoliques et sera utilisé par commodité.

Les polyphénols des plantes sont répartis en différentes classes selon la structure de leur squelette de base. La pomme contient deux classes de polyphénols : les acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes.

III.1.2. Grandes classes de composés phénoliques de la pomme

III.1.2.i) Les acides hydroxycinnamiques

Les acides hydroxycinnamiques sont des phénols de type C₆-C₃ présentant une insaturation en (α,β). Les principaux représentants de cette série sont présentés Figure 10. Les acides hydroxycinnamiques sont toutefois rarement présents à l'état libre dans le fruit mais se trouvent plutôt sous forme estérifiée, le plus souvent par l'acide quinique (Figure 11).

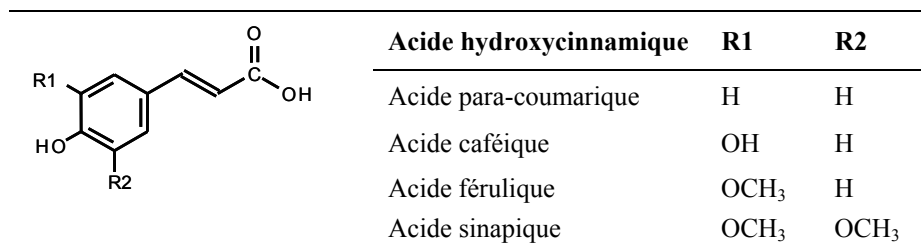


Figure 10 : les acides hydroxycinnamiques.

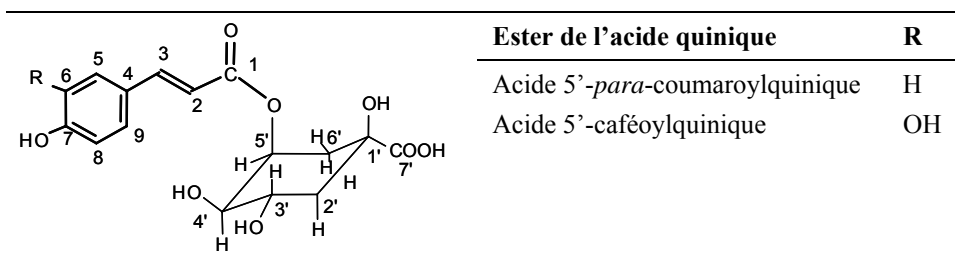


Figure 11 : esters hydroxycinnamiques de la pomme.

L'acide caféoylquinique est l'acide hydroxycinnamique le plus fréquemment rencontré dans la pomme (et les fruits en général). Différents isomères de l'acide caféoylquinique et de l'acide *para*-coumaroylquinique ont pu être identifiés selon la position du groupe hydroxy-estérifié de l'acide quinique sur les carbones 3', 4' ou 5'. Dans la pomme les formes les plus abondantes sont l'acide 5'-caféoylquinique et 4'-*para*-coumaroylquinique (Amiot *et al.*, 1992). Le terme d'acide chlorogénique désigne l'acide 5'-caféoylquinique mais est parfois employé abusivement pour désigner d'autres isomères de l'acide caféoylquinique.

III.1.2.ii) Les flavonoïdes

Structure générale

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques de faible poids moléculaire possédant un squelette carboné en C₆-C₃-C₆ (noyau flavane). Les deux cycles aromatiques définissent les noyaux A et B et l'hétérocycle central (pyrane) est nommé C (Figure 12) (Cook *et Samman*, 1996). Il existe différentes sous-classes de flavonoïdes selon le degré d'oxydation de cet hétérocycle.

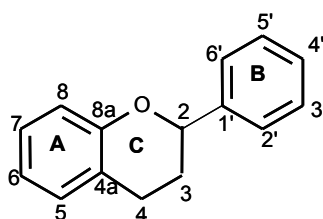


Figure 12 : structure générale des flavonoïdes.

Quatre sont présentes dans la pomme : les flavan-3-ols, monomères (catéchines) et polymères (procyanidines ou tanins condensés), les dihydrochalcones, les flavonols et les anthocyanes.

Flavan-3-ols monomères (catéchines)

Le squelette des catéchines est le noyau flavane. La présence de deux carbones asymétriques $C_{(2)}$ et $C_{(3)}$ dans cette structure de base entraîne la possibilité de quatre stéréo-isomères. Deux de ces isomères existent dans la pomme ; la (-)-épicatechine et la (+)-catéchine (Figure 13).

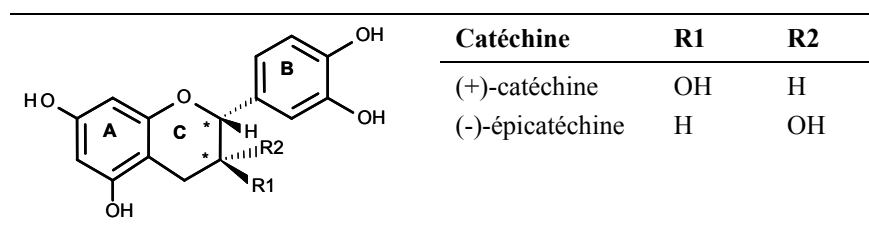


Figure 13 : flavan-3-ols monomères de la pomme.

Flavan-3-ols polymériques : proanthocyanidines

Ces composés sont des formes polymérisées de catéchines. Ils sont caractérisés par leurs unités constitutives, leur nombre d'unités et le type de liaison entre ces unités (Figure 14).

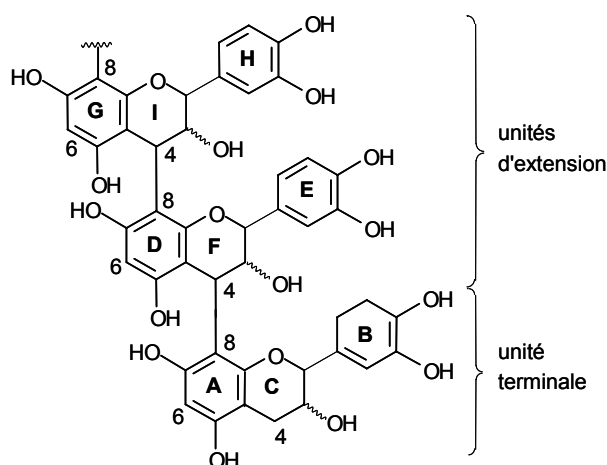


Figure 14 : structure générale des proanthocyanidines.

Lorsque les **unités constitutives** sont uniquement la (-)-épicatechine et la (+)-catéchine, ces formes polymériques prennent le nom de procyanidines. Ce sont les seules formes polymériques de flavan-3-ols observées dans la pomme (Sanoner et al., 1999; Guyot et al., 2001; Guyot et al., 2002b). Elles sont généralement majoritairement constituées de (-)-épicatechine, la (+)-catéchine étant présente en unité terminale (Guyot et al., 1997).

Le **degré de polymérisation (DP)** est défini comme le nombre d'unités monomères par molécule. Pour un mélange de procyanidines de DP différents, le degré de polymérisation

moyen ou **DPn** est utilisé. Dans la pomme il varie généralement entre 2 et 5 mais peut atteindre 50 pour certaines variétés de pomme à cidre (*Sanoner et al., 1999*).

Les liaisons entre les unités catéchine permettent de distinguer deux types de procyanidines : le **type A** (liaison C-O-C) et le **type B** (liaison C-C). Seules les procyanidines de type B sont présentes dans la pomme. Les liaisons monomériques de type B relient les carbones C₍₄₎ et C₍₈₎ et les carbones C₍₄₎ et C₍₆₎ (*Robards et al., 1999; Macheix et al., 2003*) (Figure 14). La nomenclature désigne comme procyanidine A le dimère de type A, procyanidine B le dimère de type B et procyanidine C le trimère de type B. La procyanidine B2, souvent dosée sur les pommes, correspond au dimère (-)-épicatechine C₍₄₎→C₍₈₎ (-)-épicatechine.

Les dihydrochalcones

Ces composés dérivent de la réduction des chalcones et sont des marqueurs spécifiques du fruit (*Robards et al., 1999*). Deux composés principaux sont présents sous forme d'hétéroside dans la pomme : la phloridzine et le xyloglucoside de phlorétine (Figure 15).

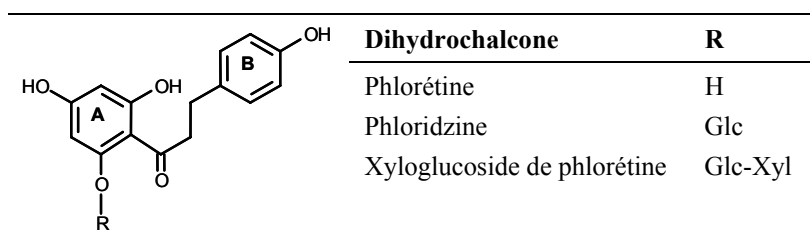


Figure 15 : dihydrochalcones de la pomme.

Les flavonols

Les flavonols sont caractérisés par l'insaturation de l'anneau C et par la présence d'un groupe hydroxyle en position 3 (*Robards et al., 1999*) (Figure 16).

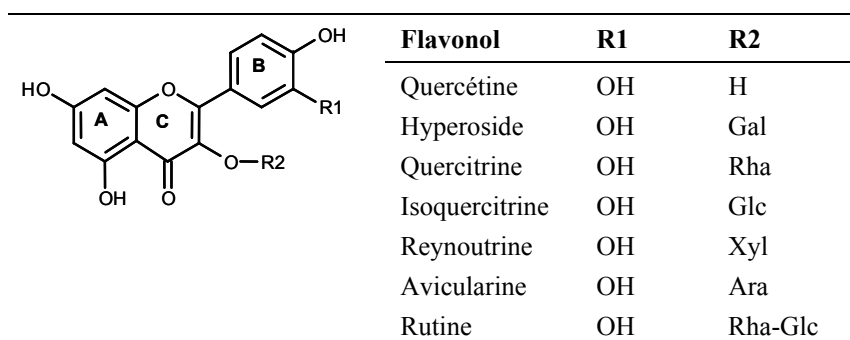


Figure 16 : flavonols de la pomme.

Les flavonols sont surtout présents dans les fruits sous formes d'hétérosides, l'aglycone trouvé dans la pomme étant la quercétine.

Les anthocyanes

Les anthocyanes sont des pigments et donnent à la plupart des fruits leur couleur rouge, pourpre ou bleue. Ils sont naturellement présents sous forme d'hétérosides, l'anthocyane majoritaire de la pomme étant l'idéaine, un hétéroside de cyanidine (Figure 17).

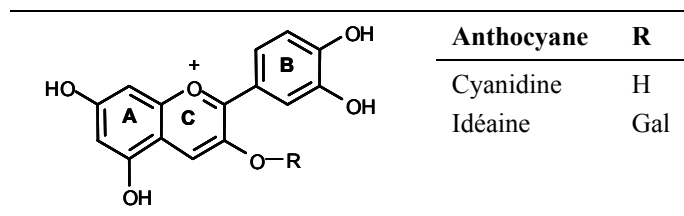


Figure 17 : anthocyanes de la pomme.

Le poids et la répartition de chacun de ces composés phénoliques de la pomme ne sont pas équivalents au sein du fruit.

III.1.3. Répartition de ces classes dans le fruit

III.1.3.i) Répartition cellulaire

Dans la cellule, les polyphénols sont essentiellement localisés sous forme soluble dans les vacuoles. Ils peuvent également s'accumuler dans les parois végétales : c'est le cas de la lignine (hétéropolymère d'alcools coniférylique, *p*-coumarylique et sinapylique) ou de certains flavonoïdes (Robards *et al.*, 1999; Macheix *et al.*, 2003). Les rendements d'extraction des polyphénols varient en fonction de la forme sous laquelle ils seront présents dans le fruit : sous forme soluble, dans des suspensions, sous forme colloïdale ou en combinaison avec des composés de la paroi végétale (Robards *et al.*, 1999).

III.1.3.ii) Répartition tissulaire

La composition phénolique des pommes a fait l'objet de nombreuses études. Les principaux résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 4.

Ces différents travaux mettent en évidence des inégalités de répartition au sein du fruit entre les familles de composés mentionnés précédemment. Cette répartition varie également en fonction du tissu considéré.

Parmi les **flavan-3-ols monomères**, la **(-)-épicatéchine (EC)** est toujours plus abondante que la **(+)-catéchine (CAT)**. La peau contient généralement plus de catéchines que la chair (Perez-Ilzarbe *et al.*, 1991; Escarpa *et Gonzales*, 1998; Tsao *et al.*, 2003). Les teneurs en (-)-épicatéchine et en (+)-catéchine atteignent 400 mg/kg dans la peau et 200 mg/kg dans la chair.

**Tableau 4 : concentrations en composés phénoliques de la pomme (en mg/kg de poids frais).
Valeurs rapportées dans la peau, la chair et le fruit en fonction des variétés et des méthodes d'extraction.**

Origine	Extraction	CAT	EC	B2	PCA	CQ	pCQ	PLZ	XPL	FLAV	Référence
Chair											
3 variétés	MeOH	-	10-140	40-150	-	40-60	-	10	10-30	nd	Burda et al. (1990)
6 variétés	MeOH	-	-	-	-	97-426	-	11-21	-	-	Mc Rae et al. (1990)
5 variétés	MeOH	0-54	14-80	15-81	-	42-319	3-35	3-16	-	t	Perez-Ilzarbe et al. (1991)
11 variétés*	EtOH 75% Ethyl acétate	40-210	250-620	160-460	-	190-1710	20-250	90-290	40-140	4-14	Amiot et al. (1992)
4 variétés	MeOH	28-182	19-111	23-105	53-289	28-357	-	4-20	2-21	-	Escarpa et Gonzales (1998)
Kermerrien (cidre)	MeOH Acétone 60%	858		3379		908		74		nd	Guyot et al. (1998)
14 variétés (12 cidre)	MeOH Acétone 60%	0-154	0-1410	-	515-4731	132-1195	20-176	15-102	10-98	-	Sanoner et al. (1999)
3 variétés	MeOH Acétone 60%	5-23	59-124	67-134	311-619	35-84	3-20	6-11	9-13	nd	Guyot et al. (2002b)
3 variétés	Acétone Ethylacétate	6-54	19-198	-	-	111-117	-	8-19	-	-	Kondo et al. (2002)
5 variétés cidre	MeOH Acétone 60%	0-150	0-615	19-589	1300-2750	191-993	28-150	16-51	12-90	-	Guyot et al. (2003)
8 variétés	MeOH 70%	0-55	28-142	82-212	123-385	103-308	4-30	8-25	2-7	nd	Tsao et al. (2003)
Golden	MeOH 95%	1	45-70	33-58	90-147	67-114	5-8	11-13	9	14-16	Chinnici et al. (2004)
4 variétés	MeOH	75-137	27-41	-	-	61-113	-	9-20	6-20	-	Napolitano et al. (2004)
Fuji	Acétone 80% Acétone 60%	12	40	39	23	110	-	-	-	-	Hamauzu et al. (2005)
<i>Min-max chair (hors cidre)</i>		<i>0-182</i>	<i>0-198</i>	<i>15-212</i>	<i>53-619</i>	<i>28-426</i>	<i>3-35</i>	<i>3-25</i>	<i>2-30</i>	<i>14-16</i>	

Origine	Extraction	CAT	EC	B2	PCA	CQ	pCQ	PLZ	XPL	FLAV	Référence
Peau											
6 variétés	MeOH	-	-	-	-	61-149	-	87-331	-	1542-2852	Mc Rae et al. (1990)
3 variétés	MeOH	-	130-670	120-600	-	30-60	-	100-150	60-230	820-1070	Burda et al. (1990)
5 variétés	MeOH Ethylacétate	4-83	86-448	103-360	-	0-204	5-39	6-654	-	158-1425	Perez-Illarbe et al. (1991)
4 variétés	MeOH	66-486	82-481	69-581	111-1059	6-440	-	12-418	29-122	19-548	Escarpa et Gonzales (1998)
Kermerrien (cidre)	MeOH Acétone 60%	728		4964		687		137		129	Guyot et al. (1998)
Jonagold et Elstar*	Acide acétique Acide acétique/ ACN 70:30 puis 91.5:8.5	1600-2960		-	-	50-220	-	780-1100	-	3800-8710	Awad et De Jager (2000)
Elstar*		2500-3000		-	-	42-72	-	620-880	-	3800-5300	et (2002)
3 variétés	MeOH Acétone 60%	8-40	124-170	150-245	1282-2727	9-55	3-9	13-40	41-42	146-540	Guyot et al. (2002b)
3 variétés	Acétone Ethylacétate	7-103	204-961	-	-	80-248	-	324-752	-	-	Kondo et al. (2002)
8 variétés	MeOH 70%	0-124	78-592	73-468	366-981	19-234	5-34	38-172	16-79	220-350	Tsao et al. (2003)
Golden	MeOH 95%	1	222-233	132-153	436-497	92-111	4-7	103-125	40-45	282-376	Chinnici et al. (2004)
<i>Min-max peau (hors cidre)</i>		<i>0-486</i>	<i>78-961</i>	<i>69-600</i>	<i>111-1059</i>	<i>0-440</i>	<i>4-39</i>	<i>6-752</i>	<i>16-230</i>	<i>19-2852</i>	
Fruit											
8 variétés (3 cidre)	MeOH/ Eau/ Acide acétique (70:30:5)	-	-	-	-	-	-	-	-	27-74	Price et al. (1999)
10 variétés	Acétone 75%	4-21	18-89	9-54	-	31-430	-	-	-	-	Podsedeck et al. (2000)
4 variétés	MeOH	143-197		-	69-201	-	14-35	-	54-98	368-895	Van der Sluis et al. (2001)
6 variétés	MeOH 80%	-	23-192	34-217	-	44-143	-	14-28	17-59	74-170	Lee et al. (2003)
8 variétés	Acétone 70%	4-34	52-184	58-193	453-1820	40-306	3-20	6-91	7-61	34-83	Vrhovsek et al. (2004)
<i>Min-max fruit (hors cidre)</i>		<i>4-34</i>	<i>18-192</i>	<i>9-193</i>	<i>69-1820</i>	<i>31-306</i>	<i>3-35</i>	<i>6-91</i>	<i>7-98</i>	<i>34-895</i>	

CAT : (+)-catéchine ; **EC** : (-)-épicatéchine ; **B2** : procyanidine B2 ; **PCA** : procyanidines ; **CQ** : acide 5'-caféoylquinique ; **pCQ** : acide *para*-coumaroylquinique ; **PLZ** : phloridzine ; **XPL** : xyloglucoside de phlorétine ; **FLAV** : Flavonols ; MeOH : méthanol ; EtOH : éthanol ; ACN : acétonitrile - : non dosé ; nd : non détectable ; t : traces ; (*) : en mg/kg de poids sec.

Les **procyanidines (PCA)** sont les composés phénoliques les plus abondants des pommes de table (*Guyot et al., 2002b; Macheix et al., 2003*) et des pommes à cidre (*Sanoner et al., 1999*). La teneur en procyanidines est cependant généralement sous-estimée : souvent seuls les monomères, donnant des pics chromatographiques suffisamment bien résolus, sont quantifiés. La procyanidine la plus fréquemment dosée est la **procyanidine B2 (B2)**, mais certains travaux mentionnent la présence des procyanidines B1 (*Tsao et al., 2003*), B5 ou encore C1 (*Mayr et al., 1995*) dans la chair et la peau de pomme. La concentration en procyanidine B2 varie entre 70 et 600 mg/kg de peau fraîche et entre 15 et 200 mg/kg de chair fraîche.

Pour quantifier les procyanidines dans leur totalité, une approche consiste à les dépolymériser puis à quantifier les monomères obtenus. Les teneurs mesurées peuvent alors aller jusqu'à 1 g/kg de peau fraîche et 700 mg/kg de chair fraîche pour des pommes de table. La peau est généralement plus riche en procyanidines que la chair.

Les formes les plus abondantes d'**acides hydroxycinnamiques**, l'**acide 5'-caféoylquinique (CQ)** et l'acide **4'-para-coumaroylquinique (pCQ)**, peuvent atteindre jusqu'à 440 et 40 mg/kg de poids frais, respectivement, pour les pommes de table (*Amiot et al., 1992*). Ces composés sont les seuls plus abondants dans la chair que dans la peau, l'acide 5'-caféoylquinique étant largement majoritaire (*Perez-Illarbe et al., 1991; Guyot et al., 1998*). La zone corticale du fruit contient également une forte teneur en acides hydroxycinnamiques mais ces composés sont en revanche absents dans les pépins (*Guyot et al., 1998*).

Parmi les **dihydrochalcones**, la **phloridzine (PLZ)**, dont la teneur excède généralement celle du **xyloglucoside de phlorétine (XPG)**, est plus abondante dans la peau (jusqu'à 700 mg/kg de poids frais) que dans la chair (quelques dizaines de mg par kg de poids frais). Ces composés sont cependant essentiellement concentrés dans les pépins (*Guyot et al., 1998; Awad et al., 2000*).

Les **flavonols (FLAV)** sont à 90 % localisés dans l'épiderme, les formes les plus abondantes étant l'**hyperoside**, la **quercitrine** et l'**avicularine**. L'**isoquercitrine** est présente en faibles quantités et la **rutine** quasiment absente (*Price et al., 1999; Tsao et al., 2003*). Leur teneur totale est d'une dizaine de mg/kg de chair fraîche mais peut atteindre 1-2 g/kg dans la peau.

Les **anthocyanes** enfin, sont plus rarement dosés car ils ne sont présents que dans les pommes de couleur rouge (Jonagold, Elstar, Fuji ou encore Red Delicious) et souvent uniquement dans la peau (*Awad et De Jager, 2000; Vrhovsek et al., 2004*). L'**idéine** y atteint alors jusqu'à 20-30 mg/kg de peau fraîche.

La différence de répartition des polyphénols est donc très marquée dans le fruit : **ils sont nettement plus abondants dans la peau que dans la chair**. Cette répartition varie cependant selon la classe de composés considérés. Les dérivés d'acides hydroxycinnamiques sont la seule famille à être plus abondante dans la chair que dans la peau. Les catéchines et procyanidines sont au contraire plus concentrées dans la peau que dans la chair. Les dihydrochalcones sont ubiquitaires mais de très fortes concentrations sont trouvées dans les pépins. Enfin les flavonols et les anthocyanes sont presque exclusivement localisés dans la peau. D'un point de vue pratique, consommer la pomme sans sa peau va ainsi limiter les apports potentiels en polyphénols et donc son effet « santé ».

Le fruit entier contient donc, selon les études, de 200 mg jusqu'à plus de 3,5 g/kg de polyphénols. Plus de la moitié de cette teneur peut provenir des procyanidines. Les écarts particulièrement importants observés d'une étude à l'autre soulignent par ailleurs la forte variabilité dans les teneurs mesurées. Ces teneurs sont en effet très dépendantes du tissu et de la variété considérés mais également des conditions d'extraction et de dosage des composés.

III.1.4. Méthodes de caractérisation

III.1.4.i) Dosage des composés totaux

Les composés phénoliques peuvent être dosés soit dans leur totalité, soit individuellement, après extraction du matériel végétal. Les méthodes de dosage des composés totaux sont généralement basées sur l'oxydation de ces composés et le développement d'une coloration. La plus utilisée est celle de Folin-Ciocalteu. Elle est basée sur la réduction d'un mélange d'acides phosphotungstique et phosphomolybdique (réactif de Folin-Ciocalteu) en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène (*Sanoner, 2001*).

III.1.4.ii) Dosage des composés individuels par CLHP (*Sanoner, 2001*)

La méthode de dosage la plus largement utilisée pour séparer les composés phénoliques est la séparation par **CLHP**, souvent en **phase inverse** (la plus utilisée étant l'octadécylsilice ou C₁₈) (*Robards et al., 1999*). Les **gradients d'élution** comportent en général des proportions croissantes de méthanol ou d'acétonitrile, dans de l'eau acidifiée par de l'acide formique ou acétique. Les composés sont élués par ordre de polarité croissante : les acides hydroxycinnamiques sont donc généralement élués avant les flavonoïdes. Pour ces derniers, les aglycones sortent généralement après leurs dérivés glycosylés.

La **détection** est basée sur l'absorption caractéristique des polyphénols dans l'UV. La plupart des flavonoïdes ont en effet deux bandes d'absorption majeures : une à 320-385 nm, caractéristique de l'absorption du cycle B et une à 280-285 nm, caractéristique de l'absorption du cycle A. Ces bandes varient cependant en fonction des substitutions possibles sur les cycles. Les flavonols présentent un maximum d'absorption dans le jaune (350 à 360 nm) et les anthocyanes dans le rouge (520-530 nm). Pour les acides hydroxycinnamiques, ce maximum est à 320 nm. La détection en UV-visible par **barrette de diode**, à longueurs d'onde multiples, permet ainsi de distinguer les classes de composés.

Ce système peut être couplé à la **spectrométrie de masse**. Cette technique permet de mesurer la masse d'une molécule et de fournir des informations structurales d'après les ions fragments formés au cours de l'analyse. Un spectromètre de masse est composé d'un système d'**induction** de l'échantillon, d'une **source d'ionisation** (formation et éventuellement fragmentation des ions), d'un **analyseur** dont la fonction est de séparer les ions selon leur **rapport masse/charge (m/z)** et d'un **détecteur**. La source d'ionisation par électrospray est la plus utilisée pour les polyphénols. L'application d'un mode positif permet de caractériser les composés sous forme d'ions $[M+H]^+$. Le mode négatif donne des ions $[M-H]^-$.

Dans le cas du dosage des procyanidines, la CLHP peut être précédée d'une **réaction de thiolyse**. La thiolyse se déroule en milieu acide, où les liaisons interflaviques des procyanidines sont clivées, libérant des $C_{(4)}$ -carbocations. En présence d'un excès de réactif nucléophile (phloroglucinol, dans ce cas la réaction porte le nom de phloroglucinolyse, ou toluène- α -thiol, le plus utilisé) ces carbocations sont stabilisés sous forme d'adduits. La chromatographie permet ensuite la séparation, l'identification et la quantification des produits de la réaction. Couplée à la spectrométrie de masse, elle permet ainsi la caractérisation des oligomères et polymères de flavan-3-ols présents.

Les composés phénoliques de la pomme présentent une diversité de structures chimiques dont le point commun est la présence d'un cycle benzénique plus ou moins substitué. Cette structure gouverne leurs propriétés physiques et chimiques et ainsi leurs effets physiologiques.

III.2. PROPRIETES ET EFFETS PHYSIOLOGIQUES

III.2.1. Propriétés principales des composés phénoliques

III.2.1.i) Propriétés chimiques et physiques (Parr et Bolwell, 2000)

Les composés phénoliques comportent tous un cycle benzénique substitué par un (des) groupement(s) hydroxyle(s). L'interaction entre ces groupements et les électrons du cycle benzénique confère à la molécule la capacité de générer des radicaux libres stabilisés par résonance. La formation de ces radicaux peut modifier les réactions oxydatives radicalaires générées chez l'homme. Les composés phénoliques peuvent en effet transférer un hydrogène du noyau phénol à un radical de haute énergie, comme par exemple les radicaux peroxy, produits lors de l'auto-oxydation des lipides (Dangles, 2003). Le composé phénolique « radicalaire » résultant est stabilisé par la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique (Figure 18). Cette réaction entraîne donc la conversion d'un radical peroxy très réactif en un radical phenoxy moins réactif. Cette **capacité antioxydante** (capture des espèces réactives de l'oxygène) est encore accrue pour les composés phénoliques possédant deux groupes hydroxyles en ortho. Ces derniers sont donc également plus sensibles à l'oxydation.

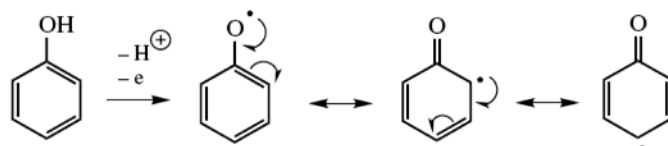


Figure 18 : oxydation mono-électronique d'un phénol.

La présence de groupements hydroxyles permet également aux polyphénols d'agir en tant qu'**acides faibles**. En effet, la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique permet une ionisation plus facile de la molécule. Ces groupements sont par ailleurs de bons **donneurs d'hydrogènes** pour la formation de liaisons hydrogènes. De nombreux composés phénoliques sont également **chélateurs d'ions métalliques**. Enfin, la principale caractéristique physique des polyphénols est leur **solubilité**. Leurs propriétés hydrophiles ou hydrophobes dépendent toutefois fortement de la structure chimique impliquée.

III.2.1.ii) Oxydation des polyphénols

L'oxydation des polyphénols est un phénomène sous-jacent à leur capacité antioxydante et conditionne leur stabilité dans les aliments. Cette oxydation peut être catalysée par une enzyme, la **polyphénoloxydase (PPO)**, ou résulter de l'action de l'O₂ atmosphérique (**auto-oxydation**).

L'auto-oxydation de composés phénoliques est cependant un phénomène lent et reste limité. Il ne sera donc pas détaillé.

L'oxydation enzymatique des polyphénols des fruits par la PPO a lieu lors de la perte d'intégrité cellulaire (par exemple à la découpe) et en présence d'oxygène. Les PPO ont deux substrats : l'oxygène moléculaire et les polyphénols.

La PPO de pomme comporte les activités crésolase et catécholase. L'activité **crésolase** catalyse l'hydroxylation de monophénols en *o*-diphénols. Cette activité n'est cependant pas toujours présente et reste minoritaire par rapport à l'activité **catécholase**, activité principale des PPO. Elle catalyse l'oxydation des *o*-diphénols en *o*-quinones. Ces *o*-quinones très réactives entrent dans une série complexe d'auto-oxydations et de polymérisations conduisant à l'apparition de composés de couleur brune : c'est le brunissement enzymatique (Figure 19).

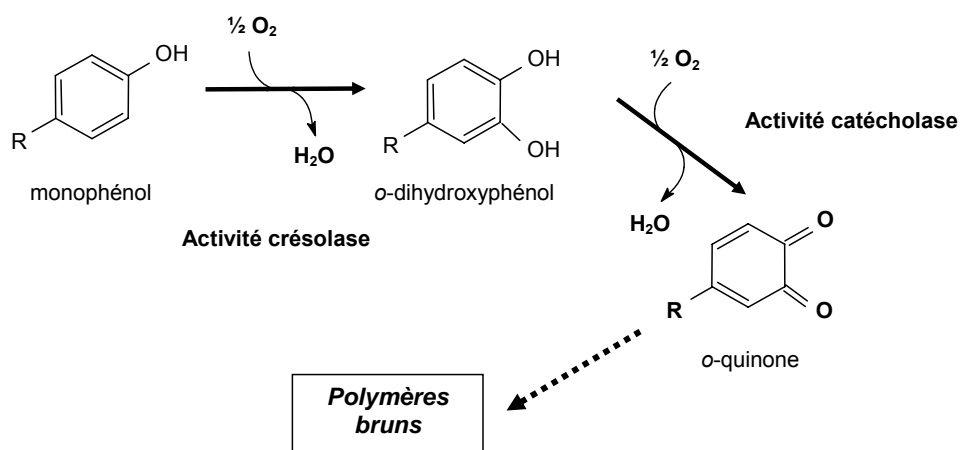


Figure 19 : activités crésolase et catécholase de la PPO.

Une autre enzyme, la **peroxydase (POD)**, peut également intervenir dans le brunissement enzymatique. Les POD oxydent un donneur d'hydrogène pour le transformer en peroxyde. Spécifiques du peroxyde d'hydrogène, elles acceptent cependant de nombreux donneurs d'hydrogène dont les polyphénols. Les produits d'oxydation obtenus sont alors des quinones semblables à celles formées par la PPO. La pomme ne contenant toutefois pas de peroxyde d'hydrogène, l'action des POD y est peu marquée (Nicolas, 1994; Robards et al., 1999).

Selon leur structure monophénolique ou *o*-diphénolique (donc leur classe), les composés phénoliques sont substrats naturels de l'activité crésolase ou de l'activité catécholase des PPO. L'acide *p*-coumaroylquinique et les dihydrochalcones sont oxydés par l'activité crésolase avant que leurs *o*-quinones ne soient formées par l'activité catécholase. Les *o*-diphénols comme l'acide caféoylquinique et les catéchines sont quant à eux directement oxydés par l'activité catécholase.

L'acide caféoylquinique serait le substrat préférentiel de la PPO de pomme, suivi par les catéchines (Nicolas, 1994). Le potentiel oxydo-réducteur de la quinone formée à partir de l'acide caféoylquinique lui permet par ailleurs d'être réduite à nouveau par oxydoréaction couplée avec d'autres composés phénoliques, comme les catéchines (Oszmianski et Lee, 1990; Marquès et al., 2003). L'acide coumarique peut jouer un rôle inhibiteur sur la PPO (Janovitz-Klapp, 1989). Il est donc possible qu'à son tour l'acide *p*-coumaroylquinique soit inhibiteur (Guyot et al., 2003), bien que cet aspect n'ait pas fait l'objet de travaux spécifiques. La phloridzine n'est pas un bon substrat de la PPO puisque c'est un monophénol dont l'oxydation est d'abord catalysée par l'activité crésolase, minoritaire (Nicolas, 1994). Enfin les flavonols, du fait de l'encombrement stérique créé par les sucres ne seraient pas non plus de bons substrats de la PPO (Van der Sluis et al., 2002).

III.2.1.iii) Complexation des composés phénoliques

Le noyau phénolique est une unité structurale pouvant développer de nombreuses interactions moléculaires (Dangles, 2003). Les polyphénols peuvent donc interagir avec les **protéines**, les **polysaccharides** et avec d'autres **polyphénols**.

Des interactions **polyphénols/polysaccharides** prennent place entre les polysaccharides pariétaux et les procyanidines des pommes (Renard et al., 2001). Cette complexation impliquerait des liaisons hydrogènes et des interactions hydrophobes (Le Bourvellec et al., 2004). La structure poreuse des parois végétales, comportant des domaines hydrophiles et hydrophobes, serait également impliquée, plutôt que la nature même des polysaccharides (Renard et al., 2001). Ces interactions peuvent intervenir lors des procédés d'extraction, comme la fabrication de jus de pomme. Une partie des procyanidines peut alors être retenue dans le marc (Guyot et al., 2003). De façon plus générale, ces interactions peuvent aussi avoir des conséquences sur la biodisponibilité des polyphénols après ingestion.

Les complexations **polyphénols/protéines** mettent elles aussi en jeu des interactions hydrogènes et hydrophobes. La complexation des tanins condensés avec les protéines salivaires gouverne leurs propriétés astringentes.

Enfin, les interactions **polyphénols/polyphénols** sont à la base du mécanisme de copigmentation stabilisant les couleurs naturelles des anthocyanes (Dangles, 2003).

Les effets physiologiques des polyphénols découlent principalement de leur pouvoir antioxydant mais également de leurs possibilités d'interaction avec les protéines.

III.2.2. Effets physiologiques

III.2.2.i) Pouvoir antioxydant

Définition et modes d'action (Parr et Bolwell, 2000)

La capacité antioxydante est le principal rôle physiologique attribué aux polyphénols. Halliwell et Gutteridge (1995) définissent un antioxydant comme « une substance qui, présente à faibles concentrations par rapport à celle d'un substrat oxydable, retarde ou inhibe significativement son oxydation ». L'action antioxydante d'un composé phénolique peut être issue d'une combinaison d'évènements chimiques, dont l'inhibition enzymatique, la chélation de métaux ou encore la donation d'hydrogène et l'oxydation en un radical stable. Elle dépend aussi de la façon dont le composé est métabolisé après ingestion. Son évaluation est donc liée de la méthode utilisée et aucun test isolé ne peut définir l'efficacité totale d'un antioxydant.

Dans l'organisme, les radicaux libres sont à la base de nombreuses dégradations oxydatives de macromolécules comme l'ADN et les lipides. Les polyphénols peuvent agir en tant qu'antioxydants de différentes façons. Leur **capacité de chélation avec les métaux** leur permet d'agir sur la génération de radicaux libres catalysée par des ions métalliques. Dans la mesure où il existe déjà des agents chélateurs dans les cellules, ce mode d'action peut être important au niveau du système digestif, avant absorption. Les polyphénols peuvent également réagir sur les radicaux libres en **donnant un hydrogène**, la forme radicalaire du polyphénol obtenue étant stabilisée par résonance et donc moins réactive. En réagissant avec les radicaux libres dans des réactions de terminaisons, les polyphénols empêchent ainsi la génération de nouveaux radicaux libres. Enfin les polyphénols peuvent limiter la génération enzymatique de certains radicaux libres en **inhibant les enzymes** (cas de la lipoxygénases). En inhibant les possibilités de dégradations cellulaires et lipidiques générées par les radicaux libres, les polyphénols joueraient un rôle dans la protection contre les maladies dégénératives, certains cancers et les maladies cardiovasculaires (Cao et al., 1998; Serafini et al., 1998).

Méthodes de dosage (Robards et al., 1999)

Les mesures de capacité antioxydante peuvent se faire sur des matrices alimentaires (protection des aliments contre les dégradations oxydatives) ou *in vivo*. Sur les aliments, la capacité antioxydante peut être évaluée en mesurant l'inhibition de l'oxydation d'un substrat déterminé. Le substrat est d'abord oxydé dans des conditions standard, puis l'étendue de l'oxydation à point final est mesurée. De nombreuses stratégies sont possibles à partir du

choix du substrat, de l'initiation et du point final de réaction. Il est ainsi possible de mesurer l'inhibition par un composé antioxydant à point final ou au cours de la réaction, de mesurer le retard dans l'oxydation en présence d'antioxydants ou encore de mesurer une décoloration.

Les **substrats** utilisés sont très divers. Ils sont souvent de nature lipidique : méthyl-linoléate (Heinonen et al., 1998), lipoprotéines (Davalos et al., 2003) ou encore caroténoïdes (Tsao et al., 2005). Le test ORAC utilise la β -phycoerythrine ou la fluorescéine et mesure la perte de fluorescence lors de leur dégradation (Wang et al., 1996; Davalos et al., 2005). L'**oxydation** du substrat peut être initiée par augmentation de la température (vieillesse accélérée de composés lipidiques), catalysée par des ions métalliques ou liée à la génération des radicaux libres (radicaux peroxydes générés par la peroxydase, ou par le 2,2-azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride ou **AAPH**). La **détection** à point final de l'oxydation peut alors être mesurée par inhibition de fluorescence, consommation en oxygène ou encore absorbance. Les **résultats** sont généralement exprimés par comparaison avec un antioxydant standard, souvent le trolox. La capacité antioxydante est alors exprimée en **TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Activity)**.

La capacité antioxydante peut également être évaluée comme le potentiel à piéger des radicaux libres, en mesurant directement l'inhibition du radical lors de l'ajout du composé antioxydant. Ces tests utilisent le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (**DPPH**), radical coloré stable, ou l'acide 2,2'-azino-bis-(3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique) (**ABTS**), dont le radical coloré peut être généré par réaction enzymatique (Rice-Evans et al., 1995). La décoloration du radical après addition de l'antioxydant est alors mesurée. Le test DPPH est un des plus utilisés sur la pomme car simple à mettre en œuvre (Bandoniene et Murkovic, 2002; Kim et al., 2002; Kondo et al., 2002; Chinnici et al., 2004; Hamauzu et al., 2005; D'Abrosca et al., 2006). Toutefois, le radical stable DPPH est peu représentatif des radicaux peroxydes instables responsables des dégradations des constituants cellulaires (Prior et al., 2005).

III.2.2.ii) Inhibition enzymatique

Les possibilités d'interaction des composés phénoliques avec les protéines en font des inhibiteurs enzymatiques potentiels. Cette interaction polyphénols-protéines peut avoir une importance dans la réponse anti-inflammatoire (Moroney et al., 1988) et la carcinogénèse (Sharma et al., 1994). Les composés phénoliques peuvent également interagir avec les récepteurs moléculaires des cellules comme les récepteurs à œstrogène (Zava et Duwe, 1997).

Les propriétés des composés phénoliques gouvernent donc leurs effets physiologiques, principalement le pouvoir antioxydant. La consommation de polyphénols aiderait ainsi à se protéger des maladies dégénératives et cardiovasculaires. Naturellement présents dans le fruit, l'apport de ces composés peut toutefois être modifié par différents facteurs.

III.3. FACTEURS DE VARIABILITE

III.3.1. Facteurs internes au fruit

III.3.1.i) Variété

Le Tableau 4 résume une partie des multiples études comparant la teneur en polyphénols selon la variété. La variété est en effet l'un des principaux facteurs conditionnant l'apport en polyphénols du fruit. Selon Guyot *et al.* (2003), l'effet de la variété sur les polyphénols des pommes à cidre est supérieur à l'effet de la maturité et à celui de l'année de récolte. Au sein d'une même variété la composition en polyphénols varierait d'ailleurs peu d'une année à l'autre (Lister *et al.*, 1994; Van der Sluis *et al.*, 2001; Guyot *et al.*, 2003).

La teneur en polyphénols des pommes à cidre (Kermerrien, Avrolles...) est bien plus élevée que celle des pommes de table. La chair des pommes à cidre contient en effet autour de 3000-4000 mg de polyphénols par kg de poids frais (Guyot *et al.*, 2003) contre 400-500 mg de polyphénols par kg de poids frais dans la chair de pommes de table (Tsao *et al.*, 2003).

Au sein de ces deux familles les différences peuvent ensuite concerner toutes les classes de composés. Les pommes dont l'épiderme est rouge sont bien évidemment plus riches en anthocyanes mais d'autres différences marquées existent. Ainsi, parmi les pommes de table, la variété Golden a une chair très pauvre en catéchine (Perez-Izarbe *et al.*, 1991; Tsao *et al.*, 2003; Chinnici *et al.*, 2004). La variété Empire ne contient presque pas de flavan-3-ols (monomères et oligomères), que ce soit dans la chair ou dans la peau, au contraire de la variété Red Delicious (Tsao *et al.*, 2003). La variété Granny Smith est riche en rutine (Escarpa *et Gonzales*, 1998) et les variétés Egremont et Golden possèdent des quantités significatives de quercitrine dans leur chair. De façon plus générale, les variétés « nouvelles » (Fuji, Braeburn, Royal Gala) semblent moins riches en composés phénoliques que les variétés « anciennes » (Granny Smith, Golden, Red Delicious) (Vrhovsek *et al.*, 2004).

Des différences marquées se retrouvent également au sein des pommes à cidre (Sanoner *et al.*, 1999) mais ce travail ayant porté sur des pommes de table, elles ne seront pas développées.

III.3.1.ii) Etat de maturité

La composition phénolique varie au cours du développement et de la maturation du fruit. Les principaux changements apparaissent au cours du développement. En se référant à la matière fraîche, la teneur en polyphénols totaux décroît dans la chair et la peau (*Burda et al., 1990; Kondo et al., 2002*). Cette évolution peut cependant différer d'une classe de composés à l'autre (*Amiot et al., 1992; Lister et al., 1994*). D'après la plupart des auteurs, les polyphénols sont généralement plus abondants dans les stades précoces de développement puis leur teneur diminue jusqu'au début de la maturation et se stabilise (*Burda et al., 1990; Kondo et al., 2002; Guyot et al., 2003*). Pour certaines variétés, la teneur en anthocyanes peut cependant augmenter à la maturation (*Lister et al., 1994*). Ces tendances diffèrent si les teneurs sont calculées par fruit. La teneur en composés phénoliques de la peau augmente alors lors du développement, quelle que soit la classe considérée, au fur et à mesure que la surface du fruit s'agrandit (*Lister et al., 1994; Awad et al., 2001a*). Le maxima est atteint au début de maturation puis les teneurs se stabilisent, sauf pour les anthocyanes (*Awad et al., 2001a*).

Variété et état de maturité sont donc les principaux facteurs conditionnant la teneur en polyphénols du fruit. Toutefois, certains facteurs externes comme les traitements culturaux ou le stockage des fruits peuvent également modifier la composition phénolique.

III.3.2. Facteurs externes

Le **stockage des fruits après récolte** à basse température et sous atmosphère contrôlée est une technique de préservation courante. Sous air ou sous atmosphère appauvrie en O₂, ce type de stockage ne semble pas avoir d'effet sur la teneur en composés phénoliques (chair, peau ou fruit) sur des durées de deux à neuf mois (*Burda et al., 1990; Awad et al., 2000; Golding et al., 2001; Van der Sluis et al., 2001; Guyot et al., 2002a; Awad et De Jager, 2003; Napolitano et al., 2004*). Cependant, une diminution de la teneur en composés phénoliques de la peau au cours de ce type de conservation (*Piretti et al., 1994*), voire des évolutions différentes entre chair et peau (*Perez-Ilzarbe et al., 1997*) sont parfois visibles.

Les conclusions de ces études rejoignent celles sur l'évolution de la composition phénolique au cours du développement du fruit : généralement, la teneur en polyphénols n'évolue plus après la fin du développement, ni pendant la maturation, ni pendant le stockage.

Au verger, d'autres facteurs comme les **conditions culturales** (*Awad et De Jager, 2002*), la **localisation géographique** (*McGhie et al., 2005*) ou encore **l'exposition du fruit** (*Awad et al., 2001a; Awad et al., 2001b*) peuvent également modifier la composition phénolique.

Un fois son développement achevé, la teneur en polyphénols du fruit resterait donc stable, quels que soit l'état de maturité ou les conditions de stockage. Après récolte, les différents procédés de transformation appliqués au fruit constituent donc le principal facteur susceptible de conditionner la teneur en composés phénoliques.

III.3.3. Impact des procédés de transformation

III.3.3.i) Découpe et broyage

Les opérations de découpe ou de broyage constituent généralement une des premières étapes de préparation des fruits transformés. La perte conséquente de l'intégrité cellulaire du fruit provoque la mise en contact des PPO et de leurs substrats phénoliques, normalement isolés. Dans le fruit intact, les enzymes se situent en effet dans les organites cellulaires, ou sont parfois associées aux membranes de la cellule, et les substrats phénoliques sont dans les vacuoles (*Marquès et al., 2003*). En temps normal les PPO deviennent solubles lorsque les fruits mûrissent. La décompartmentation cellulaire après découpe ou pressage provoque la mise en présence précoce des substrats et des enzymes. En présence d'O₂ le brunissement enzymatique peut alors se développer. Cette réaction, par consommation des substrats phénoliques, aboutit à la diminution de leurs concentrations.

Sur du jus de pomme à cidre soumis à oxydation, *Guyot et al. (2003)* observent ainsi une diminution significative de la teneur en polyphénols avec une intensité de dégradation différente selon les classes de composés et selon la variété. Les catéchines et les procyanidines sont les composés les plus dégradés. Après 30 minutes d'oxydation, les concentrations en catéchine diminuent en effet de 80 à 100 % dans les jus. Ces pertes s'échelonnent de 75 à 85 % environ pour les procyanidines. Les acides hydroxycinnamiques sont moins touchés (pertes de 50 à 70 % des composés), probablement car ils peuvent se régénérer par oxydoréduction couplée de leurs quinones avec les catéchines. Les dihydrochalcones sont les moins touchées. Ces tendances confirment les premiers résultats mentionnés par *Van Buren et al. (1976)* : une perte presque totale des acides hydroxycinnamiques et flavan-3-ols après 1 à 3h d'oxydation. Ces auteurs constatent en revanche un maintien des flavonols dans les pulpes oxydées.

Les différences de répartition tissulaire des classes de polyphénols entraînent également des pertes à la découpe si les tissus les plus riches en composés phénoliques sont retirés. C'est le cas des flavonols, concentrés dans l'épiderme, dont les plus grandes pertes sont observées après épluchage. Ainsi *Ewald et al. (1999)* observent des pertes de 39 % de la quercétine

après épluchage des oignons, 90 % de ce composé étant localisé dans les première et deuxième couches du produit. Lors de la préparation de pêches au sirop, l'épluchage peut également entraîner jusqu'à 40 % de pertes en composés phénoliques (*Asami et al., 2003*).

III.3.3.ii) Pressage

Un des phénomènes majeurs intervenant au cours du pressage, lors de la fabrication de jus de pomme, est l'interaction entre procyanidines et polysaccharides pariétaux. Des oxydations peuvent toutefois également prendre place à cette étape.

Selon Guyot *et al.* (2003), seuls 42 % en moyenne des polyphénols sont extraits lors du pressage de la pulpe. Les acides hydroxycinnamiques et les dihydrochalcones sont les composés les mieux extraits (65 et 79 %, respectivement). Les procyanidines, extraites à seulement 32 %, sont en revanche majoritairement retenues dans la pulpe. La paroi végétale joue donc un rôle de filtre sélectif pour les composés phénoliques lors du pressage des fruits. Par ailleurs, la peau des fruits restant dans le marc (résidu de pressage), les polyphénols natifs de la peau (flavonols et anthocyanes) sont quasiment absents des jus mais présents en fortes concentrations dans les marcs (*Lu et Foo, 1997*).

III.3.3.iii) Traitements thermiques

A l'heure actuelle, encore relativement peu d'études portent sur l'impact des procédés thermiques sur les composés phénoliques. Ces travaux se concentrent par ailleurs surtout sur les légumes et peu de données sont disponibles sur les fruits cuits ou pasteurisés.

Sur la tomate, un traitement thermique à 88 °C pendant 2 à 30 minutes ne change pas la teneur en polyphénols totaux (exprimés en poids frais) (*Dewanto et al., 2002*). Elle augmente en revanche d'environ 40 % après 45 minutes de cuisson à 180, 200 et 220 °C (*Gahler et al., 2003*). Les auteurs de ces travaux attribuent cette augmentation à la libération facilitée de composés phénoliques auparavant liés aux constituants cellulaires lors de la cuisson. Cette libération compenserait une éventuelle perte par dégradation thermique. Sur pêche, la teneur en composés phénoliques totaux diminue au-delà de 100 °C mais n'est pas modifiée pendant 40 minutes à 100 °C (*Asami et al., 2003*). Cinq minutes de pasteurisation à 85 °C suffisent cependant à dégrader les polyphénols totaux de la fraise (pertes de l'ordre de 30 %) (*Klopotek et al., 2005*). La pasteurisation diminuerait également la teneur en polyphénols de la pulpe d'orange et notamment celle des dérivés d'acide caféique (*Gil-Izquierdo et al., 2002*).

L'effet des traitements thermiques peut varier selon les composés considérés. Dans le cas des flavonols des haricots verts, Price *et al.* (1998) n'observent pas d'effet de la pasteurisation

mais des pertes (de 9 à 24 % selon le flavonol considéré) ont lieu par diffusion de ces composés dans l'eau de cuisson. La cuisson à l'eau provoque également des pertes en flavonols de 20 à 25 % pour les oignons (*Price et al., 1997; Makris et Rossiter, 2001*) et de 44 % pour les asperges (*Makris et Rossiter, 2001*). L'eau chaude (60 °C) faciliterait par ailleurs l'extraction de la phloridzine et des hétérosides de quercétine (*Spanos et al., 1990*). Sur poire, Renard (*2005a*) constate une solubilisation préférentielle des acides hydroxycinnamiques dans le jus de cuisson après une heure d'ébullition (perte de 60 %) et une bonne rétention des procyanidines dans les tissus (perte de 35 % seulement dans l'eau de cuisson). Ces effets peuvent s'expliquer en partie par les interactions procyanidines/polysaccharides pariétaux. De façon générale, les procyanidines seraient stables au traitement thermique mais ces composés restent peu étudiés car leurs méthodes de dosage sont peu répandues.

Andlauer *et al.* (*2003*) mettent évidence un effet du rapport eau de cuisson/quantité de tissu végétal sur la teneur finale en polyphénols des courgettes, haricots verts et carottes. Ce rapport traduit l'importance des phénomènes de diffusion des composés lors des cuissons à l'eau. Le mode de cuisson peut également avoir une importance sur les dégradations observées, en relation avec les phénomènes de diffusion. Ainsi Vallejo *et al.* (*2003*) constatent une meilleure préservation des acides hydroxycinnamiques et des flavonoïdes des brocolis avec une cuisson sous vapeur que lors d'une cuisson à l'eau ou aux micro-ondes.

Différents phénomènes interviennent probablement ensemble lors de la cuisson, notamment la libération facilitée de certains composés, leur diffusion dans l'eau de cuisson mais également des dégradations thermiques proprement dites (*Ewald et al., 1999*). L'inactivation de certaines enzymes comme la PPO peut par ailleurs limiter les possibilités de dégradation à la cuisson.

III.3.3.iv) Bilan sur l'impact des procédés

Les procédés industriels sont des ensembles d'opérations unitaires, comme la découpe, le pressage ou encore les traitements thermiques. L'effet de ces étapes prises indépendamment est aujourd'hui plus ou moins connu mais leur impact en association n'est pas ou peu étudié.

Lors de la préparation du jus de tomate, Gahler *et al.* (*2003*) mesurent une augmentation de la teneur en polyphénols entre raffinage et homogénéisation sous pression (70 bars), une stabilité à la stérilisation (121 °C, 2 min) puis une nouvelle augmentation à la pasteurisation (80 °C, 20 min). Le suivi des composés étape par étape révèle donc des effets inattendus pour certaines étapes comme l'homogénéisation et la stérilisation. Lors de la fabrication de jus de fraise, le suivi étape par étape permet de mettre en évidence le poids des étapes les unes par rapport aux autres (*Klopotek et al., 2005*). Ainsi, le broyage des fraises au début du procédé

provoque une perte non négligeable de 15 % des polyphénols contre 30 % à la pasteurisation finale.

L'étude de l'impact du procédé en considérant chacune de ses étapes une à une peut donc apporter un éclairage nouveau sur le devenir des composés d'intérêt nutritionnel.

III.4. CONCLUSION

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires de la plante dont le point commun est la présence d'un cycle aromatique portant des groupes hydroxyles. Deux familles de composés sont trouvées dans la pomme : les acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes, répartis en flavan-3-ols, dihydrochalcones, flavonols et anthocyanes. La répartition des composés phénoliques n'est pas homogène : la peau est plus riche en polyphénols que la chair, et certaines familles sont spécifiques de la peau, comme les flavonols ou les anthocyanes. Cependant, que ce soit dans la chair ou dans la peau, les composés majoritaires sont les procyanidines (flavan-3-ols).

Les polyphénols ont un fort potentiel santé. Leur capacité antioxydante, essentiellement liée à leur faculté de générer des radicaux libres stables, leur confère un rôle protecteur vis-à-vis des réactions oxydatives radicalaires. Ces réactions sont à la base de dégradations de macromolécules comme l'ADN ou les lipides et sont donc source de maladies dégénératives ou cardiovasculaires. Le pouvoir antioxydant des polyphénols a largement été démontré *in vitro* et quelques études *in vivo* confirment leurs effets au sein de matrices alimentaires (comme le vin, le thé ou les fruits et légumes).

Les traitements industriels appliqués au cours de la transformation des végétaux peuvent cependant modifier ces propriétés. Les polyphénols sont en effet très sensibles à l'oxydation et sont les substrats du brunissement enzymatique des végétaux crus après découpe. L'application de traitements thermiques modifie également le profil phénolique. Enfin, les procédés séparant peau et chair du fruit provoquent de même des modifications du profil phénolique, la répartition des polyphénols n'étant pas homogène dans le fruit. Lors de la transformation industrielle et même dès la découpe, la composition phénolique de la pomme est donc susceptible d'être modifiée.

IV. La pomme transformée

Ce quatrième et dernier chapitre présente les deux produits transformés étudiés. Il commence par rappeler l'importance de la filière pomme transformée. Il présente ensuite les grandes caractéristiques de la compote avant de détailler le procédé de transformation mis en œuvre et l'impact des opérations unitaires sur ce produit. Ce chapitre détaille ensuite la pomme quatrième gamme en précisant les altérations susceptibles de dégrader ce produit au cours de sa conservation et les méthodes de caractérisation associées. Cette deuxième partie sur la quatrième gamme se termine par un descriptif du procédé de transformation.

IV.1. IMPORTANCE DE LA FILIERE POMME TRANSFORMEE

D'après les données de la Comptabilité Nationale, la consommation des fruits en France augmente depuis le début des années 90 (*Amiot Carlin et al., 2007*). Cette tendance s'explique essentiellement par une augmentation de la consommation en fruits transformés. En 2004, en moyenne 63 kg de fruits frais, 7 kg de fruits transformés et 23 litres de jus de fruits ont ainsi été consommés par habitant. Les principaux produits issus de la transformation de la pomme sont les concentrés, les jus, les purées et les compotes. En 2003 un total de 62105 tonnes de ces produits ont été livrés, soit 12 fois plus que pour les produits transformés à base d'abricot, de pêche ou encore de poire (*Viniflor, 2008*). Le poids de la filière des produits transformés à base de pomme est donc un des plus conséquents parmi les fruits.

Dans le cadre de ce travail, deux produits transformés sont étudiés : la compote et la pomme quatrième gamme. La compote constitue un des principaux produits à base de pomme livrés en France. La pomme quatrième gamme est en revanche un produit relativement émergent et peu distribué. L'objectif de ce dernier chapitre est donc de décrire ces deux produits, leur principe de fabrication et l'impact potentiel des procédés impliqués sur leurs composantes physiques, sensorielles mais aussi nutritionnelles.

IV.2. LA COMPOTE DE POMME

IV.2.1. Définition

Selon le *Codex Alimentarius*, la purée de pommes en conserve désigne le produit « réduit en purée ou haché préparé à partir de pommes lavées et propres [...], qui peuvent avoir été pelées

[...], et traité par la chaleur de façon appropriée avant ou après conditionnement dans un récipient hermétiquement scellé afin d'en empêcher la détérioration » (Codex Stan 17-1981, Rév.1-2001). En dehors de la pomme, les ingrédients autorisés sont « le sel, les épices, les sucres et/ou autres matières sucrantes telles que le miel et l'eau ». La purée porte la dénomination « non sucrée » si elle contient au minimum 9 % d'extrait sec soluble total (9° Brix) et « sucrée » si elle contient au minimum 16,5 % d'extrait sec soluble total (16,5° Brix). Il n'existe pas de norme dans le *Codex Alimentarius* pour la compote de pomme mais celle-ci semble se définir comme une purée de pomme pouvant contenir des morceaux et dont la teneur en sucre excède généralement la moyenne observée pour les purées. La teneur en sucre d'une purée doit être mentionnée sur l'étiquetage du produit mais ce n'est pas le cas pour la compote. Enfin, la purée serait souvent un intermédiaire industriel alors que la compote est directement destinée à la consommation.

En France, les compotes et purées de fruits ont connu un développement constant pendant les années 90, passant de 129,5 à 415,2 milliers de tonnes $\frac{1}{2}$ brutes produites entre 1993 et 1997 (une tonne $\frac{1}{2}$ brute équivaut à 1000 boîtes 4/4 de 850 cm³) (Montigaud, 2002). De nombreux efforts de valorisation de ce produit auprès des consommateurs sont aujourd'hui mis en œuvre, au niveau de l'emballage (compotes à boire) et des parfums (mélanges de fruits).

D'un point de vue physique, la purée ou compote est une suspension dont la phase continue est appelée sérum et la phase dispersée pulpe. La pulpe est un ensemble de particules constituées d'amas de résidus de cellules ou de cellules individualisées. Le sérum est composé du liquide extrait des cellules lors du procédé de transformation et des additifs ajoutés. Dans le cas de la pomme il est riche en pectines solubles. Particules et sérum contribuent aux propriétés rhéologiques du produit.

Différentes méthodes instrumentales permettent de caractériser les propriétés rhéologiques des compotes mais également de leurs composantes structurales : particules et sérum.

IV.2.2. Caractérisation instrumentale des compotes

IV.2.2.i) Mesure des caractéristiques rhéologiques du produit

Consistomètres

Les consistomètres sont surtout utilisés en contrôle qualité pour vérifier que le produit correspond à une norme donnée. La consistance est évaluée comme la distance parcourue par le produit dans un temps donné, une fois l'écoulement permis par gravité. Plus la distance

parcourue est faible, plus l'échantillon est épais. Ce type de mesure ne permet pas de caractériser les propriétés rhéologiques du produit mais peut se révéler utile pour la comparaison de produits dont les propriétés seraient proches.

Rhéomètres rotationnels

Les propriétés rhéologiques des purées ou compotes de pommes sont souvent mesurées par des rhéomètres dans des conditions standardisées. Ce type de mesure permet d'accéder à la structure des échantillons aux grandes déformations (mesures des **propriétés d'écoulement** sous cisaillement) ou aux petites déformations (mesures des **propriétés viscoélastiques** sous oscillations de faible amplitude). Ce dernier type de mesure permet de caractériser la microstructure des produits. Il est cependant peu utilisé sur purées ou compotes de pomme ou, plus généralement, sur purée de fruits, en dehors des travaux de Taréa (2005). Ce type de mesure n'ayant pas été mis en place pour ce travail, il ne sera pas développé.

Les mesures des **propriétés d'écoulement** des aliments permettent d'appréhender le comportement des produits sous différentes contraintes de cisaillement, fortes (opérations de pompage) comme faibles (opérations de mélange) (Nindo et al., 2007). L'étude de ces propriétés fait intervenir différents **paramètres caractéristiques** (Tareá, 2005) :

- la **contrainte σ** (Pa) : force de cisaillement rapportée à l'unité de surface ;
- le **taux de cisaillement $\dot{\gamma}$** (1/s) : dérivée de la déformation par rapport au temps ;
- la **viscosité η** (Pa.s) : rapport de la contrainte sur la vitesse de cisaillement.

Les taux de cisaillement appliqués sur produits alimentaires lors de ces mesures vont généralement de 0,1 à 100 1/s. La viscosité mesurée sur ces gammes est la viscosité apparente du produit, notée η_{app} . Pour certains produits et à très basses vitesses de cisaillement, la viscosité peut rester constante avec le taux de cisaillement (comportement dit newtonien) : elle est alors notée η_0 . Les purées de pommes ne présentent pas ce type de comportement mais il est visible sur purées de tomates (Valencia et al., 2003). A taux de cisaillement très élevé, il est de même admis que la viscosité atteint une valeur constante notée η_{∞} .

Les propriétés d'écoulement des purées de fruits peuvent être mesurées avec différents types de **géométries** (Figure 20). La géométrie **cône/plan** n'est généralement pas utilisée sur purée de fruits mais le modèle **plans parallèles** a été adopté sur des pulpes de mangue ou d'ananas (Pelegrine et al., 2002a; Ahmed et al., 2005). Nindo et al. (2007) recommandent l'utilisation d'une géométrie à **cylindres coaxiaux** sur purée de myrtille pour éviter des phénomènes de

séparation de phase. Cette géométrie est la plus souvent adoptée pour les études sur purées de pommes (Rao *et al.*, 1986; Schijvens *et al.*, 1998; Tarea, 2005). Elle présente cependant différents inconvénients (Tarea, 2005) dont l'apparition de glissements à la paroi, la réorganisation des particules du produit ou encore la déstructuration du produit lors de sa mise en place. Enfin, différents auteurs privilégient l'utilisation d'une géométrie à **ailettes** pour les purées ou compotes de pommes (Qiu *et Rao*, 1988; Usiak *et al.*, 1995; Cantu-Lozano *et al.*, 2000). Cette géométrie ne déstructure pas le produit lors de sa mise en place.

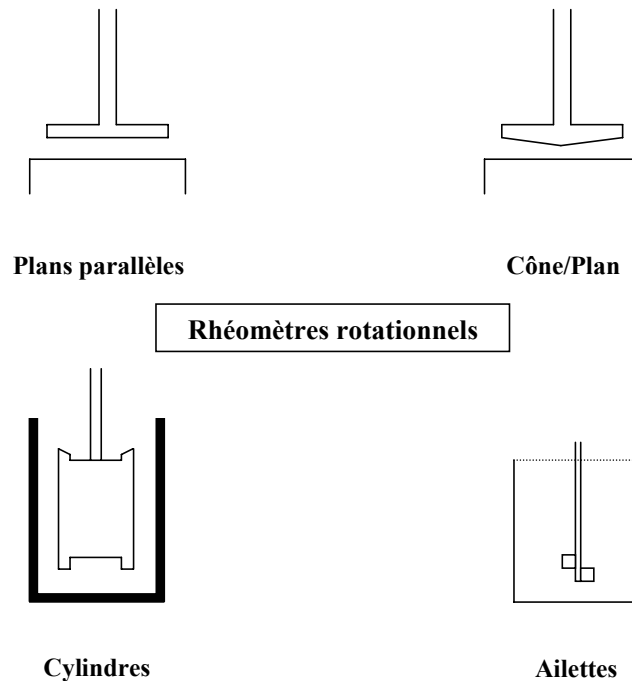


Figure 20 : géométries utilisées pour la mesure des propriétés rhéologiques des purées de fruits. (Lors de l'utilisation d'un rhéomètre rotationnel ; d'après Steffe (1992)).

En dehors du choix de la géométrie, le **choix de l'entrefer** est également important à cause de la présence de particules dans les purées de fruit. Il est généralement admis que l'entrefer doit faire 5 à 10 fois la taille maximale des particules, celles-ci pouvant atteindre plus d'1 mm dans le cas des purées de fruits (Tarea, 2005). Cependant, dans le cas d'une géométrie coaxiale (cylindres ou ailettes), l'utilisation d'un entrefer trop large peut accentuer le phénomène de migration de particules (Tarea, 2005) : il serait donc à réserver aux mesures à faibles déformations. Les géométries écrasant les particules (type cône/plan) ou les entrefers trop petits sont généralement inappropriés mais il n'existe pas encore de consensus sur le choix de la géométrie ou de l'entrefer pour mesurer les propriétés d'écoulement des purées de fruit. Dans le cas de la purée de pomme, les géométries à cylindres coaxiaux et à ailettes sont les plus utilisées, et les entrefers varient de 1,6 (Tarea, 2005) à 3 mm (Qiu *et Rao*, 1988).

Les mesures des propriétés d'écoulement permettent d'obtenir des courbes de contrainte mesurée (σ) en fonction du cisaillement appliqué ($\dot{\gamma}$). Différents **modèles mathématiques** peuvent être appliqués sur ces courbes (Tableau 5). Ces modèles sont valables entre les deux plateaux de viscosité newtonienne (η_0 et η_∞) et permettent de calculer quelques grandeurs caractéristiques du produit :

- l'**indice d'écoulement n** ;
- le **coefficient de consistance K** (Pa.sⁿ) ;
- le **seuil d'écoulement σ_0** (Pa).

Tableau 5 : modèles mathématiques appliqués pour décrire les propriétés d'écoulement des purées de fruit.

Modèle	Equation	Produit étudié
Ostwald Waele (Puissance)	$\sigma = K (\dot{\gamma})^n$	Compote de pomme (<i>Rao et al., 1986; Usiak et al., 1995; Tarea, 2005</i>)
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_{0HB} + K_{HB} (\dot{\gamma})^{n_{HB}}$	Pulpe de mangue, purée de papaye, compote de pomme (<i>Qiu et Rao, 1988; Ahmed et Ramaswamy, 2004; Ahmed et al., 2005</i>)
Casson	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{0c}} + K_c \sqrt{\dot{\gamma}}$	Pulpe de goyave, compote de pomme (<i>Cantu-Lozano et al., 2000; Harnanan et al., 2001</i>)
Carreau	$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1 + (\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c})^2]^s}$ $\dot{\gamma}_c$: taux de cisaillement en deçà duquel la viscosité est constante	Purée de tomate (<i>Valencia et al., 2003</i>)
Mizrahi-Berk	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{0MB}} + K_{MB} (\dot{\gamma})^{n_{MB}}$	Pulpe de mangue, ananas et goyave (<i>Pelegrine et al., 2002b; Cabral et al., 2007</i>)
Sisko	$\eta = \eta_\infty + K_s (\dot{\gamma})^{n-1}$	Purée de myrtille (<i>Nindo et al., 2007</i>)

L'indice d'écoulement n caractérise le comportement à l'écoulement du produit. Si $n < 1$, le fluide est dit rhéo-fluidifiant : sa viscosité diminue à cisaillement croissant. Si $n > 1$, le fluide est dit rhéo-épaississant, sa viscosité augmente à cisaillement croissant. Enfin $n = 1$ correspond aux fluides newtoniens. **Le seuil d'écoulement σ_0** est la contrainte minimum à appliquer pour que le produit s'écoule. Ce seuil se détermine par modèle mathématique ou par mesure instrumentale. Ces mesures peuvent se faire aux grandes déformations (méthode de Vane par exemple) ou aux petites déformations. Les valeurs de seuil obtenues dépendent donc des conditions et des méthodes appliquées.

Enfin, l'application d'un cycle de cisaillement croissant-décroissant renseigne sur la **thixotropie** du produit, soit sa déstructuration réversible au cours du temps sous l'application d'un cisaillement. Les courbes aller-retour forment alors une boucle d'hystérésis.

IV.2.2.ii) Mesure des caractéristiques de la pulpe

Détermination de la teneur en pulpe

Différentes méthodes permettent de déterminer la quantité de pulpe et/ou de particules des purées de fruit. La **quantité de pulpe** peut être estimée comme la quantité de matériel soluble, déterminée par mesure du degré Brix au réfractomètre (*Tsen et King, 2002; Ahmed et Ramaswamy, 2004; Cabral et al., 2007; Nindo et al., 2007*). La pulpe peut également être isolée du sérum et quantifiée par centrifugation de la purée et pesée du résidu. Cette méthode est souvent employée pour la compote de pomme (*Qiu et Rao, 1988; Schijvens et al., 1998; Cantu-Lozano et al., 2000; Tarea, 2005*). Les teneurs en pulpe obtenues sont cependant très dépendantes des conditions de centrifugation utilisées : de 30-45 % de pulpe à 3600 g (*Rao et al., 1986*) à 87-99 % à 360 g pour de la compote de pomme (*Qiu et Rao, 1988*). La **teneur en particules** se détermine par extractions successives dans l'eau du matériel insoluble (Water Insoluble Material ou **WIS**). Cette extraction peut se faire à chaud (*Sanchez et al., 2002; Valencia et al., 2002; Valencia et al., 2003*) ou à froid, pour éviter d'éventuelles solubilisations pectiques (*Schijvens et al., 1998*).

Détermination de la taille des particules

La méthode la plus courante pour déterminer la taille des particules sur purées de pommes est le tamisage humide, dont un premier protocole est décrit par Kimball et Kertesz (*1952*). Il consiste à faire circuler l'échantillon à travers une succession de tamis, du plus large au plus étroit, sous courant d'eau. Dans le protocole originel, chaque tamis est ensuite soigneusement nettoyé, la fraction récupérée dans une éprouvette graduée et le volume de particules mesuré après décantation. Dans la pratique, le tamisage permet aussi de récupérer des fractions de granulométrie donnée pour en mesurer les effets sur les propriétés rhéologiques (*Schijvens et al., 1998; Cantu-Lozano et al., 2000*). La répartition des tailles de particules se mesure cependant souvent aujourd'hui par granulométrie laser (*Cantu-Lozano et al., 2000; Cepeda et Gomez, 2002; Kalamaki et al., 2003; Tarea, 2005*). Selon *Schijvens et al. (1998)*, le tamisage humide sur purées de pommes donne toutefois des distributions équivalentes à la granulométrie laser, car ce type de produit contient des cellules intactes et peu déformables.

La forme des particules est également importante, des anisométries marquées pouvant augmenter la viscosité du produit (Cepeda et Gomez, 2002). Cette caractéristique n'a cependant pas été étudiée sur purées de pommes.

IV.2.2.iii) Mesure des caractéristiques du sérum

Le sérum des compotes de pomme est essentiellement constitué d'eau, de sucre et de pectines. Sa principale caractéristique est sa viscosité, déterminée après séparation de la pulpe par centrifugation. Elle se mesure par rhéomètre capillaire (Schijvens et al., 1998; Cantu-Lozano et al., 2000) ou avec une géométrie à cylindres concentriques (Rao et al., 1986; Tarea, 2005).

IV.2.2.iv) Bilan sur les propriétés rhéologiques des purées de pomme

Les grandeurs caractéristiques des purées et compotes de pomme et les comportements rhéologiques associés sont résumés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : caractéristiques rhéologiques des purées et compotes de pomme.

Paramètre mesuré	Gamme des valeurs	Comportement et structure du produit	Références
Indice d'écoulement n	0,13 à 0,39	Produits rhéofluidifiants	Rao et al. (1986)
Coefficient de consistance K	7 à 100 Pa.s ⁿ		Usiak et al. (1995) Taréa (2005)
Seuil d'écoulement σ_0	18 à 50 Pa (modèles mathématique) 18 à 137 Pa (méthode de Vane) 3 à 33 Pa .s (mesure du seuil en sortie de linéarité)	Produit à seuil d'écoulement	Qiu et Rao (1988) Usiak et al. (1995) Taréa (2005)
Thixotropie	Courbes superposables	Produits très peu thixotropes	Rao et al. (1986) Taréa (2005)
Teneur en pulpe	30 à 50 % (poids/poids)		Rao et al. (1986) Taréa (2005)
WIS	1-3 %		Schijvens et al. (1998) Taréa (2005)
Tailles de particules	Répartition bimodale autour de 2 pics : 1er pic entre 170 et 280 μm 2ème pic entre 0 à 1160 μm 2 pics peuvent être confondus	Présence de cellules individualisées (Pic principal autour de 200 μm) Présence d'amas de cellules (pic secondaire entre 1000 et 1200 μm)	Taréa (2005)
Indice d'écoulement n du sérum	0,50 à 0,86	Produit plus rhéofluidifiant que la compote dont il est issu	Rao et al. (1986) Taréa (2005)
Viscosité du sérum (rhéomètre capillaire)	4,3 à $10,9 \times 10^{-2}$ Pa.s (valeurs jusqu'à 100 fois inférieures à celles de la compote)	Comportement proche du newtonien	Schijvens et al. (1998)

Selon Schijvens *et al.* (1998), les propriétés rhéologiques des compotes sont très dépendantes des caractéristiques de leurs constituants (contenu en pulpe, taille des particules, interactions entre particules ou encore viscosité du sérum). La pulpe est toutefois le composant dont l'impact est le plus marqué, l'influence du sérum étant généralement mineure (Rao *et al.*, 1986; Schijvens *et al.*, 1998).

De façon générale, **l'augmentation de la teneur en pulpe** rend le produit moins rhéofluidifiant (Qiu *et Rao*, 1988; Schijvens *et al.*, 1998; Cantu-Lozano *et al.*, 2000; Tarea, 2005). **L'effet de la taille des particules** est en revanche moins clair. Ainsi Qiu *et Rao* (1988) observent une diminution du seuil d'écoulement avec la taille des particules mais selon Schijvens *et al.* (1998) et Cantu-Lozano *et al.* (2000) cette relation dépend de la taille de particule considérée. Dans l'étude de Schijvens (1998) les particules de diamètre inférieur à 0,355 mm provoquent une chute plus marquée du seuil d'écoulement et de la contrainte résiduelle que les particules de diamètre compris entre 0,625 et 0,355 mm. Cantu-Lozano *et al.* (2000) constatent par contre une augmentation du coefficient de consistance et des indice et seuil d'écoulement pour une diminution de la taille des particules de 1,21 à 0,74 mm. L'effet de la taille des particules semble donc dépendre des conditions expérimentales utilisées et des autres constituants de la purée comme le sérum.

La caractérisation instrumentale des compotes et l'influence de ses composants structuraux sur les propriétés rhéologiques ont donc fait l'objet de plusieurs travaux. En modulant les propriétés rhéologiques du produit, pulpe et sérum peuvent également influencer sa perception sensorielle.

IV.2.3. Caractérisation sensorielle des compotes

Peu d'auteurs se sont intéressés à la caractérisation sensorielle des compotes de pommes ou des purées de fruits de façon plus générale (Lanza *et Kramer*, 1967; McLellan *et al.*, 1984; Tarea, 2005; Tarea *et al.*, 2007). Selon Schijvens (1998) l'attribut majeur de la qualité d'une compote de pomme est sa consistance, en bouche et dans l'assiette. La caractérisation sensorielle des compotes est donc souvent une caractérisation de la texture.

La texture des purées de fruits se décrit par l'aspect, à la cuillère et en bouche. L'étude la plus complète à ce jour est celle de Tarea (2005). Elle décrit la texture de 49 purées et compotes de pommes et poire en utilisant la technique du profil flash (basée sur un choix libre de descripteurs). Cette technique est complétée par l'utilisation d'un profil conventionnel avec six descripteurs, présentés Tableau 7.

Tableau 7 : descripteurs utilisés pour le profil sensoriel conventionnel de 49 purées et compotes de pommes et poires (Tarea, 2005).

Descripteurs	Définition
Humidité	Evaluation visuelle du film de sérum sur les bords du produit
Granulosité visuelle	Evaluation de l'impression globale du nombre et de la taille des particules visibles
Consistance visuelle	Evaluation de la difficulté à faire tourner la cuillère dans le produit
Consistance en bouche	Evaluation entre la langue et le palais de la viscosité du produit
Granulosité en bouche	Evaluation de l'impression globale du nombre et de la taille des particules perçues entre la langue et le palais
Pierreux (sur poires)	Evaluation de la quantité de particules dures

D'après les résultats de cette étude, les paramètres instrumentaux relatifs à la granulométrie des compotes sont fortement corrélés à la *granulosité* visuelle et en bouche. De même, les paramètres liés aux composantes du produit (viscosité du sérum, quantité de pulpe) sont corrélés à la *viscosité*. En revanche, les paramètres rhéologiques des compotes (indice d'écoulement, coefficient de consistance...) sont peu corrélés aux descripteurs sensoriels mentionnés Tableau 7. Dans leur ensemble, ils expliqueraient ainsi uniquement la dimension sensorielle de *consistance*. Il paraît donc difficile de prédire la perception de la texture des compotes par les seules mesures rhéologiques. Des mesures structurales (granulométrie, teneur en pulpe) sont nécessaires pour compléter la prédiction de la texture.

Peu d'études décrivent ainsi les compotes et purées de pommes sous l'aspect sensoriel. Ces études concernent uniquement la texture du produit mais ne s'intéressent pas aux odeurs, arômes et saveurs caractéristiques. L'ensemble de ces propriétés sensorielles va par ailleurs dépendre des conditions appliquées au cours du procédé de fabrication du produit.

IV.2.4. Grandes étapes de fabrication et leur impact

IV.2.4.i) Présentation générale du procédé

Peu d'informations récentes sont disponibles sur le procédé de fabrication de la compote et celles-ci concernent uniquement le procédé appliqué aux Etats-Unis (Wiley et Binkley, 1989). Les grandes étapes du procédé sont cependant assez générales au produit même si les conditions appliquées et l'ordre des opérations peuvent différer (Figure 21).

IV.2.4.ii) Choix et préparation de la matière première

Le choix de la variété influence les caractéristiques finales du produit. La variété modulerait ainsi la teneur en pulpe et la taille de particules (Schijvens et al., 1998) et par conséquent les caractéristiques rhéologiques de la compote (Rao et al., 1986).

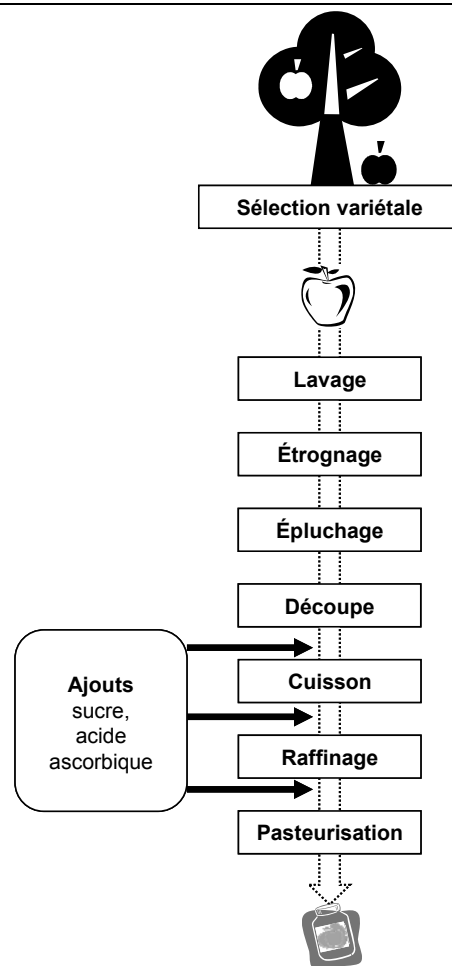


Figure 21 : grandes étapes de fabrication de la compote de pomme.

L'état de maturité du fruit peut par ailleurs modifier la taille des particules (Nogueira et al., 1985; Qiu et Rao, 1988; Mohr, 1989; Schijvens et al., 1998) et les paramètres rhéologiques du produit (Rao et al., 1986). L'effet de la maturité sur la taille des particules s'explique en partie par la dégradation des pectines au cours du stockage, entraînant une perte de cohésion des cellules entre elles et ainsi une diminution de la taille des amas de cellules (Schijvens et al., 1998). Cette dégradation peut aussi diminuer la viscosité du sérum en réduisant la masse moléculaire des pectines (Usiak et al., 1995). L'état de maturité peut enfin conditionner les pertes au raffinage (McLellan et Noguera, 1986) et moduler la qualité sensorielle du produit fini, mais uniquement dans le cas de pommes mûries sur l'arbre (Labelle et al., 1960).

Les fruits sont lavés et peuvent être épluchés et étrognés avant transformation. La peau et les constituants du trognon peuvent cependant également être retirés lors du raffinage.

IV.2.4.iii) Cuisson

Le rôle de la cuisson est de ramollir les tissus avant raffinage mais également d'inactiver certaines enzymes (PPO ou PME). La cuisson s'effectue traditionnellement sous vapeur à 110 °C, en 4 à 5 minutes (Wiley et Binkley, 1989) mais ces conditions peuvent varier.

Une **augmentation du temps de cuisson** (de 3,5 à 8 minutes sous vapeur) augmente la viscosité du sérum par solubilisation des pectines. Elle peut aussi accroître la teneur en pulpe (% WIS) : plus le produit cuit, plus il est facile de séparer la chair de la peau et du trognon et donc plus il est possible de récupérer de la pulpe (*Schijvens et al., 1998*). Cette augmentation de la teneur en pulpe peut elle-même augmenter la viscosité apparente et le seuil d'écoulement du produit. Le diamètre des particules dépend cependant de l'adhésion entre les cellules par les substances pectiques. Une cuisson trop poussée, en dégradant les pectines par hydrolyse à chaud, peut donc à terme diminuer la taille des particules.

L'augmentation de la teneur en pulpe et la diminution de la taille des particules après une cuisson poussée peuvent ainsi avoir des effets variables sur les propriétés rhéologiques.

Le **blanchiment avant cuisson** (augmentation de la température de 35 à 59 °C) augmente la consistance et le seuil d'écoulement des compotes (*Usiak et al., 1995*). A de telles températures la PME est activée. Par libération des fonctions esters sur l'acide galacturonique, elle va permettre la formation de ponts calcium entre les molécules pectiques. Un réseau dense peut ainsi se former et augmenter les propriétés visqueuses du produit fini.

IV.2.4.iv) Raffinage

Si les fruits n'ont pas été épluchés et étrognés, l'étape de raffinage permet de se débarrasser de la peau et des résidus de trognon et d'obtenir un produit plus lisse. Le tamis conditionnant la taille des particules du produit final, il est adapté aux caractéristiques souhaitées par le consommateur.

La taille des mailles du tamis conditionne les caractéristiques du produit fini. *Schijvens et al. (1998)* constatent une augmentation de la taille des particules pour une augmentation des tailles de tamis de 0,4 à 0,8 puis 1,2 mm. Le même constat est fait par *Nogueira et al. (1985)* avec des tailles de tamis de 1,6 à 2,4 puis 3,2 mm. Augmenter la taille des tamis peut également accroître la teneur en pulpe (*Schijvens et al., 1998*).

Modifier taille des particules et teneur en pulpe peut ainsi aboutir à des changements dans les propriétés rhéologiques du produit. Ceux-ci ne sont toutefois pas toujours observés. En effet, *Rao et al. (1986)* mesurent une diminution du coefficient de consistance des compotes en passant d'un tamis de 0,6 à 0,9 mm mais aucun effet n'est observé en passant à un tamis de 1,2 mm. Le coefficient d'écoulement de ces mêmes compotes diminue cependant avec la taille des tamis, pour les trois tamis testés. Des résultats similaires sont obtenus sur purées de tomate (*Sanchez et al., 2002; Valencia et al., 2002*).

La vitesse du tamisage peut également avoir une influence sur le produit fini. Selon Nogueira *et al.* (1985), elle dépend de la fermeté initiale du fruit : un fruit ferme est résistant à la dégradation, c'est donc son temps de résidence dans le tamis (plus court à vitesse élevée) qui conditionnera la taille des particules. Un fruit moins ferme aura une résistance inférieure à la force de dégradation du tamis : la taille des particules sera la même quelque soit la vitesse. Rao *et al.* (1986) n'observent toutefois pas d'effet de la vitesse du tamisage sur les coefficients de consistance et d'écoulement des compotes de pommes.

IV.2.4.v) Pasteurisation et conditionnement

Les compotes de pommes ne font pas toujours l'objet d'un circuit de pasteurisation individualisé. Si le produit est maintenu à chaud (autour de 90 °C) après cuisson, il peut être directement conditionné (la température est alors maintenue quelques minutes) (Wiley *et Binkley*, 1989). Ce chambrage et l'acidité du produit (pH 3,4-4,0) suffisent à assurer sa sécurité microbiologique.

IV.2.4.vi) Quel impact du procédé sur les composés d'intérêt nutritionnels ?

L'impact des paramètres du procédé sur le produit fini est essentiellement lié à une modification des constituants (pulpe et sérum) des compotes. Ces changements peuvent influencer les caractéristiques rhéologiques et sensorielles. Le procédé fait toutefois intervenir des traitements thermiques (cuisson et pasteurisation) mais aussi des changements tissulaires (retrait de l'épiderme au raffinage). Comme l'ont précisé les précédents chapitres sur les fibres alimentaires et les polyphénols, ces types de traitements peuvent limiter la présence de ces composés d'intérêt nutritionnel dans le produit.

Les fibres alimentaires, et surtout les pectines, sont sensibles à la dégradation thermique. Une solubilisation pectique après une cuisson trop poussée est d'ailleurs visible par la diminution des taille de particules et l'augmentation de la viscosité du sérum (Schijvens *et al.*, 1998). Cette solubilisation va modifier le ratio soluble/insoluble des fibres alimentaires. Marlett et Volendorf (1994) estiment la teneur en fibres des compotes à 1,4 g/100g de matière fraîche, contre 2,3 g/100g pour la pomme non pelée. La compote contient donc moins de fibres que la pomme. Selon ces auteurs, le ratio soluble/insoluble passe de 0,2 à 0,3 : la proportion en fibres solubles est plus élevée pour la compote.

Dans le cas des **polyphénols**, la concentration de ces composés dans l'épiderme laisse entrevoir des pertes au raffinage. Ces composés sont également sensibles au traitement thermique. Dragovic-Uzelac *et al.* (2005) se sont intéressés aux modifications du profil

phénolique entre pomme fraîche (variété Idared) et purée. Ils observent une diminution de 10 à 40 % de l'ensemble des composés dosés (acides hydroxycinnamiques, catéchines et dihydrochalcones). Oszmiański *et al.* (2008) ont également mesuré la teneur en polyphénols de purées de pomme Idared et Champion. Ces purées présentent un profil phénolique proche de celui habituellement observé pour le fruit entier, avec toutefois de fortes disparités selon l'origine variétale de la purée, notamment pour les procyanidines. Les auteurs ne font cependant pas de comparaison avec le fruit frais. Les teneurs en polyphénols des purées étant de l'ordre de celles trouvées dans le fruit (de 400 à 1200 mg/kg de matière fraîche), il est difficile de conclure sur leur éventuelle dégradation pour cette étude.

Une modification des teneurs en fibres alimentaires (essentiellement les pectines) et en polyphénols est donc envisageable au cours du procédé.

IV.2.5. Conclusion

La compote est un produit fabriqué industriellement et consommé depuis de nombreuses années mais n'a pas fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. A ce jour, ces travaux portent essentiellement sur les propriétés rhéologiques et les caractéristiques structurales du produit. Les compotes et purées sont décrites comme des produits semi-liquides comportant deux phases : la pulpe, constituée de particules gonflées d'eau, et le sérum. La teneur et la composition de la pulpe jouent un rôle important sur les propriétés rhéologiques du produit, l'effet du sérum étant plus réduit. Ces relations sont encore toutefois mal comprises. L'étude récente de Taréa (2005) est la première à s'intéresser plus spécifiquement à l'appréciation instrumentale mais également sensorielle de la texture des compotes.

Les paramètres appliqués au cours du procédé compote sont susceptibles de modifier la composition du sérum, sa quantité, la taille des particules et donc d'avoir un rôle sur les propriétés rhéologiques et sensorielles du produit. Par ailleurs, ce procédé mettant en jeu raffinage et traitements thermiques, les polysaccharides pariétaux constitutifs des fibres alimentaires et les composés phénoliques peuvent subir des dégradations.

IV.3. LA POMME QUATRIEME GAMME

IV.3.1. Définition

Les fruits et légumes peuvent être répartis en différentes gammes suivant le procédé appliqué. La première gamme désigne les fruits et légumes frais, la deuxième les fruits et légumes

appertisés et la troisième les fruits et légumes surgelés (Varoquaux et Mazollier, 2002). La quatrième gamme comprend les fruits et légumes fraîchement coupés ou ayant subi une transformation minimale. La première apparition de la quatrième gamme date de 1985, sous forme de salade verte en sachet. La production a ensuite été multipliée par cinq en cinq ans avant de connaître une stagnation au début des années 90 (Varoquaux et Mazollier, 2002). La gamme s'élargit alors aux fruits avec les salades et cocktails de fruits. Cependant, les fruits quatrième gamme, dépourvus d'épiderme protecteur et blessés par les découpes, sont fragiles et propices aux instabilités microbiologiques et à de multiples altérations. Cette fragilité a largement freiné leur développement. Des réglementations apparaissent dès 1988 puis sont modifiées en 1993 et 1996 pour améliorer l'hygiène et la sécurité alimentaire de ce type de produit (Varoquaux, 2002a; Varoquaux et Mazollier, 2002). Toutefois, à ce jour, les salades en sachet restent le principal produit quatrième gamme vendu et contribuent à 85 % de la production en France (Varoquaux et Mazollier, 2002).

A l'heure actuelle, les produits prêts à l'emploi possèdent toutefois un potentiel de commercialisation important. Ce potentiel résulte de différents facteurs parmi lesquels l'augmentation de la restauration hors domicile, la diminution du temps réservé à la préparation des repas ou encore la prise de conscience de l'intérêt de manger des fruits et légumes frais (Varoquaux, 2002a). Malgré un développement resté limité, les fruits, et essentiellement la pomme quatrième gamme, sont donc toujours le sujet de nombreuses études de faisabilité. Ces travaux visent à réduire le principal défaut du fruit quatrième gamme, à savoir sa fragilité et donc son instabilité par rapport au fruit frais.

IV.3.2. Altérations caractéristiques des fruits quatrième gamme

IV.3.2.i) Un produit fragile

Le fruit quatrième gamme est un produit vivant et doit le rester jusqu'à sa consommation. Il se démarque toutefois du fruit frais par un stress subi lors de la découpe. Comme l'a précisé le premier chapitre de cette étude bibliographique (§ I.4), un stress appliqué au fruit va stimuler la synthèse d'éthylène et accélérer sa sénescence : le fruit quatrième gamme est donc fragile. Il peut subir différents types d'altérations, physiologiques, biochimiques et microbiologiques.

IV.3.2.ii) Altérations physiologiques

Le fruit quatrième gamme est vivant et donc respire. L'intensité respiratoire correspond à la quantité d'O₂ consommé ou à la quantité de CO₂ produit. Elle peut se traduire en terme de

quotient respiratoire (**QR**), rapport entre la production de CO₂ et la consommation en O₂ du fruit (mmol/h.kg).

Le stress provoqué par la découpe est à l'origine d'une **respiration de stress**. En effet, les lésions cellulaires provoquées vont permettre l'activation de diverses voies métaboliques impliquées dans la restauration de l'intégrité membranaire. Ces mécanismes provoquent eux-mêmes une augmentation de l'intensité respiratoire et donc du catabolisme. L'augmentation de la respiration après découpe touche presque tous les végétaux (*Varoquaux et Wiley, 1994*).

Si l'atmosphère de conservation est trop appauvrie en oxygène, le catabolisme va devenir **fermentaire** (moins consommateur d'énergie) et entraîner la production de métabolites à goût ou odeur désagréable (dont l'éthanol) et ainsi une dégradation de la qualité organoleptique. Un QR supérieur à 6 traduit une entrée en fermentation (*Varoquaux et Wiley, 1994*).

Comme mentionné précédemment, un fruit blessé peut également voir sa **production d'éthylène** augmenter. Ce phénomène entraîne l'accélération de la maturation du fruit puis de sa sénescence. La production d'éthylène dépend de l'état de maturité et du type de fruit. Les pommes immatures produisent moins d'éthylène et se conserveraient donc mieux.

IV.3.2.iii) Altérations biochimiques

Le **brunissement** est une des principales altérations des produits quatrième gamme. Il résulte de l'oxydation catalysée par la PPO des composés phénoliques en quinones, dont la polymérisation forme des pigments bruns (§ III.2.1.ii). La décompartmentation cellulaire à la découpe met en présence substrats et enzymes auparavant isolés. En présence d'O₂ la réaction de brunissement peut alors avoir lieu (§ III.3.3.i).

Lors de la maturation et la sénescence des fruits, la dégradation des substances pectiques diminue l'adhésion des cellules entre elles et la rigidité de la paroi, entraînant une **perte de fermeté générale** (§ I.4). Ce phénomène ferait intervenir les enzymes pectinolytiques (polygalacturonase et PME). Ces enzymes sont également libérées à la découpe et peuvent alors participer à la dépolymérisation des pectines et ainsi à une perte de fermeté du produit. Le stress de la découpe peut également lui-même provoquer une perte de fermeté. Ce phénomène est visible sur le kiwi, dont la fermeté des tranches peut diminuer de 40 % 5 heures après la découpe (*Varoquaux, 2002a*). Les mécanismes impliqués sont toutefois mal connus.

Enfin, les arômes des fruits découpés peuvent s'altérer au cours de la conservation. Cette dégradation est le plus souvent la conséquence de **départ en fermentation**, d'origine microbiologique ou physiologique.

Dans ce dernier cas, l'accumulation d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'acétaldéhyde va diminuer la qualité organoleptique (Varoquaux et Wiley, 1994).

IV.3.2.iv) Altérations microbiologiques et risques hygiéniques

La surface des fruits est naturellement chargée en levures, moisissures et bactéries mais l'épiderme contribue au maintien de la stérilité des tissus internes (Varoquaux et Wiley, 1994). La découpe peut cependant amener ces microorganismes à la surface des chairs.

Il existe de nombreux pathogènes susceptibles de contaminer les fruits et légumes quatrième gamme. Toutefois, l'abondante microflore saprophyte présente sur ces végétaux va éliminer les microorganismes peu compétitifs et altérer rapidement la qualité du produit avant le développement de germes dangereux (Carlin et al., 1990). Les risques d'intoxication concernent donc surtout les microorganismes pouvant se développer à 4 °C et adaptés à cet environnement épiphyte. Pour ces deux raisons, le principal risque potentiel vient de *Listeria monocytogenes*. Le pH naturellement acide de certains fruits comme la pomme limite également la prolifération des flores microbiologiques mais certaines bactéries pathogènes survivent à ces pH, comme les salmonelles ou *Escherichia coli*. En outre, lors de la découpe, le lavage peut augmenter le pH du fruit en lessivant les acides (Varoquaux, 2002a; Soliva-Fortuny et Martin-Belloso, 2003). Enfin, les levures et moisissures naturellement présentes sont moins dangereuses pour l'homme mais peuvent altérer l'odeur et l'arôme des produits.

Les suivis microbiologiques sur pomme quatrième gamme portent généralement sur les pathogènes *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, et les levures et moisissures (Song et al., 1996; Lanciotti et al., 1999; Sapers et al., 1999; Sapers et al., 2000; Seymour et al., 2002). Le respect des bonnes pratiques hygiéniques, la désinfection et l'utilisation d'atmosphères modifiées limitent toutefois la prolifération de ces microorganismes.

Le fruit quatrième gamme est donc source de multiples altérations physiologiques, biochimiques et microbiologiques susceptibles de dégrader sa qualité alimentaire. Différentes méthodes permettent de mesurer l'intensité de ces altérations au cours de la conservation.

IV.3.3. Caractérisation instrumentale et sensorielle

IV.3.3.i) Suivi de la déviation métabolique

La plupart des études sur la pomme quatrième gamme suivent la respiration du produit par mesure de la teneur en O₂ et/ou en CO₂ de l'atmosphère de conservation. Ces gaz sont analysés en CPG (Gunes et al., 2001) ou détectés directement avec un analyseur O₂/CO₂

portatif (Rocculi et al., 2004). La déviation métabolique s'évalue également en dosant les métabolites produits, comme l'éthanol. Ce dernier peut être analysé dans l'atmosphère de conservation (Rojas-Grau et al., 2007) ou dans les tissus par CLHP (Bastien, 1992), CPG (Gil et al., 1998; Gunes et al., 2001) ou kit enzymatique (Nicoli et al., 1994).

IV.3.3.ii) Suivi du brunissement

Le brunissement est une des préoccupations majeures sur les pommes quatrième gamme car l'aspect du produit conditionne son achat. Cette réaction se mesure par disparition des substrats phénoliques, consommation d'O₂ ou encore apparition des produits issus de la réaction (Janovitz-Klapp, 1989).

L'apparition de la couleur brune est l'indice le plus souvent mesuré. Elle est suivie par colorimétrie L*, a*, b* ou L*, C*, h* (Rocha et al., 1998; 2005). Le système L*, a*, b* décrit la couleur dans un repère orthonormé à trois axes : la luminance L*, axe noir-blanc, a*, l'axe vert-rouge (axe des abscisses) et b*, l'axe bleu-jaune (axe des ordonnées) (Figure 22). Dans le référentiel L*, C*, h*, la couleur est exprimée en coordonnées polaires. La distance entre le point de couleur et l'origine du repère est la saturation ou chroma C* et l'angle défini entre l'axe des abscisses et la droite de saturation est l'angle de teinte h*.

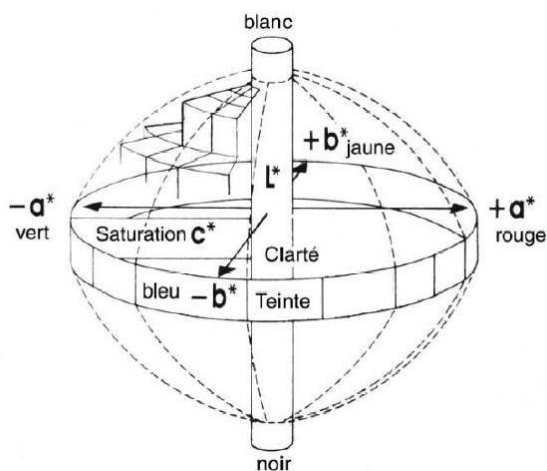


Figure 22 : espaces colorimétrique L*, a*, b* et L*, C*, h*.

Certains auteurs évaluent également le brunissement par spectrophotométrie (absorbance du jus à 420-440 nm) (Coseteng et Lee, 1987; Kucznski et Varoquaux, 1996).

Ces méthodes sont cependant critiquées car elles ne rendent pas compte du brunissement visible à l'œil, celui-ci n'étant en général pas homogène sur les tranches. Pour y remédier, Rocculi et al. (2004) proposent une mesure du brunissement par analyse d'image et calcul du pourcentage de brun sur la tranche. Cette méthode est plus représentative du brunissement observé à l'œil et discrimine les produits de façon identique à la colorimétrie.

IV.3.3.iii) Suivi des propriétés rhéologiques : la fermeté

La rhéologie traite des déformations des matériaux sous l'action de contraintes. La **contrainte** σ (en N/m^2) est le rapport entre la force appliquée et sa surface d'application. La pomme peut être considérée comme un solide visco-élastique : lorsque qu'une contrainte lui est appliquée, une partie de l'énergie fournie est dissipée (composante visqueuse) et une partie est restituée, permettant un retour partiel à l'état initial (composante élastique).

Les mesures instrumentales utilisées pour caractériser la texture peuvent être regroupées en mesures destructives et non-destructives. Dans le cas de la pomme quatrième gamme, la mesure la plus utilisée est une technique destructive : la **pénétrométrie** (Soliva-Fortuny et al., 2002; Rocculi et al., 2004; Alandes et al., 2006; Rojas-Grau et al., 2007). Elle consiste à enfoncer, à une profondeur donnée, un poinçon de forme et de taille déterminées. Lorsque cette mesure est automatisée la courbe force/déplacement obtenue peut être exploitée (Grotte et al., 2001). Un exemple sur fruit non épluché est donné Figure 23.

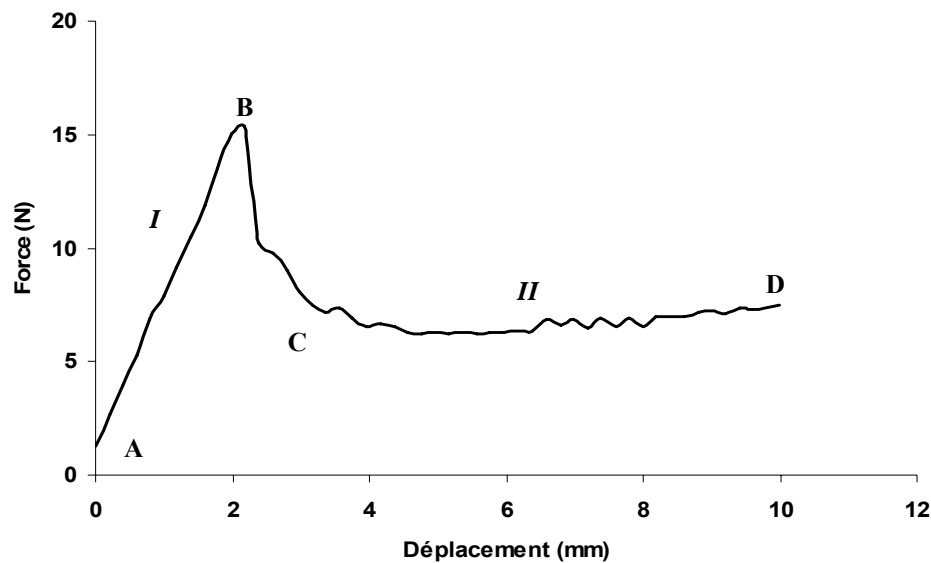


Figure 23 : courbe force/déplacement type obtenue par pénétrométrie sur fruit non épluché. D'après Mehinagic (2004).

La courbe comporte une phase de compression linéaire jusqu'à un maximum suivie d'une décroissance rapide (**I**), et une phase de croissance légère (**II**). La partie **AB** correspond à la limite d'élasticité de la chair dont l'affaissement entraîne la rupture de l'épiderme (**B**). Cette rupture précède une chute de la valeur de contrainte à une valeur proche de la contrainte de rupture de la partie interne du fruit (**C**). Les irrégularités entre **C** et **D** résultent de phénomènes de friction au contact de l'embout et à des variations locales de fermeté (Grotte et al., 2001). Les courbes obtenues sur fruits épluchés ne présentent pas de pic (**B**).

Cette courbe détermine différents paramètres pénétrométriques: **la force maximale appliquée** (en B), **le travail mis en jeu à ce stade** (aire sous la courbe AB), **le travail total mis en jeu** (aire sous toute la courbe) et **la force au déplacement maximal** (en D). Ces deux derniers paramètres sont exploitables sur fruits épluchés, la force au déplacement maximal étant le paramètre le plus utilisé comme mesure de fermeté des pommes quatrième gamme. Les valeurs de fermeté ainsi obtenues s'échelonnent de 6 à 10 N en début de conservation (Soliva-Fortuny et al., 2002; Soliva-Fortuny et al., 2003; Alandes et al., 2006; Rojas-Grau et al., 2007). Elles peuvent chuter de 50 % après 2 à 3 semaines de stockage, selon les conditions de conservation appliquées au produit (Alandes et al., 2006).

IV.3.3.iv) Caractérisation sensorielle

L'évaluation sensorielle

L'évaluation sensorielle est l'examen des propriétés organoleptiques d'un produit par les organes des sens (AFNOR, 1992). Il existe trois catégories d'épreuves d'évaluation sensorielle (Lawless et Heymann, 1998) :

- **les épreuves discriminatives** : elles visent à détecter la présence ou l'absence de différences sensorielles entre produits et ne requièrent pas un entraînement spécifique ;
- **les épreuves descriptives** : elles visent à décrire et quantifier les différences perçues entre plusieurs produits. Ces méthodes demandent des panélistes entraînés spécifiquement sur les produits et font intervenir la notion quantitative de termes descriptifs : les descripteurs. La méthode de référence est le profil conventionnel ;
- **les épreuves hédoniques** : elles mesurent le plaisir ou l'aversion suscitée par un produit lors de sa consommation et sont utilisées sur des panels de consommateurs.

Dans le cadre du profil conventionnel, les panélistes vont évaluer l'ensemble de ces propriétés organoleptiques par des descripteurs générés sur les produits à étudier et issus d'un consensus. Pour un produit donné, ils permettent de caractériser (AFNOR, 1992) :

- **l'aspect** : ensemble des propriétés visuelles ;
- **la saveur** : sensation perçue par l'organe gustatif lorsqu'il est stimulé par certaines substances solubles. Il existe cinq saveurs (sucré, salé, acide, amer, umami) ;
- **l'odeur** : propriété organoleptique perceptible par l'organe olfactif en « flairant » certaines substances volatiles ;

- **l'arôme** : propriété organoleptique perceptible par l'organe olfactif par voie rétro-nasale lors de la dégustation ;
- **la texture** : ensemble des propriétés mécaniques, géométriques et de surface du produit, perceptibles par les mécanorécepteurs, les récepteurs tactiles et éventuellement les récepteurs visuels et auditifs.

La saveur d'un produit désigne par ailleurs l'ensemble des sensations olfactives, gustatives et trigéminales (caractère irritatif ou piquant) perçues au cours de la dégustation.

Application aux pommes quatrième gamme

La qualité sensorielle du produit conditionne son rachat mais peu d'études évaluent cet aspect de la quatrième gamme. Seuls Bett *et al.* (2001) ont réalisé un profil de saveur de tranches de Gala basé sur 16 descripteurs d'arôme et de saveur (évaluation après 0, 5, 9, 12 et 14 jours sous emballage à 4 °C). Ils ont observé une augmentation de la saveur perçue les premiers jours de stockage puis sa diminution. Les études d'acceptabilité sont plus généralement réalisées sur ce type de produit. Elles peuvent être faites à grande échelle, comme l'étude de Abbott *et al.* (2004). Ces auteurs montrent la préférence de consommateurs (120 à 400) pour les tranches de Fuji et Goldrush par rapport à la Golden et à la Granny Smith. Ces études sont cependant souvent réalisées de façon informelle par une dizaine de personnes, généralement membres de la structure où l'étude a lieu (Rocha *et Morais*, 2003; Bhagwat *et al.*, 2004). Ces tests visent à obtenir des informations sur l'acceptabilité du produit en terme de texture, couleur, saveur. Selon ces tests informels, la couleur est un paramètre critique d'acceptabilité des tranches et leur saveur diminue globalement au cours du stockage sous air (Rocha *et Morais*, 2003).

L'impact des différentes altérations susceptibles de toucher le fruit quatrième gamme au cours de la conservation peut donc être évalué par un ensemble de techniques instrumentales et par une mesure de l'acceptabilité sensorielle. Le soin apporté à chacune des étapes de préparation du produit peut toutefois conditionner l'intensité de ces dégradations.

IV.3.4. Etapes clés de la transformation pomme 4ème gamme

IV.3.4.i) Présentation générale du procédé

Malgré la simplicité de la transformation (parage et découpe), la fragilité du fruit quatrième gamme rend délicate la préparation du produit. Les différentes étapes impliquées vont donc

jouer un rôle clé dans la réussite du produit (Varoquaux, 2002b; 2002a; Soliva-Fortuny et Martin-Belloso, 2003). Elles sont résumées Figure 24.

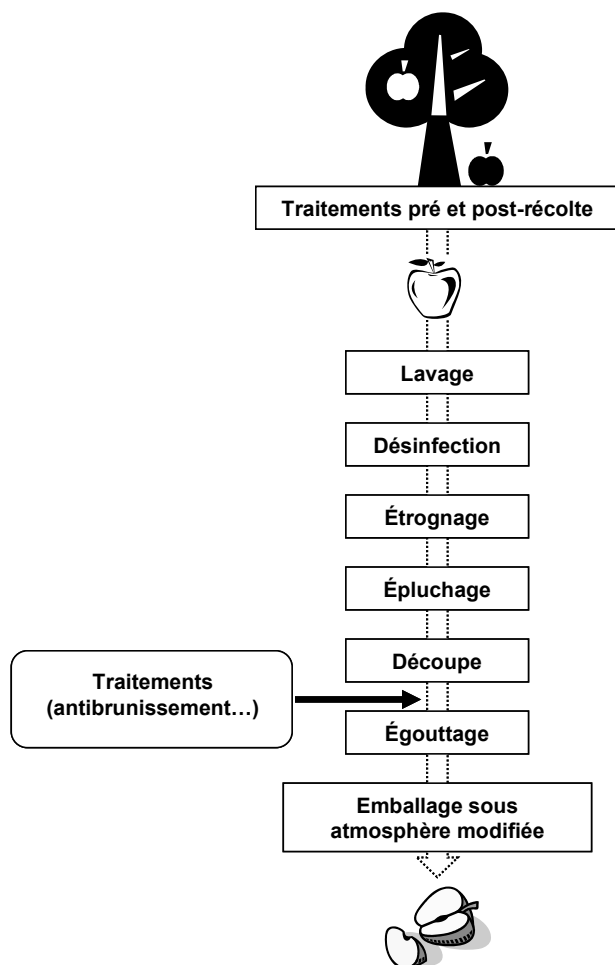


Figure 24 : grandes étapes de fabrication de la pomme quatrième gamme.

IV.3.4.ii) Les traitements pré et post récolte

L'aptitude des pommes à transformation quatrième gamme peut être modulée dès le verger. Ainsi, certains traitements pré-récolte peuvent limiter (traitement des pommiers à l'acide 2-chloroéthylphosphorique) ou augmenter (traitements au cuivre) le potentiel de brunissement des fruits (Varoquaux, 2002a). Après récolte, la diminution de la température et l'entreposage en chambre à atmosphère contrôlée sont des pratiques courantes pour mieux conserver les fruits (Varoquaux, 2002a).

Le choix variétal a également son importance. Si la Golden reste le fruit le plus largement étudié, d'autres variétés ont été testées en quatrième gamme, comme la Fuji (Gil et al., 1998; Rojas-Grau et al., 2007), la Pink Lady (Safner et al., 2005), la Jonagored (Rocha et al., 1998; Rocha et Morais, 2003; 2005) ou encore la Gala (Bett et al., 2001). Certaines études comparent les variétés entre elles, en prenant en compte différents attributs comme la couleur

(Luo et Barbosa-Canovas, 1997), en combinaison à la fermeté (Kim et al., 1993) et à des mesures d'acceptabilité sensorielle (Saftner et al., 2005). Le classement obtenu n'est généralement pas le même selon le critère considéré. Ainsi, dans l'étude de Kim et al., (1993) la variété New York 674 donne les meilleurs résultats de préservation de la couleur mais les moins bons pour la fermeté. La variété Liberty présente le comportement inverse. En considérant ensemble couleur et fermeté, ces auteurs préconisent les variétés Cortland ou encore Golden. Ces études ne prennent toutefois pas en compte la conservation sous atmosphère modifiée. Il existe des travaux combinant variété et atmosphère protectrice sur poire, pêche et nectarine (Gorny et al., 1998; Gorny et al., 2000) mais pas sur pomme.

En dehors de l'origine variétale, **l'état de maturité** du fruit peut influencer sur l'aptitude à la transformation quatrième gamme. Dans le cas de la pomme (variétés Fuji et Golden), les fruits peu mûrs se conservent mieux grâce à une respiration plus limitée, un meilleur maintien de la fermeté et une production d'éthanol moins élevée que les fruits mûrs (Soliva-Fortuny et al., 2002; Rojas-Grau et al., 2007). Des constatations similaires ont été faites sur poire et nectarine (Gorny et al., 1998; Gorny et al., 2000).

IV.3.4.iii) Lavage et désinfection des fruits entiers

La transformation quatrième gamme ne fait pas intervenir de traitements thermiques ou par le froid susceptibles de détruire la flore microbiologique. Les fruits sont donc d'abord nettoyés pour limiter la charge microbienne. La désinfection se fait souvent à l'eau chlorée mais elle peut laisser un goût désagréable et est soumise à des réglementations strictes (*Ministère Français de l'Agriculture et de la Pêche, 2001*). D'autres méthodes existent comme la décontamination à l'ozone (Varoquaux, 2002a), au peroxyde d'hydrogène (Sapers et al., 2000) ou aux ultrasons (Seymour et al., 2002). L'ozone est la solution la plus efficace mais son effet n'est pas rémanent et son utilisation nécessite des installations spécifiques. L'application des bonnes pratiques d'hygiène et le maintien de la chaîne du froid (entre 0 et 4 °C) sont par ailleurs indispensables pour limiter les contaminations microbiologiques au cours de la préparation des fruits (*Ministère Français de l'Agriculture et de la Pêche, 2001*).

IV.3.4.iv) Parage

Le trognon et les tissus adjacents de la pomme, riches en substrats phénoliques, sont les tissus les plus propices au brunissement et sont donc ôtés. La réponse du fruit au stress étant proportionnelle à la surface découpée (par unité de poids), sa découpe doit être nette (Varoquaux, 2002a). Selon Portela et Cantwell (2001), l'utilisation de lames mal affûtées

pour la préparation de melon quatrième gamme limite la durée de vie du produit. La découpe au jet d'eau est une solution avantageuse pour les fruits les plus fermes. Elle permet une découpe propre et un lessivage des tissus découpés.

IV.3.4.v) Traitement des fruits

Une fois découpés, les fruits sont sensibles à la dégradation et en premier lieu au brunissement. Un **bain antioxydant** suit donc généralement la découpe. Les sulfites sont longtemps restés les principaux antioxydants utilisés mais leur interdiction a conduit à la recherche d'autres additifs (*Ahvenainen, 1996; Soliva-Fortuny et Martin-Belloso, 2003*).

Les **inhibiteurs chimiques** du brunissement sont classés en trois catégories suivant leur mode d'action (*Janovitz-Klapp, 1989; Varoquaux, 2002a*) :

- les **inhibiteurs de type I**, interagissant avec le cuivre du site actif de la PPO ;
- les **inhibiteurs de type II**, interagissant avec le site de fixation des polyphénols ;
- les **inhibiteurs de type III**, réduisant les quinones ou formant des composés incolores.

Les halogénures appartiennent aux **inhibiteurs de type I**. Le plus couramment utilisé est l'anion chlorure, souvent ajouté sous forme de sel de chlorure de calcium (**CC**). Ce sel permet également de maintenir la fermeté après la découpe du fruit (*Buta et al., 1999*). Le calcium interagit en effet avec les pectines de la lamelle moyenne des parois cellulaires pour former un réseau de polymères. Ce réseau augmente la résistance mécanique des cellules et améliore ainsi la fermeté (*Alandes et al., 2006*).

Les **inhibiteurs de type II** sont des inhibiteurs compétitifs de la PPO. L'acide oxalique (*Son et al., 2001*) et le 4-hexylrésorcinol (*Monsalve-Gonzales et al., 1993; Monsalve-Gonzales et al., 1995; Luo et Barbosa-Canovas, 1997; Buta et al., 1999*) sont les principaux composés de cette famille appliqués à la pomme. Le 4-hexylrésorcinol est un composé non toxique autorisé en deçà de 100ppm. Il est surtout efficace en mélange, comme avec l'acide ascorbique.

Les différents modes d'action des **inhibiteurs de type III** sont résumés Figure 25. L'acide ascorbique (**AA**) agit dès les premières étapes du brunissement en réduisant les *o*-quinones avant leur cascade de polymérisation en pigments brun. Tant qu'il y a de l'acide ascorbique dans le milieu, les quinones peuvent être réduites. Cependant, dès la consommation totale de ces substrats et en présence d'O₂, l'oxydation peut reprendre. Les composés soufrés (sulfites ou thiols) peuvent agir directement sur l'enzyme, se combiner avec les quinones et former des produits incolores, réduire les quinones en phénols ou encore se combiner avec les substrats.

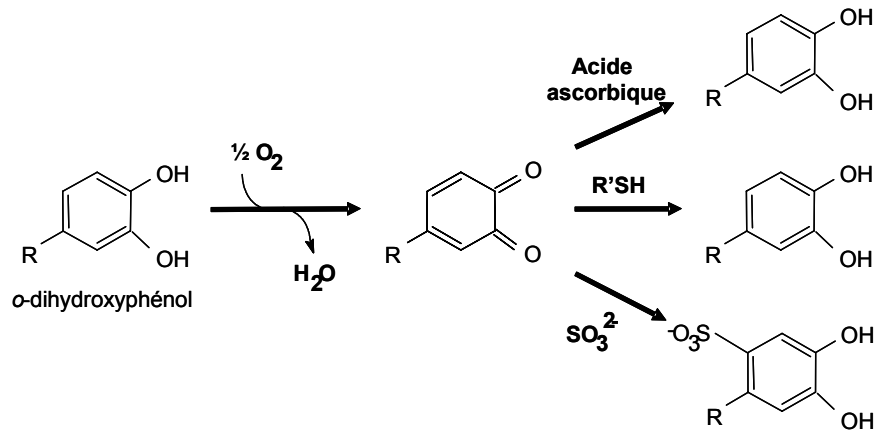


Figure 25 : action de l'acide ascorbique, des thiols et des sulfites ; d'après Varoquaux (2002a).

Enfin, il est possible **de modifier le pH** pour sortir de la gamme optimum de la PPO (pH 4-7) et ainsi limiter le brunissement. L'acide citrique (**AC**) est souvent utilisé pour diminuer le pH mais cette acidification peut nuire à la qualité sensorielle du produit (Varoquaux, 2002a).

Les inhibiteurs du brunissement sont généralement utilisés en **mélange**. Il existe des mélanges industriels prêts à l'emploi comme NatureSeal™ (Bhagwat et al., 2004). Ces solutions combinent inhibiteurs du brunissement et agents antibactériens. En laboratoire les mélanges les plus utilisés combinent acides ascorbique et citrique et chlorure de calcium (Pizzocaro et al., 1993; Rocha et al., 1998). Si différentes études attestent de l'effet de ces mélanges sur le brunissement des fruits, leur impact gustatif n'est en revanche pas mentionné.

La plupart des inhibiteurs chimiques sont efficaces mais leur utilisation est restreinte par leur mention obligatoire sur l'emballage. Seule ou en complément, l'utilisation d'atmosphères modifiées protectrices peut également permettre de maintenir couleur et fermeté du produit.

IV.3.4.vi) Emballage et conservation sous atmosphère modifiée

L'objectif du conditionnement sous atmosphère modifiée est d'allonger la durée de vie du produit en limitant sa respiration, donc sa dégradation, par modification de la composition de l'atmosphère. Il est ainsi possible d'augmenter le CO_2 et/ou de diminuer l' O_2 dans l'atmosphère d'emballage, d'ajouter des gaz ou des molécules volatiles fongicides tels l'hexanal ou l'hexenal, ou encore d'ajouter des agents de production ou de capture de ces gaz ou molécules (Corbo et al., 2000; Lanciotti et al., 2003). La plupart du temps les atmosphères modifiées sont combinées à un traitement antibrunissement. L'atmosphère de conservation obtenue à l'équilibre va dépendre de la perméance du film (perméabilité x épaisseur) et de l'atmosphère injectée lors de l'emballage. Le Tableau 8 synthétise quelques-unes des études réalisées sur pommes quatrième gamme sous atmosphère modifiée.

Tableau 8 : compilation bibliographique sur l'effet de la conservation des tranches de pomme 4ème gamme sous atmosphère modifiée.

Atmosphère testée	Perméance film et traitements	Principaux résultats
21/0,25/0 % O ₂ + N ₂ Air	Bocaux hermétiques 2 % AA 10 °C	Sous 0 % O ₂ : - pas de brunissement sous 15j - ↘ respiration et éthylène - ↗ métabolites fermentaires (<i>Gil et al., 1998</i>)
100 % N ₂ 2,5 % O ₂ + 7 % CO ₂ + 90,5 % N ₂	pO ₂ < 30 ou pO ₂ < 15 1 % AA + 0,5 % CC 4 °C	Sous 100 % N ₂ et perméabilité basse : - maintien couleur et fermeté jusqu'à 30 j. - ↘ contamination microbienne (<i>Soliva-Fortuny et al., 2001; 2003; 2004</i>)
100 % N ₂ 0/7,5/15 % CO ₂ + 1/10 % O ₂ + N ₂ 0/7,5/15 % CO ₂ + 0/0,5 % O ₂ + N ₂ 1 % O ₂ + 30 % CO ₂ + 69 % N ₂ 1 % O ₂ + 99 % N ₂ Air	Bocaux hermétiques 1 % AA + 0,5 % CC + 1 % CC 5 °C	↘ Respiration et éthylène si 30 % de CO ₂ ajoutés avec 0,5/1/10 % O ₂ ↘ Métabolites fermentaires (50 %) si 15 à 30 % CO ₂ (conditions anaérobiques) Effet limité CO ₂ sur inhibition brunissement (<i>Gunes et al., 2001</i>)
100 % N ₂ 20 % CO ₂ + 80 % N ₂ Air	pO ₂ < 8 4 °C et 20 °C	↘ Contamination microbienne avec 20 % CO ₂ Maintien fermeté à 4 °C (<i>Anese et al., 1997</i>)
100 % N ₂ Air	pO ₂ < 15 1 % AA + 0,5 % CC 4 °C	Maintien couleur mais ↘ fermeté sauf si pommes immatures (<i>Soliva-Fortuny et al., 2002</i>)
5 % O ₂ + 5 % CO ₂ + 90 % N ₂ 5 % O ₂ + 5 % CO ₂ + 90 % N ₂ O 5 % O ₂ + 5 % CO ₂ + 65 % N ₂ O + 25 % Ar Air	pO ₂ < 50-70 pCO ₂ < 15-25 0,5 % AA + 0,5 % CC + 0,5 % CC 4 °C	Effet bénéfique des atmosphères contenant un gaz noble sur brunissement et fermeté sur 10 j (<i>Rocculi et al., 2004</i>)
100 % gaz nobles (He, N ₂ O, Ar) 100 % N ₂	pO ₂ et pCO ₂ < 1 * 10 °C	Pas d'effet protecteur des gaz nobles contre effets de l'anoxie (<i>Ozdemir et al., 2004</i>)
70 % N ₂ + 30 % O ₂ Air	pO ₂ < 2 et pCO ₂ < 4 0,2 % AC + 1 % AA + Hexanal 4 et 15 °C	Stabilité couleur (paramètre h) 16 j même à 15 °C. (<i>Lanciotti et al., 1999</i>)
20 % CO ₂ + 80 % N ₂ Air	pO ₂ < 8 0,5 % L-cystéine ou 2,5 % EtOH 0 °C	Maintien couleur avant et après ouverture avec EtOH (<i>Nicoli et al., 1994</i>)
2,5 % O ₂ + 7 % CO ₂ + 90,5 % N ₂ Air	pO ₂ < 110 * 1 % N-acétylcystéine ou 1 % AA 4 °C	Inhibition production éthylène Maintien couleur avec N-acétylcystéine > 1 mois (<i>Rojas-Grau et al., 2007</i>)

p : perméance en cm³/m².24h.atm ; EtOH : éthanol ; AA : acide ascorbique ; AC : acide citrique ; CC : chlorure de calcium ; * : perméance convertie selon 1kg CO₂ = 1 L = 0,5 m³ et 1kg O₂ = 0,9 L = 0,7 m³.

La plupart de ces études témoignent de la sensibilité de la pomme au brunissement, même à très faibles pourcentages d'O₂ (Tableau 8). Les atmosphères injectées et les perméances utilisées les plus efficaces sont donc celles réduisant l'O₂ à de faibles quantités dans les emballages (Gil *et al.*, 1998; Lanciotti *et al.*, 1999). Les atmosphères à 100% d'azote (N₂) et à teneurs élevées en CO₂ donnent de bons résultats (Soliva-Fortuny *et al.*, 2001; 2003; 2004). A fortes teneurs, le CO₂ posséderait d'ailleurs un effet bactériostatique et fongistatique (Varoquaux, 2002a). Il est plus difficile de conclure sur les gaz nobles, les études donnant des résultats contradictoires.

Si les atmosphères à faible teneur en O₂ sont les plus satisfaisantes en terme de maintien de la couleur, elles induisent également des départs en fermentation du produit. Gunes *et al.* (2001) et de Gil *et al.* (1998) détectent ainsi des métabolites fermentaires (éthanol et acétaldéhyde) en conditions anoxiques. Cependant, la présence de ces métabolites n'induit pas forcément le développement d'arrière-goûts et d'odeurs désagréables susceptibles de conditionner un rejet du produit. Ainsi Gil *et al.* (1998) ne détectent pas d'arrière-goût fermentaire après évaluation sensorielle informelle du produit. Ceci peut notamment s'expliquer parce que les teneurs élevées en sucres des tranches de pomme peuvent masquer ces arômes désagréables. Les composés fermentaires volatils peuvent également disparaître rapidement lors de l'exposition des tranches à l'air ambiant (à l'ouverture du sachet). Enfin, la concentration de ces métabolites peut être inférieure au seuil de détection humain (Gunes *et al.*, 2001).

Parmi les études présentées, seule celle de Gil *et al.* (1998) prend en compte l'acceptabilité sensorielle des tranches ainsi conservées. Des délais de conservation de plus d'un mois (Rojas-Grau *et al.*, 2007) ou l'utilisation d'additifs comme l'éthanol (Nicoli *et al.*, 1994) ou la N-acétylcystéine (Rojas-Grau *et al.*, 2007) pourraient cependant induire un rejet du produit par le consommateur. A ce titre, les bénéfices des conditions appliquées sont discutables.

IV.3.4.vii) Quel impact du procédé sur les composés d'intérêt nutritionnel ?

Le maintien de qualités physiques et sensorielles proches du fruit frais passe par une maîtrise des opérations de découpe, de traitement et de conditionnement du fruit quatrième gamme. Les nombreuses études sur la conservation de ce produit permettent de mettre en évidence des conditions optimales de préparation. En revanche, le maintien des qualités nutritionnelles des fruits quatrième gamme est moins étudié. La découpe du fruit peut toutefois s'accompagner de pertes en composé d'intérêt nutritionnel. Ainsi Gil *et al.* (2006) constatent une diminution des teneurs en caroténoïdes et/ou en vitamine C sur tranches d'ananas, de kiwi et de melon,

après 6 jours à 5 °C à l'air. Dans le cas de la pomme, les polyphénols peuvent être dégradés après découpe, lors du brunissement oxydatif. Selon Cocci *et al.* (2006), la teneur en polyphénols totaux diminue sur tranches de pomme laissées 8 jours à 4 °C mais reste stable si un traitement antioxydant est appliqué. Ces études s'intéressent toutefois à des tranches de fruits conservées à l'air et non conditionnées sous atmosphères modifiées, propres à la quatrième gamme. Le maintien des qualités physiques et de la durée de vie du produit sous ces atmosphères laisse néanmoins envisager un maintien également de leurs qualités nutritionnelles.

IV.3.5. Conclusion

La pomme quatrième gamme est perçue comme un produit simple et facile à commercialiser, mais c'est en réalité un produit fragile susceptible d'être dégradé au cours de sa conservation.

De nombreux auteurs se sont intéressés au contrôle de ces altérations. Les études sont cependant souvent focalisées sur le brunissement enzymatique et son inhibition. Les traitements antioxydants proposés sont parfois combinés à une conservation sous atmosphère modifiée. Cette association apparaît à l'heure actuelle comme la meilleure solution pour maintenir la couleur et la fermeté, parfois sur plusieurs semaines à 4 °C. Peu d'études évaluent cependant l'acceptabilité sensorielle des tranches ainsi conservées. Des dégustations même informelles sur ce type de produit pourraient pourtant facilement appuyer le choix de certains traitements de conservation. Une bonne conservation de la couleur et de la fermeté peut ainsi être mise en défaut par la détection d'arômes ou d'odeurs désagréables. A l'inverse, la détection instrumentale de métabolites fermentaires ne s'accompagne pas forcément d'une détection sensorielle de ces composés.

A ce jour il paraît encore difficile d'obtenir un produit commercialisable (maintien de la qualité alimentaire) ayant une date limite de consommation acceptable (durée limitée de l'effet du traitement appliqué). La pomme quatrième gamme est donc un produit très étudié sans pour autant qu'un consensus apparaisse sur le choix du traitement à appliquer pour une conservation optimale de ses qualités organoleptiques.

V. Conclusion de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a permis de présenter les deux familles de composés d'intérêt nutritionnel de la pomme retenus, à savoir les fibres alimentaires et les polyphénols. Ces deux termes regroupent des ensembles de composés, de nature chimique hétérogène, comme les fibres, ou homogène, comme les polyphénols. Les fibres alimentaires répondent à une définition commune de résistance à l'hydrolyse dans le tractus digestif humain. Les polyphénols sont quant à eux des composés caractérisés par la présence d'un cycle aromatique portant une à plusieurs substitutions par des groupes hydroxyles. Selon la nature chimique des composés impliqués, les fibres peuvent être classées en solubles et insolubles. Sa teneur en pectines, hétéropolysaccharides riches en acide galacturonique, fait de la pomme un aliment source de fibres solubles. Ce fruit peut également être caractérisé par sa richesse en acides hydroxycinnamiques et en flavonoïdes, composés phénoliques particulièrement abondants dans la peau.

De la nature des fibres et des polyphénols découlent leurs propriétés chimiques et physiques, elles-mêmes à la base d'effets physiologiques importants chez l'homme. Les remarquables capacités d'absorption d'eau des fibres insolubles et de gélification des fibres solubles leurs permettent de réguler les taux de cholestérol sérique et d'améliorer le transit intestinal. Ces propriétés peuvent ainsi aider à prévenir certaines maladies graves du côlon et certains cancers. Les propriétés chimiques liées à la structure des composés phénoliques en font d'intéressants agents antioxydants, susceptibles de réduire les dégradations cellulaires générées par les radicaux libres. Ils participent ainsi à la protection contre certaines maladies dégénératives et cardio-vasculaires. La pomme, riche en fibres et polyphénols, possède donc d'indéniables qualités nutritionnelles.

Cette étude bibliographique a également permis de faire l'état de l'art des connaissances sur les deux produits transformés à base de pomme étudiés : la compote et la pomme quatrième gamme. Ces produits sont composés essentiellement du fruit et de quelques additifs strictement définis (sucre, acide citrique et acide ascorbique, pour leur grande majorité). Ils sont donc intéressants en tant que source des composés nutritionnels naturellement présents dans la pomme. Les procédés impliqués pour leur fabrication incluent cependant des traitements susceptibles de dégrader fibres et composés phénoliques. Ainsi, l'oxydation des polyphénols peut survenir dès la découpe des pommes tandis que les traitements thermiques

vont essentiellement dégrader les pectines natives du fruit. Toutefois, très peu d'auteurs se sont intéressés à l'impact de ces opérations mises bout à bout, comme dans le cas d'un procédé de transformation agroalimentaire.

Les conditions appliquées lors de ces procédés vont également jouer sur les caractéristiques physiques et sensorielles des produits, et ainsi conditionner leur acceptabilité par les consommateurs. Pour la quatrième gamme, le choix de conservation sous atmosphère protectrice va jouer sur la texture, la couleur et ainsi l'acceptabilité du produit. En ce qui concerne la compote, choix variétal et raffinage déterminent les propriétés rhéologiques de la pulpe et du sérum composant ce produit. Ces éléments peuvent notamment moduler l'appréciation sensorielle de la texture.

La pomme est donc une source intéressante de fibres et polyphénols, tous deux reconnus pour leurs effets physiologiques bénéfiques mais ces composés peuvent être dégradés au cours des traitements intervenant lors de la fabrication de produits transformés à base de pommes. Ces traitements vont également conditionner les attributs sensoriels du produit. A ce titre, il est donc intéressant de mieux connaître l'effet de ces procédés, aussi bien au niveau des composés d'intérêt nutritionnel qu'au niveau des caractéristiques physiques et sensorielles des produits.

Démarche



Démarche

I. Démarche expérimentale

Ce chapitre a pour vocation de décrire la démarche expérimentale mise en œuvre dans le cadre de ce travail. Les principaux constats émergents de l'étude bibliographique sont d'abord rappelés avant une présentation de la démarche adoptée à partir de ces constats.

I.1. BILAN DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif principal de ce travail est suivre le devenir des polyphénols et des fibres de la pomme pendant sa transformation en pomme quatrième gamme et en compote, tout en analysant la qualité organoleptique des produits par des mesures physiques et sensorielles. Dans cette optique, l'étude bibliographique qui vient d'être présentée permet d'établir différents constats.

Tout d'abord, les composés d'intérêt nutritionnel choisis (fibres et polyphénols) sont sensibles aux traitements généralement présents dans les procédés industriels. Ainsi les polyphénols, impliqués dans le processus du brunissement oxydatif, peuvent être en partie dégradés à la découpe du fruit. Les fibres alimentaires peuvent quant à elles être dégradées par les traitements thermiques. Par ailleurs, l'hétérogénéité de la répartition tissulaire de ces deux familles de composés peut également conditionner leur perte à l'épluchage. Les procédés de transformation quatrième gamme et compote comportent tous les deux des étapes de transformation de ce type. **Ils sont donc susceptibles d'avoir un impact sur l'intérêt nutritionnel du fruit.** Cependant, si l'impact d'opérations unitaires comme la découpe ou la cuisson a déjà fait l'objet d'études spécifiques, peu de travaux ont été engagés sur l'étude de l'impact de ces opérations mises bout à bout, comme lors d'un procédé de transformation.

A ce titre, une approche de suivi des composés d'intérêt nutritionnel, étape de procédé par étape de procédé, est donc à la fois pertinente et originale.

Par ailleurs, l'intérêt physiologique des polyphénols et des fibres repose sur leurs propriétés physico-chimiques. **Pour suivre le devenir de ces composés, il est donc essentiel d'en évaluer la quantité mais également l'activité, à travers la mesure de leurs propriétés.**

L'étude bibliographique réalisée sur les produits transformés a en outre permis de préciser l'impact du procédé sur les composantes physiques et sensorielles caractéristiques des produits. Ainsi, le choix de l'atmosphère de conservation peut conditionner le maintien ou

non de la couleur et de la fermeté des tranches de pommes quatrième gamme. De même, les paramètres appliqués au raffinage vont jouer sur la taille des particules présentes dans la compote.

L'étude des caractéristiques physiques et sensorielles des produits transformés est donc indissociable de l'étude de leur qualité nutritionnelle.

Dans le cas de la compote, les caractéristiques rhéologiques et sensorielles du produit semblent propres au procédé appliqué. Pour pouvoir dégager les spécificités du produit de cette étude, il est donc intéressant de le comparer avec d'autres compotes du marché.

Le cas de la pomme quatrième gamme est différent dans la mesure où sa fabrication n'est pas encore au point. De nombreuses études se sont intéressées à sa faisabilité mais peu statuent sur les meilleures conditions de conservation, dans la mesure où certaines composantes du produit (comme leur acceptabilité sensorielle) ne sont pas prises en compte. De plus, ces études sont généralement menées en laboratoire, en conditions « modèle », donc selon des procédures peu représentatives de celles de l'industrie. Il est donc pertinent de mettre en place **une étude de faisabilité industrielle** de la pomme quatrième gamme, en adoptant les conditions optimales décrites par la littérature. **Dans ce cadre, la mesure des caractéristiques physiques et sensorielles du produit est indispensable pour évaluer sa durée de vie.**

Enfin, que ce soit pour la pomme quatrième gamme ou la compote, la matière première est un paramètre important conditionnant les caractéristiques du produit. Cet aspect doit donc être pris en compte lors de la préparation des produits transformés

I.2. PRESENTATION DE LA DEMARCHE ADOPTEE

La Figure 26 résume la démarche expérimentale adoptée à la suite de ces constats pour suivre le devenir des composés d'intérêt nutritionnel au cours de la transformation, tout en mesurant les caractéristiques physiques et sensorielles des produits transformés.

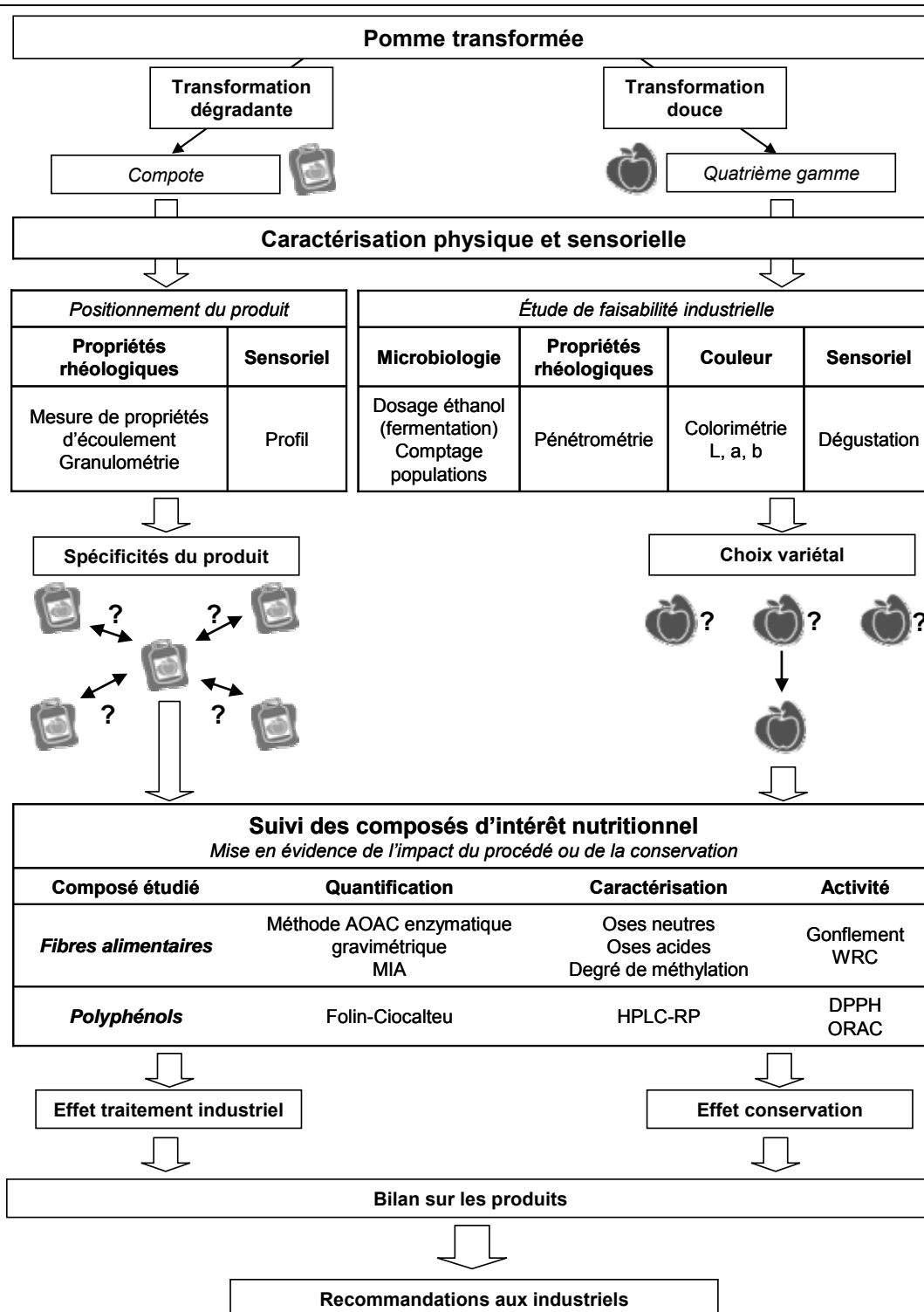


Figure 26 : schéma récapitulatif de la démarche adoptée.

I.2.1. Choix de la matière première

La mise en application de cette démarche est précédée d'un choix de la matière première.

- **Compote**

Dans le cas de la **compote**, la matière première peut influencer les propriétés rhéologiques et sensorielles. La fabrication de ce produit est réalisée ici chez un industriel et les prélèvements

ont lieu sur des lots destinés à la vente. Un choix de la matière n'est donc pas envisageable. **Pour prendre en compte l'effet du matériel végétal, cette fabrication est donc suivie sur deux lots de pommes différents et à deux moments de la journée de production.**

- **Pomme quatrième gamme**

Dans le cas de la **pomme quatrième gamme**, le choix variétal peut conditionner l'aptitude à la préservation de la couleur ou de la fermeté. **Pour mettre en place l'étude de faisabilité sur ce produit, trois variétés sont donc sélectionnées et comparées pour leur aptitude à cette transformation.**

Le descriptif des procédés industriels impliqués dans la préparation de ces produits est détaillé dans le chapitre suivant.

I.2.2. Caractérisation physique et sensorielle

Dans un premier temps, les caractéristiques physiques et sensorielles des produits sont mesurées. L'objectif de cette caractérisation diffère selon le produit considéré.

- **Compote**

La fabrication de la compote représente un modèle de transformation « dure », susceptible de dégrader la qualité nutritionnelle du fruit. Ce produit est fabriqué selon un procédé industriel existant et prélevé sur deux jours différents et à deux temps du jour de production. **L'objectif de sa caractérisation physique et sensorielle est de mettre en évidence ses spécificités.** Pour cela une comparaison est réalisée avec sept autres produits du commerce.

L'étude bibliographique a mis en évidence l'intérêt de mesurer les propriétés rhéologiques de ce type de produit. Leur caractérisation physique est donc basée sur une mesure de leurs propriétés d'écoulement. Les caractéristiques structurales de ces produits sont également importantes, la mesure des propriétés rhéologiques est donc doublée d'une mesure de la granulométrie. L'analyse sensorielle des compotes est encore peu exploitée, notamment en terme d'odeur et d'arôme. Une étude sensorielle basée sur des descripteurs d'aspect et de texture mais aussi d'odeur, d'arôme et de saveur complète ainsi cette caractérisation physique des compotes.

- **Pomme quatrième gamme**

Ce produit étant encore peu développé en France, une étude de faisabilité industrielle est mise en place à partir de trois variétés.

Cette approche a pour objectif sélectionner la variété présentant la meilleure conservation et donc la plus susceptible d'être consommée.

L'étude bibliographique a précisé les différents types d'altérations susceptibles de toucher la pomme quatrième gamme au cours de son stockage et les moyens de préservation existants. Les variétés sélectionnées sont donc conservées sous trois types d'atmosphères modifiées et suivies pour leur couleur (par colorimétrie L*, a*, b*) et leur fermeté (par pénétrométrie). L'entrée en fermentation des tranches est évaluée par mesure de l'éthanol tissulaire. L'altération microbiologique est également mesurée par comptage des populations les plus fréquemment trouvées et les plus préjudiciables à la qualité sensorielle et sanitaire du produit. Enfin, les tranches sont évaluées pour leur acceptabilité sensorielle, par des dégustations réalisées de manière informelle.

La première partie de la section Résultats et discussion est consacrée à cette caractérisation physique et sensorielle.

I.2.3. Suivi des composés d'intérêt nutritionnel

Dans un deuxième temps, les teneurs en polyphénols et en fibres alimentaires des produits transformés ainsi que leur activité sont mesurées.

- **Compote**

Dans le cas de la compote, **l'objectif de cette approche est de suivre le devenir de ces composés à chaque étape du procédé de transformation.** Ce bilan va permettre de vérifier si le procédé est de type dégradant et devrait mettre en avant les étapes les plus critiques.

- **Pomme quatrième gamme**

Dans le cas de la quatrième gamme, **l'objectif de cette approche est de suivre le devenir de ces composés au cours de la conservation sous atmosphère modifiée.** Cette étude va permettre de vérifier l'intérêt nutritionnel de ce procédé « doux ».

Les méthodes mises en place sont communes aux deux produits.

Les **fibres** sont dosées par la méthode enzymatique gravimétrique AOAC, méthode officielle, et par la méthode de préparation du MIA, simple et facile à mettre en œuvre. Les polysaccharides constitutifs des fibres sont caractérisés par dosage de leurs oses et mesure du degré de méthylation des pectines. L'activité des fibres est appréhendée par la mesure de leurs propriétés d'hydratation (gonflement et WRC).

Les **polyphénols** sont dosés dans leur ensemble par la méthode de Folin-Ciocalteu et caractérisés par CLHP. Leur activité antioxydante est mesurée selon les tests DPPH et ORAC.

Ce suivi des composés d'intérêt nutritionnel est présenté en deuxième partie de la section Résultats et discussion.

Le bilan de ces études devrait permettre de formuler des recommandations aux industriels de la pomme pour réduire l'impact des procédés sur la qualité nutritionnelle des produits transformés. Ce point sera abordé dans la conclusion générale de ce manuscrit.

II. Démarche industrielle

Ce chapitre décrit la préparation des produits transformés ayant servi de matériel à cette étude, en terme de choix de la matière première, des paramètres du procédé ou encore des prélèvements à effectuer.

II.1. COMPOTE DE POMMES

Les prélèvements de compote de pomme sont réalisés chez un industriel spécialisé dans différents produits à base de pomme, dont une compote, essentiellement vendue pour la restauration hors domicile. Ce produit est celui choisi pour l'étude. Les prélèvements sont réalisés en fonction des jours de production chez l'industriel. Dans la suite du manuscrit cette compote sera dénommée **compote C**.

II.1.1. Matière première

Les prélèvements au cours du procédé compote sont réalisés à deux dates différentes pour prendre en compte les variations de la matière première : une en début du stockage des pommes sous atmosphère contrôlée (20 décembre 2005) et une à la fin (17 février 2006). Les prélèvements du 20 décembre sont par la suite désignés comme le **lot A** et ceux du 17 février comme le **lot B**. Les fruits du lot B ont donc été stockés plus longtemps que ceux du lot A, ils peuvent ainsi être dans un état de maturité post-récolte plus avancé. Pour ces deux dates, la composition des lots utilisés est la même : 90 % de Golden et 10 % de pommes bicolores (plusieurs variétés possibles). La matière première est celle habituellement utilisée par l'industriel et n'a donc pas fait l'objet d'un choix préalable

II.1.2. Mise en œuvre de la fabrication industrielle

II.1.2.i) Déroulement du procédé

Le procédé de fabrication de la compote C est de type « hot break » : le premier traitement thermique est mis en place à des températures avoisinant les 80 °C. Cette température permet de ramollir les tissus mais également d'inactiver les enzymes pectinolytiques (au contraire du « cold break », réalisé autour de 60 °C).

La Figure 27 récapitule les grandes étapes du procédé de fabrication de la compote C. Les pommes sont d'abord triées en fonction de leur couleur : les fruits présentant des marques

brunes et/ou de gros défauts visuels sont retirés. Les pommes sont ensuite grossièrement coupées avec un lame puis les morceaux passent immédiatement en cuisson à 85 °C pendant 15 minutes en enceinte fermée (vis sans fin). Le produit obtenu après cuisson passe à travers un tamis (diamètre d'ouverture : 1,2 mm). Cette étape de raffinage permet de séparer la purée des rafles, résidus de peau, pépins et trognon. Un sirop de glucose-fructose (85 °Brix) est alors rajouté à la purée (15 % de sirop pour 85 % de purée) puis le produit est stocké dans un bac tampon à 85 °C. Ce bac régule les débits de production. Le produit y reste en moyenne 30 minutes avant pasteurisation à 90 °C pendant 2-3 minutes. Il est alors refroidi (40 °C) et conditionné.

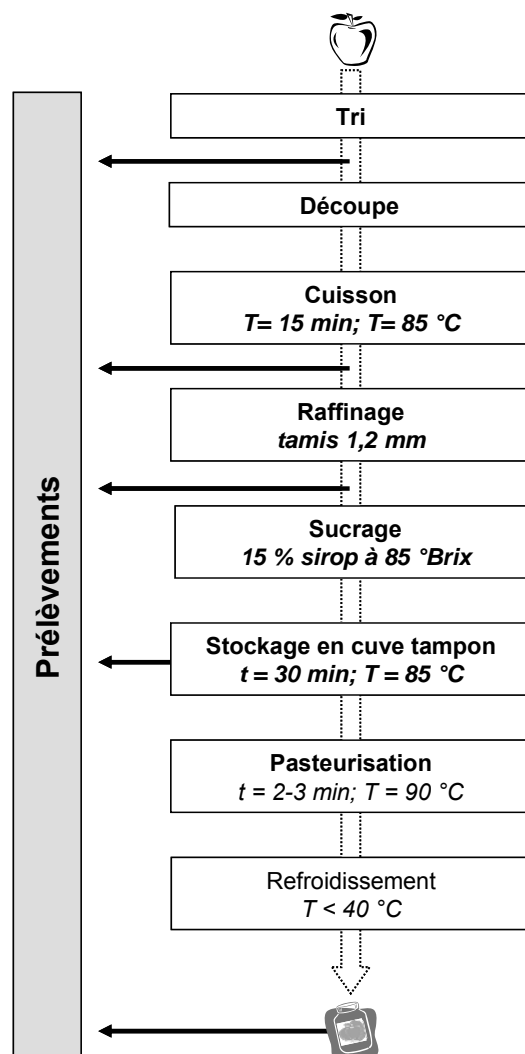


Figure 27 : schéma récapitulatif de la fabrication industrielle de compote.

II.1.3. Prélèvements

Des prélèvements sont effectués à cinq étapes du procédé de fabrication : **après tri, après cuisson, après raffinage, après suçrage (dans le bac tampon) et après pasteurisation (sur produit fini)** (Figure 27).

Pour la première étape (tri des pommes), 30 fruits sont prélevés, coupés en gros morceaux et congelés à -20 °C. Pour les autres étapes, environ un litre de produit est prélevé et congelé à -20 °C. Ces prélèvements sont doublés par jour de fabrication : **ils sont réalisés à deux horaires différents (notés H1 et H2 pour la suite).**

Un échantillonnage supplémentaire est effectué sur le produit fini pour la caractérisation instrumentale et sensorielle. Pour chaque jour et chaque horaire de prélèvement, environ 20 L de compote sont conditionnées directement en usine dans des poches aseptiques. Ces poches sont conservées à 4 °C jusqu'à utilisation. Les lots de compotes ainsi obtenus sont nommés LAH1 et LAH2 (lot A, horaires H1 et H2) et LBH1 et LBH2 (lot B, horaires H1 et H2)

II.2. POMME QUATRIEME GAMME

La fabrication des pommes quatrième gamme s'est déroulée en partenariat avec un industriel, à partir d'une ligne de fabrication de garnitures de pommes surgelées. Cette ligne a été spécialement adaptée pour la production de pomme quatrième gamme en conditions industrielles.

II.2.1. Matière première

Trois variétés de pommes sont étudiées pour la transformation quatrième gamme : **Braeburn, Gala et Jonagold**. Ces variétés sont sélectionnées suite à une étude réalisée au préalable sur huit variétés. Le choix s'est basé sur la susceptibilité des fruits coupés au brunissement et sur la conservation de leur fermeté au cours d'un stockage de 10 jours à 4 °C.

Les pommes sont achetées à maturité commerciale chez un grossiste local. Les fruits appartiennent à la catégorie II : ils sont réguliers en taille et en poids et ne présentent pas de défauts visuels majeurs. Les calibres choisis sont 80 mm pour la Gala et 85 mm pour la Braeburn et la Jonagold.

II.2.2. Mise en œuvre de la fabrication industrielle

II.2.2.i) Choix des traitements de conservation

Désinfection des fruits

Dans la mesure où aucun traitement thermique ne pourra réduire la flore microbienne naturellement présente sur les fruits, la désinfection des fruits avant transformation quatrième

gamme est indispensable. Elle se fait souvent par immersion dans un bain d'eau chlorée. La teneur maximale en chlore total autorisée pour la désinfection des végétaux est de 120 ppm, soit 96 ppm de chlore libre dosable (*Ministère Français de l'Agriculture et de la Pêche, 2001*). Cette désinfection est obligatoirement suivie par un rinçage à l'eau potable. Pour rester en deçà des normes maximales autorisées, le taux de **chlore libre** de la solution de désinfection est fixé à **80 ppm (soit 100 ppm de chlore total)**. Le bain de désinfection est préparé à partir d'une solution d'hypochlorite de soude de qualité alimentaire (Chaigneau, France) à 47 degrés chlorométriques, soit 150 g de chlore par litre.

La teneur en chlore libre est vérifiée grâce à un kit de dosage (Checkit®, dosage chlore total, Bioblock).

Bain antioxydant

Le traitement choisi s'appuie sur le traitement usuel de l'industriel, efficace sur pommes coupées, et les recommandations de la littérature. La solution retenue est composée à **1 % d'acide ascorbique (AA), 0,2 % d'acide citrique (AC) et 0,8 % de chlorure de calcium (CC) (p/v)**. Les réactifs utilisés sont de qualité alimentaire (Chaigneau, France). Le pH du bain est contrôlé après préparation.

Conservation sous atmosphère protectrice

La conservation sous de très faibles teneurs en O₂ résiduelles est privilégiée dans la mesure où les pommes sont sensibles au brunissement même à faible teneur en O₂. Par ailleurs, des tests préliminaires à différentes teneurs en O₂ (0, 4, 6, 8, 10 et 20 %) ont montré un brunissement rapide des tranches en présence d'O₂.

Trois atmosphères de conservation sont sélectionnées : une à **100 % azote (N₂)**, un mélange **80 % azote et 20 % CO₂ (N₂/CO₂)** et enfin l'**air (Air)**. Le conditionnement sous atmosphère protectrice est réalisé avec une operculeuse Multivac T200 (cloche à vide) munie d'un kit Vari200 (Multivac, France). Le niveau de vide choisi est de 1 kPa et celui de réinjection de 91 kPa. Ces paramètres permettent d'obtenir moins de 0,6 % d'O₂ résiduel.

La perméabilité du film d'opercule utilisé est **inférieure à 3 cm³/m².24h.atm** et son épaisseur est de **52 µm**.

II.2.2.ii) Déroulement du procédé

Un schéma récapitulatif du procédé de fabrication est présenté Figure 28. Les pommes sont d'abord pelées, érogées et coupées mécaniquement en deux par une épilucheuse automatique Atlas (Atlas Pacific, USA). Les demi fruits plongent ensuite directement dans un bain d'eau

potable contenant 80 ppm de chlore actif. La présence de pales rotatives dans le bac limite l'immersion des fruits dans l'eau chlorée à deux minutes. Le rinçage consécutif à cette désinfection est mis en place par une arrivée d'eau à la sortie du bac. Les fruits sont ensuite découpés latéralement en tranches d'un centimètre d'épaisseur sous un jet d'eau pressurisé. Le traitement antioxydant est appliqué après la découpe par la combinaison de trois jets d'eau, deux au-dessus et un en-dessous des tranches, permettant une immersion rapide des tranches dans la solution antioxydante. Enfin les tranches sont séchées par une arrivée d'air filtré.

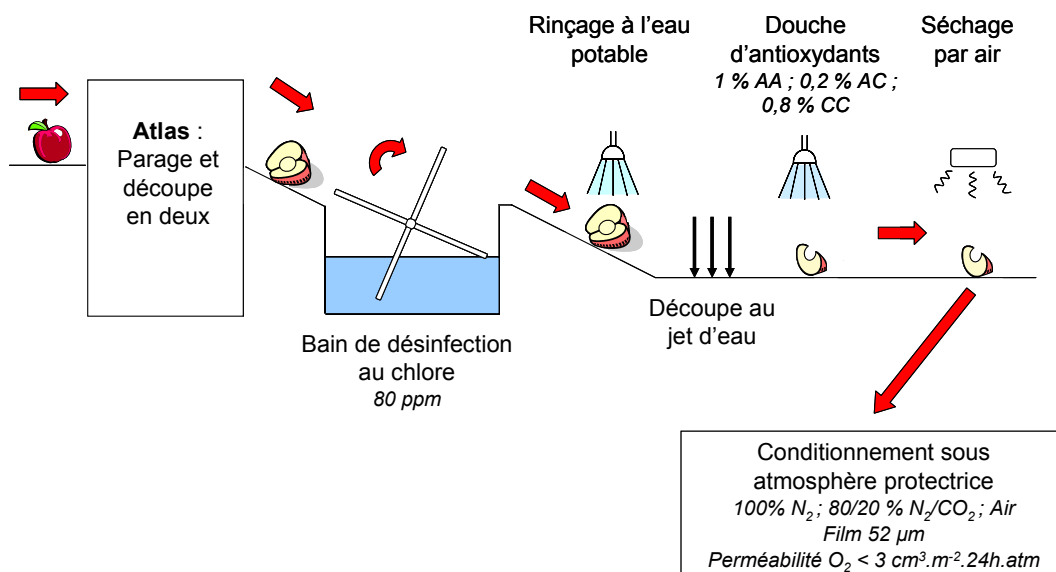
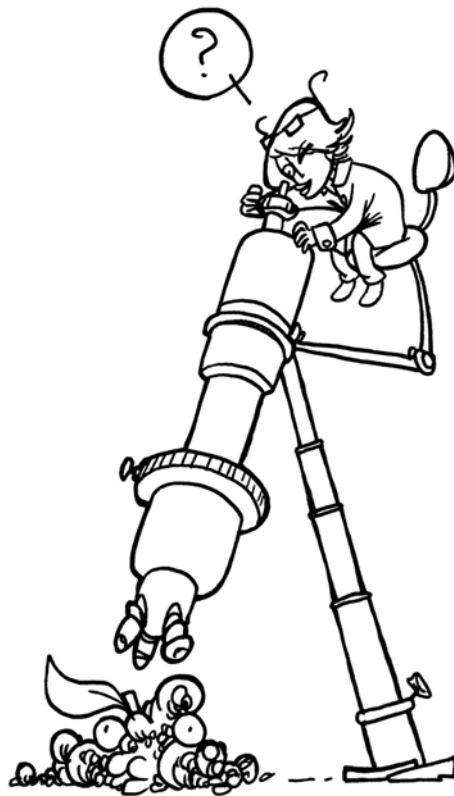


Figure 28 : schéma récapitulatif de la fabrication industrielle des pommes quatrième gamme.

Les tranches de pomme sont emballées dans des barquettes individuelles en polystyrène-polyéthylène (Form'plast, France). Chaque barquette contient un demi fruit, soit 6 à 8 tranches. Les barquettes sont conservées à 4 °C, après mise sous vide et réinjection de l'atmosphère de conservation souhaitée par l'operculeuse.

Un total de 150 barquettes sont ainsi préparées pour chaque atmosphère protectrice et sont conservées jusqu'à 12 jours à 4 °C. Des mesures ponctuelles d'O₂ résiduel sur les barquettes, réalisées avec un analyseur portatif, montrent que la teneur en O₂ est maintenue à 0 % sous N₂ et N₂/CO₂ et qu'elle varie entre 0,1 et 6,5 % sous Air après 12 jours de stockage.

Résultats & discussion



Première partie : caractérisation physique et sensorielle des produits transformés

Cette première partie de résultats est consacrée à la caractérisation physique et sensorielle des deux produits transformés étudiés : la compote de pomme et la pomme quatrième gamme. Elle s'articule autour de deux chapitres.

Le premier chapitre concerne l'étude des caractéristiques instrumentales et sensorielles des compotes C et de sept autres compotes du commerce. L'objectif de cette étude est d'abord précisé avant une description des méthodes utilisées. La présentation des résultats obtenus s'organise en une première partie sur la caractérisation sensorielle suivie de la caractérisation instrumentale. Une étude des corrélations entre les données sensorielles et instrumentales complète ensuite cette approche. Enfin, une dernière partie dresse un bilan sur les compotes C.

Le second chapitre présente les résultats de la caractérisation physique et sensorielle des pommes quatrième gamme préparées en conditions industrielles et conditionnées sous atmosphère protectrice. Dans le cas présent, cette caractérisation correspond à une étude de faisabilité industrielle. Le rappel des objectifs de cette étude et la présentation des méthodes employées précède une partie sur l'évolution des différents paramètres instrumentaux mesurés au cours de la conservation. La partie suivante détaille les résultats obtenus sur les altérations microbiologiques du produit avant une présentation sur l'acceptabilité sensorielle des tranches de pomme. Enfin, la dernière partie dresse un bilan sur les variétés et les atmosphères de conservation.

I. Evaluation sensorielle et instrumentale de différentes compotes de pomme

D'après les travaux présentés dans l'étude bibliographique, le procédé de fabrication de la compote de pomme met en jeu différentes étapes susceptibles d'influencer les caractéristiques sensorielles et physiques du produit. Ainsi, selon les paramètres du raffinage (taille et vitesse du tamis) ou encore le temps de cuisson, la quantité de pulpe ou la taille des particules du produit fini varie. Ces paramètres sont eux-mêmes susceptibles d'influencer la perception en bouche et à la cuillère. **A ce titre, il est important de connaître les caractéristiques sensorielles et physiques du produit fini, spécifiques du procédé appliqué.**

Le procédé industriel adopté dans le cas de cette étude est celui de fabrication de la compote C. **Pour dégager les spécificités physiques et sensorielles des compotes C, témoins de ce procédé, ces produits sont comparés à sept autres compotes de pomme représentatives des produits trouvés dans le commerce.**

La matière première est également une source de variabilité des propriétés rhéologiques de la compote. Son état de maturité, susceptible d'évoluer selon sa durée de stockage post-récolte, peut notamment conditionner la taille des particules du produit fini. **Dans le cadre de ce travail, quatre compotes C sont donc rassemblées.** Ces produits correspondent à deux jours de fabrication mettant en jeu deux lots de pomme différents, stockés plus ou moins longtemps sous AC : le lot A, transformé le 20 Décembre 2005 et le lot B, transformé le 17 Février 2006. Pour ces deux jours de fabrication, deux séries de prélèvements sont effectuées. Elles permettent de prendre en compte la variabilité de la matière première au sein d'un même lot mais également la variabilité du procédé.

Les différentes études sensorielles réalisées sur compotes de pomme ne se sont pas intéressées à la caractérisation de leurs odeurs et de leurs arômes. Il paraît donc pertinent de réaliser une caractérisation sensorielle complète de ces produits, rassemblant des descripteurs d'aspect, de texture mais aussi d'odeur et d'arôme. Au niveau physique, la taille et la répartition de ces particules sont des paramètres importants, très influencés par le procédé de transformation appliqué et susceptibles d'influencer eux-mêmes la perception en bouche. Cette étude prend donc en compte la granulométrie des compotes, mesurée par tamisage humide. Enfin, les propriétés d'écoulement sont souvent mesurées dans les études portant sur les compotes. Pour pouvoir faire des comparaisons avec la littérature, ces propriétés sont donc déterminées à

l'aide d'une géométrie à ailettes. Selon les travaux résumés dans l'étude bibliographique, cette géométrie est en effet adaptée au produit.

I.1. METHODES

I.1.1. Choix des échantillons

Les compotes de pomme C sont fabriquées industriellement selon le procédé décrit dans la section Démarche (§ II.1). Pour chaque jour de prélèvement (lot A et lot B), deux prélèvements à deux heures différentes (H1 et H2) sont réalisés. Les quatre compotes ainsi obtenues sont conditionnées en sacs hermétiques directement dans l'usine et stockées à 4 °C jusqu'à l'analyse (moins de 6 mois plus tard).

Afin de positionner les compotes C par rapport à celles du marché, sept autres compotes sont sélectionnées selon deux critères principaux :

- leur **dénomination en tant que compote de pomme** sur l'emballage ;
- leur importance et donc leur représentativité sur le marché des compotes, estimée par leur **facilité d'approvisionnement** dans les commerces.

Ces compotes sont conservées à 4 °C et ouvertes juste avant l'évaluation sensorielle. Le Tableau 9 récapitule les caractéristiques des produits utilisés. L'évaluation sensorielle et les mesures de granulométrie sont réalisées sur le produit frais. Les produits sont ensuite congelés à -20 °C pour les mesures rhéologiques ultérieures.

Tableau 9 : liste des compotes utilisées.

Compote	Désignation	Descriptif	Conditionnement
Compote C lot A, matin	LAH1		
Compote C lot A, après-midi	LAH2	Compote de pomme « 24 dessert »	Sac hermétique à bouchon d'environ 20 litres
Compote C lot B, matin	LBH1		
Compote C lot B, après-midi	LBH2		
Savoyard Gourmand	Savoyard	Compote de pomme, recette à l'ancienne	Pot en verre de 480 g
Monoprix vitamine C	MVitC	Compote de pomme à teneur garantie en vitamine C	Pot plastique de 100 g
Monoprix 1er prix	M	Compote de pomme	Conserve 850 g
Casino	Casino	Compote de pomme	Pot plastique de 100 g
Casino Bio	CasinoBio	Compote de pomme issue de l'agriculture biologique	Pot plastique de 100 g
Solaya	Solaya	Compote de pomme	Pot en verre de 740 g
Super U	SuperU	Compote de pomme à teneur garantie en vitamine C	Pot plastique de 100 g

I.1.2. Analyse sensorielle des compotes

I.1.2.i) Caractéristiques du jury

Le panel sensoriel a été constitué en 1999 et est entraîné à l'évaluation de la pomme fraîche. Il est composé d'environ 20 membres volontaires issus du personnel de l'Ecole Supérieure d'Agriculture. Selon leur date d'intégration au panel les membres ont un à six ans d'expérience derrière eux. Le panel se réunit une fois par semaine pendant une heure, de septembre à juin, sauf pendant les vacances scolaires. Les juges ne sont pas rémunérés mais les évaluations ont lieu pendant les horaires de travail et la motivation et la disponibilité des juges sont récompensées par des sorties au restaurant dans l'année.

Le panel est entraîné chaque début d'année, puis de façon moins systématique en cours d'année. L'entraînement repose sur une révision des descripteurs et de leur évaluation, ainsi que sur des tests de reconnaissance d'odeur, d'arôme et de saveur.

Quatorze juges (3 hommes et 11 femmes) du « panel pomme » ont participé à ce travail sur les compotes. Six heures d'entraînement spécifique sur les compotes ont complété l'entraînement initial des juges. Les attributs sensoriels d'aspect, de texture, d'odeur, d'arôme et de saveur sont générés sur les produits de l'étude et réduits par consensus. Un total de 41 descripteurs est ainsi obtenu. Ces descripteurs se décomposent en 6 descripteurs d'aspect, 12 d'odeur, 4 de texture, 4 de saveur et 15 d'arôme (voir descripteurs sélectionnés Tableau 12).

I.1.2.ii) Notation des produits

Les onze produits de l'étude sont évalués deux fois. Du fait du nombre important de descripteurs et de produits, deux séances d'évaluation (5 à 6 produits notés par session) sont nécessaires pour chaque répétition. Ces deux séances sont réalisées à un jour d'intervalle et les deux répétitions sont espacées d'une semaine. Les séances se déroulent dans une salle d'analyse sensorielle normalisée à température et éclairage contrôlés. Chaque cabine est équipée de matériel informatique et du système FIZZ (version 2.10 ; Biosystems, France).

Les compotes sont servies à température ambiante à chaque juge de façon monadique et selon un ordre basé sur un carré latin de Williams. Une pause de 120 secondes entre chaque échantillon est imposée grâce au logiciel. Pour se rincer la bouche, les juges ont à leur disposition un verre d'eau (Cristaline) et du pain. Pour chaque échantillon, les juges évaluent l'intensité perçue de chaque descripteur sur des échelles linéaires non structurées de « peu intense » à « très intense ». Une zone de commentaires est également à disposition des juges.

Les scores pour chaque descripteur sont enregistrés sous le logiciel FIZZ, convertis en notes de 0 à 10 et exportés sur une feuille de classeur Excel.

I.1.3. Mesures instrumentales

I.1.3.i) Granulométrie

La granulométrie est mesurée sur compotes fraîches par tamisage humide d'après la méthode de Kimball et Kertesz (1952), avec quelques modifications. Les mesures sont réalisées sur un tamiseur Retch (modèle A200 Basics), muni de 12 tamis d'ouverture 1000, 800, 630, 500, 400, 315, 250, 200, 160, 125, 100 et 80 μm . Ces tamis, préalablement pesés, sont disposés pour un écoulement du produit du tamis le plus large (1000 μm) au plus fin (80 μm). Le couvercle et le fond de l'appareillage sont adaptés pour la circulation d'eau. Environ 300 g de compote sont déposés sur le premier tamis et dilués avec de l'eau afin de couvrir la surface du premier tamis. Le tamisage est effectué sous circulation d'eau pendant 15 minutes puis sans eau afin d'égoutter les tamis pendant 5 autres minutes. Chaque tamis est ensuite soigneusement essuyé et pesé. La mesure est répétée trois fois par compote.

Le poids de compote résiduelle sur chaque tamis est calculé et ramené en pourcentage du poids initial déposé. Pour calculer le diamètre moyen des particules, le diamètre des particules restant sur un tamis est assimilé à la moyenne des diamètres des tamis supérieur et inférieur. Le diamètre particulaire moyen d_m est alors calculé selon la formule :

$$d_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i \times d_i)}{\sum_{i=1}^n m_i}}$$

Avec m_i : pourcentage massique de compote retenue sur le tamis i

d_i : diamètre moyen des particules sur le tamis i

n : nombre de tamis ($n=12$)

Cette mesure est réalisée sur six compotes : les compotes C, et deux autres compotes notées différemment par le panel en terme de granulosité (Savoyard et SuperU).

I.1.3.ii) Mesure des propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement sont mesurées sur toutes les compotes de l'étude, après congélation à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ puis décongélation une nuit à $4\text{ }^\circ\text{C}$. D'après les travaux de Taréa (2005), la congélation-décongélation ne modifie pas les propriétés rhéologiques des compotes. Ceci a également été vérifié sur une compote de l'étude.

Les mesures sont réalisées à température ambiante sur un rhéomètre Rheolab QC (Anton Paar) équipé d'une géométrie à ailettes (modèle ST22-6V-16, Anton Paar : 6 ailettes, hauteur 16 mm, diamètre 22 mm) et d'un cylindre concentrique (modèle C-CC27, Anton Paar : diamètre cylindre intérieur 27 mm). L'entrefer obtenu est de 2,5 mm. Un gradient de cisaillement de 1 à 500 1/s en 5 minutes (100 points de mesure) est d'abord appliqué sur le produit (courbe aller). Le produit est ensuite à nouveau cisailé en 5 minutes (100 points de mesure) à vitesse de cisaillement décroissante de 500 à 1 1/s (courbe retour). Cette mesure est répétée trois fois par compote.

Différents modèles mathématiques sont appliqués aux courbes obtenues : Ostwald Waele (Puissance), Herschel-Bulkey, Casson et Mizrahi-Berk. Ce sont les plus utilisés pour modéliser le comportement à l'écoulement des purées de fruits et ils ont pour la plupart déjà été appliqués sur la compote de pomme. Leur formule est rappelée Tableau 10.

Tableau 10 : modèles appliqués aux courbes d'écoulement.

Modèle	Equation	
Ostwald Waele (Puissance)	$\sigma = K (\dot{\gamma})^n$	
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_{0HB} + K_{HB} (\dot{\gamma})^{n_{HB}}$	$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (1/s)
Casson	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{0c}} + K_c \sqrt{\dot{\gamma}}$	σ : contrainte (Pa)
Mizrahi-Berk	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{0MB}} + K_{MB} (\dot{\gamma})^{n_{MB}}$	K : coefficient de consistance (Pas.s ⁿ)
		n : indice d'écoulement
		σ_0 : seuil d'écoulement (Pa)

Le degré d'ajustement des modèles aux données expérimentales est évalué par les coefficients de détermination (**R²**) et par le calcul de la déviation standard **SD** selon la formule :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\sigma_{mi} - \sigma_{ci})^2}{n-1}}$$

Avec σ_{mi} : contrainte mesurée au point i (et correspondant à un taux de cisaillement donné)

σ_{ci} : contrainte calculée au point i (et correspondant à un taux de cisaillement donné)

n : nombre de points de mesure (n=100)

I.1.4. Traitements statistiques

Les données instrumentales et sensorielles sont traitées par analyse de la variance (**ANOVA**) et les différents groupes statistiques sont différenciés par le test **LSD** de Fisher (Least Significant Difference). Ces traitements sont réalisés avec le programme Statgraphics Plus v.

5.1 (Sigma Plus, France). Le seuil de significativité alpha (α) est fixé à 0,05. Des analyses en composantes principales normées (ACP) sont également réalisées sous le logiciel Uniwin Plus v. 5.0 (Sigma Plus, France).

I.1.5. Bilan sur l'ensemble des mesures

L'ensemble des analyses réalisées sur compotes est résumé Tableau 11.

Tableau 11 : récapitulatif des mesures physiques et sensorielles réalisées sur compotes.

Compote	Lot	Heure de prélèvement	Etat du produit	Mesure effectuée
Compote C	A et B	H1 et H2	Frais	Analyse sensorielle : 2 mesures/juge Granulométrie : 3 mesures
Compote C	A et B	H1 et H2	Congelé puis décongelé	Rhéologie (courbes d'écoulement) : 3 mesures
7 compotes commerce	-	-	Frais	Analyse sensorielle : 2 mesures/juge
Savoyard SuperU	-	-	Frais	Granulométrie : 3 mesures
7 compotes commerce	-	-	Congelé puis décongelé	Rhéologie (courbes d'écoulement) : 3 mesures

I.2. RESULTATS ET DISCUSSION

I.2.1. Caractérisation sensorielle des compotes

I.2.1.i) Sélection des descripteurs pour l'analyse multidimensionnelle

La première étape de la caractérisation sensorielle des produits consiste à sélectionner les **descripteurs discriminants** au seuil alpha de 5 %. Pour cela, des ANOVA par descripteur sont réalisées sur l'ensemble des données (14 juges, 2 séances) selon le modèle :

$$\text{Descripteur} = \text{juge} + \text{répétition} + \text{produit} + \text{juge} \times \text{produit} + \text{juge} \times \text{répétition} + \text{répétition} \times \text{produit} + \varepsilon$$

Seuls les descripteurs permettant de discriminer les produits au seuil α de 5% sont conservés. Pour ces descripteurs, lorsque l'interaction juge x produit est supérieure à l'effet produit, l'accord entre les juges est vérifié par ACP non normée, avec les juges en variables (Pineau, 2006).

La **répétabilité du panel** est également vérifiée. Seuls deux descripteurs présentent une interaction produit x séance significative au seuil de 5 %, mais le classement des produits sur

les deux séances reste pratiquement inchangé. L'interaction est attribuable à un effet d'utilisation d'échelle. L'ensemble du panel s'est donc montré répétable dans l'évaluation des produits. Au final 26 descripteurs sont conservés. Le Tableau 12 présente leur définition.

Tableau 12 : liste des descripteurs conservés pour l'étude du profil sensoriel des compotes.

Caractérisation	Descripteur	Définition
Aspect <i>Evaluation avant mélange à la cuillère</i>	Quantité d'exsudat	Quantité de liquide libéré par la compote et s'écoulant en penchant le gobelet
	Brillance	Intensité lumineuse réfléchiée par la surface de la compote, observée en orientant le gobelet dans différentes directions
Aspect <i>Evaluation après mélange à la cuillère</i>	Epaisseur	Résistance de la compote à la déformation, observée en tournant trois fois la cuillère dans le gobelet
	Granulosité	Présence de grains ou d'amas observés en surface
	Collant	Adhérence de la compote au dos de la cuillère, observée en essayant de faire tomber la compote de la cuillère par quelques secousses
	Particules colorées	Présence de particules noires et/ou colorées
Odeur (O)	O_Pomme	Odeur de pomme fraîchement coupée
	O_Poire	Odeur de poire fraîchement coupée
	O_Confit	Odeur de pruneau ou de figue
Texture en bouche (TB)	TB_Epaisseur	Résistance de la compote à la déformation en bouche, évaluée en écrasant la compote entre la langue et le palais
	TB_Granulosité	Présence de grains ou d'amas en bouche, évaluée en écrasant la compote entre la langue et le palais suivi d'un balayage de la langue sur la muqueuse et les dents
	TB_Collant	Adhérence de la compote aux muqueuses, évaluée en décollant plusieurs fois la langue du palais
	TB_Onctuosité	Consistance légère et moelleuse qui donne l'impression d'un corps gras, évaluée en faisant circuler la compote dans la bouche
Saveur	Sucre	Intensité de la saveur sucrée
	Acide	Intensité de la saveur acide
	Amer	Intensité de la saveur amère
Arômes (A)	A_Fruité	Arôme fruité
	A_Pomme	Arôme de pomme fraîchement coupée
	A_Rhubarbe	Arôme de compote de rhubarbe
	A_Poire	Arôme de poire fraîchement coupée
	A-Fruits rouge	Arôme de fruits rouges
	A-Agrumes	Arôme de confiture d'agrumes
	A_Confit	Arôme de pruneaux ou de figue
	A_Vert	Arôme de poivron vert ou de concombre
	A_Moisi-terreux	Arôme moisi-terreux
A_Fermenté	Arôme de cidre	

I.2.1.ii) Profils sensoriels

Les profils sensoriels sont établis à partir des descripteurs sélectionnés par ANOVA (modèle décrit plus haut) et par des tests LSD lorsque des différences significatives sont observées.

Une ACP normée est réalisée sur les notes moyennes des produits pour les descripteurs conservés. Tous les descripteurs jouent ainsi le même rôle dans l'ACP. Elle permet de synthétiser les profils sous la forme d'une carte sensorielle. Les trois premières composantes de l'ACP représentent respectivement 50,4 %, 27,4 % et 9,3 % de l'information (87,1 % au total) et sont gardées pour l'analyse.

Une classification hiérarchique ascendante réalisée sur les données de l'ACP permet de distinguer trois groupes de compotes (Figure 29).

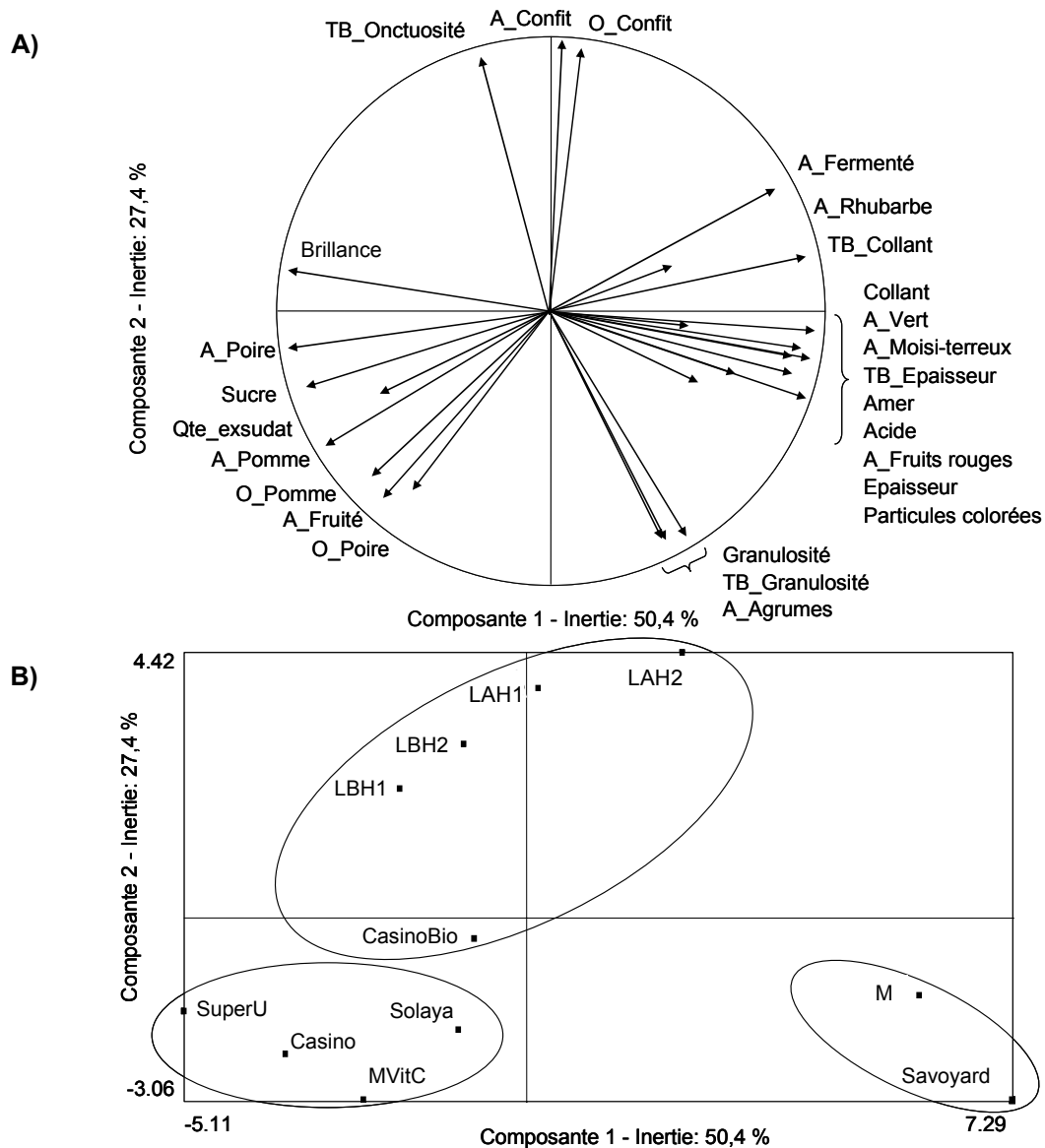


Figure 29 : représentation des deux premières dimensions de l'ACP sur l'espace des 11 compotes. A) cercle des corrélations des variables ; B) carte des produits.

Les compotes Savoyard et M constituent un **premier groupe**. Ces produits sont caractérisés par leur texture épaisse, granuleuse et collante, en bouche et à la cuillère, et par leur amertume. L'axe 3 de l'ACP (non représenté ici) permet de faire une distinction

supplémentaire entre ces produits : la compote M présente un *arôme rhubarbe* et des *particules colorées* à sa surface tandis que la compote Savoyard est différenciée par son *arôme fruits rouges*.

Les compotes SuperU, Casino, Solaya et MVitC forment un **second groupe**. Ces produits sont décrits comme *sucrés* et caractérisés par des *odeurs* et *arômes* de *pomme* et de *poire* ainsi que par un *arôme fruité*. Ils sont d'aspect *brillant* et leur *granulosité* est moins prononcée que celle des produits du premier groupe. Ces compotes sont également *peu épaisses*.

Enfin, les compotes C et la compote CasinoBio composent un **troisième groupe**. Ces produits sont caractérisés par leur texture *onctueuse* et *peu granuleuse*, et pour les compotes C du lot A, par une *odeur* et un *arôme confit* marqués. L'utilisation du terme onctueux pour décrire ces compotes peut paraître surprenante ici, dans la mesure où c'est un terme hédonique, plutôt utilisé pour caractériser les produits laitiers. Cependant, d'après l'étude de Tournier *et al.* (2007), ce terme, souvent relié à la perception des corps gras en bouche, intègre également la texture des produits. Il était donc intéressant de le conserver ici pour la caractérisation des compotes.

Deux dimensions sont nécessaires pour décrire les propriétés texturales. La première dimension semble plutôt marquer la viscosité (descripteurs *épaisseur* et *collant*, en bouche et à la cuillère). La seconde dimension reflète la *granulosité* (en bouche et à la cuillère) qu'elle oppose à l'*onctuosité en bouche*. Par ailleurs, les termes se rapportant à l'évaluation de la texture à la cuillère et en bouche ne sont pas différenciés : les informations de ces deux types de perception convergent. Taréa (2005) fait le même constat sur compotes de pomme.

Les compotes C sont donc principalement caractérisées par leur onctuosité en bouche et leur note confite. Ces attributs les distinguent des autres compotes étudiées. Un seul des sept autres produits (CasinoBio) s'en rapproche par la texture.

La caractérisation instrumentale des compotes va compléter ce bilan premier sensoriel.

I.2.2. Caractérisation instrumentale des compotes

I.2.2.i) Granulométrie

La caractérisation sensorielle des produits a permis de regrouper les compotes selon trois niveaux de perception de granulosité, en bouche et à la cuillère. L'objectif de cette étude étant de comparer les compotes C avec d'autres compotes du marché, la caractérisation instrumentale de la granulosité a porté sur des produits issus de chaque groupe : les compotes C (granulosité faible), la compote SuperU (granulosité moyenne) et la compote Savoyard

(granulosité élevée). Les mesures granulométriques permettent d'accéder à la répartition de la taille des particules des produits. La Figure 30 présente ainsi les pourcentages massiques cumulés moyens pour chaque produit en fonction du diamètre du tamis. Les compotes C présentant toutes un comportement similaire, une seule est représentée.

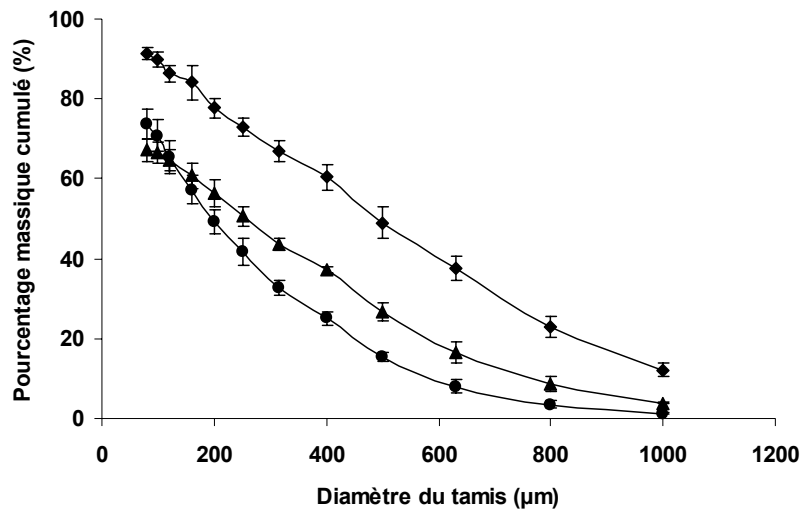


Figure 30 : pourcentages massiques cumulés moyens de différentes compotes sur les tamis (n=3).
(◆) : Savoyard ; (▲) : SuperU ; (●) : LBH1.

La compote Savoyard présente une répartition linéaire du pourcentage massique cumulé en fonction du tamis : c'est une compote hétérogène, pour laquelle toutes les tailles de particules étudiées sont également distribuées. La compote SuperU est également hétérogène mais possède plus de petites particules : 50 % de la compote passe au travers du tamis de diamètre 250 µm. Enfin les compotes C présentent une distribution massique concave des tailles de particules, dont 50 % ont un diamètre inférieur à 200 µm. La fraction des particules de chaque compote ayant un diamètre inférieur à 80 µm passe à travers le tamis le plus fin et est lessivé avec le courant d'eau. Le pourcentage massique cumulé n'atteint donc pas les 100 % pour les produits présentés ici.

Le diamètre moyen d_m est également comparé pour chaque produit. Une ANOVA à un facteur (produit) sur l'ensemble des mesures indique des différences significatives au seuil α de 5 % ($p < 0,0001$). Le test LSD distingue la compote Savoyard comme ayant le d_m le plus élevé (599 µm), suivie de la compote SuperU (513 µm) et de l'ensemble des compotes C (d_m de 354, 332, 344 et 355 µm pour les produits LAH1, LAH2, LBH1 et LBH2, respectivement).

La mesure instrumentale rejoint la perception du panel : les compotes perçues comme différentes pour leur granulosité en bouche et à la cuillère ont une répartition des tailles de particules et un diamètre particulaire moyen différent.

Les compotes C, perçues comme onctueuses en bouche et peu granuleuses, présentent une distribution massique concave des particules selon leur taille : elles ont beaucoup plus de petites particules que de grandes particules. Le diamètre particulaire moyen pour ces produits est de 346 μm .

I.2.2.ii) Propriétés d'écoulement

Sélection des modèles mathématiques

Avant de pouvoir comparer les produits entre eux suivant leurs propriétés d'écoulement, le modèle mathématique le mieux ajusté aux données est d'abord choisi. Les R^2 obtenus étant très proches d'un modèle à l'autre, une ANOVA à deux facteurs est appliquée sur l'ensemble des SD calculées ($SD = \text{produit} + \text{modèle mathématique} + \text{produit} \times \text{modèle mathématique} + \varepsilon$) et complétée avec un test LSD. D'après l'analyse, les modèles Herschel-Bulkey et Mizrahi-Berk donnent les déviations standard (SD) les plus faibles, quelque soit la compote étudiée (SD moyenne trois fois inférieure sur ces modèles que sur les autres). Ces deux modèles présentent par ailleurs des R^2 satisfaisants, généralement proches de 0,99. Le modèle Herschel-Bulkey a déjà été utilisé sur compote de pomme (*Qiu et Rao, 1988*) et donne des SD très légèrement inférieures à celui de Mizrahi-Berk, il est donc conservé pour le reste de l'étude.

La compote Savoyard a posé problème pour l'ajustement des données. Pour ce produit, les courbes d'écoulement aller obtenues sont plus irrégulières que pour les autres compotes, (Figure 31). L'écoulement semble notamment perturbé aux faibles taux de cisaillement. Cette caractéristique peut être liée à la granulosité du produit. La compote Savoyard possède en effet un plus fort pourcentage de grosses particules que les autres compotes (plus de 10 % en poids des particules ont un diamètre supérieur à 1 mm, voir Figure 30) et un diamètre particulaire moyen plus élevé (599 μm).

Pour ce produit, la taille de l'entrefer adopté pour les mesures (2,5 mm) n'a peut-être pas été suffisante. Les paramètres d'ajustement du modèle Herschel-Bulkey étant moins satisfaisants pour cette compote que pour les autres, ils sont présentés séparément Tableau 13.

Tableau 13 : paramètres d'ajustement obtenus pour le modèles Herschel-Bulkey.

Compotes (hors Savoyard)	Savoyard
$0,6 \leq SD \leq 5,9$	$5,0 \leq SD \leq 20,3$
$R^2 = 0,99$	$0,85 \leq R^2 \leq 0,99$

Comportement des compotes à l'écoulement

En dehors de la compote Savoyard, toutes les compotes étudiées présentent un comportement similaire à l'écoulement, dont un exemple est donné Figure 31A.

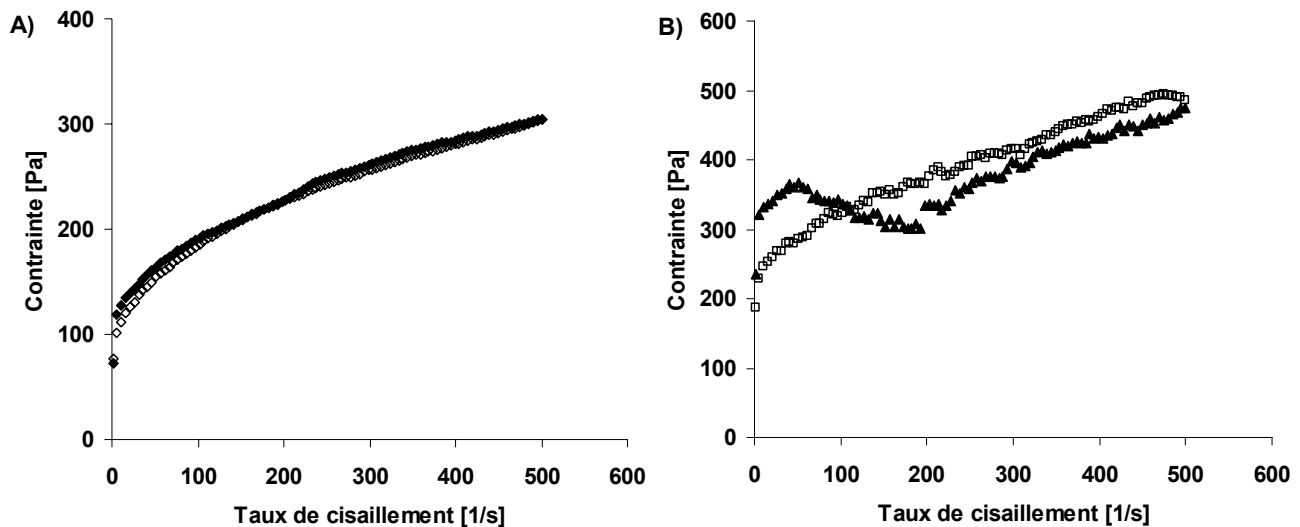


Figure 31 : exemples de courbes d'écoulement obtenues sur compote lors d'une mesure de thixotropie. A) LBH1 (◆) : aller ; (◇) : retour ; B) Savoyard (▲) : aller ; (△) : retour

Les produits étudiés présentent un comportement identique à celui mentionné dans la littérature : ils sont rhéo-fluidifiants (indice d'écoulement inférieur à 1), présentent un seuil d'écoulement et sont relativement peu thixotropes (courbe aller et retour superposables). Les valeurs obtenues s'échelonnent de 0,24 à 0,46 pour l'indice d'écoulement n et de 9,5 à 85,4 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ pour le coefficient de consistance K (courbes aller-retour confondues). Le seuil d'écoulement σ_0 varie quant à lui de 12,1 à 220,0 Pa. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature sur compote de pomme (Rao *et al.*, 1986; Qiu *et Rao*, 1988; Usiak *et al.*, 1995; Tarea, 2005). Certaines valeurs de seuil d'écoulement sont cependant deux à quatre fois plus élevées que celles données habituellement (généralement jusqu'à 50 Pa). Toutefois, la plupart des études publiées portent sur une seule compote. Seuls les travaux de Tarea (2005) s'intéressent à 49 compotes mais le seuil d'écoulement de ces produits a été mesuré directement (mesure du seuil en sortie de linéarité et utilisation de la méthode de Vane) et non pas calculé par modèle mathématique. Il est donc difficile d'établir des comparaisons.

Une ANOVA à deux facteurs (mesure aller ou retour, produit et interaction) sur les données obtenues sur ces produits n'indique pas de différences significatives entre les valeurs des courbes aller et retour. Seule une compote (MvitC) présente un coefficient de consistance significativement supérieur à l'aller, et pour une seule des trois répétitions. Pour la suite de l'étude, seules les valeurs obtenues pour la courbe aller sont donc considérées.

La compote Savoyard est un cas particulier. Pour ce produit, les courbes aller et retour sont différentes : elles forment une boucle d'hystérésis et la courbe retour présente une allure plus régulière que la courbe aller (Figure 31B). Deux phénomènes peuvent apparaître. L'inadéquation de la taille de l'entrefer lors de la mesure a pu d'une part provoquer les artefacts déjà mentionnés, créant une thixotropie « artificielle ». Cet effet a déjà été observé sur des compotes de pomme présentant des grosses particules (diamètre supérieur à 630 μm) par Shijvens *et al.* (1998). La taille de l'entrefer a d'autre part pu provoquer un écrasement des particules. Cette déstructuration expliquerait l'allure plus régulière des courbes retour et les perturbations de la courbe aller aux faibles cisaillements. Ces perturbations rendent par ailleurs difficile l'interprétation des paramètres calculés. Par exemple, les valeurs d'indice d'écoulement obtenues sont supérieures à 1, attestant d'un comportement rhéo-épaississant. Or ce comportement n'est pas observé pour un cisaillement supérieur à 200 $1/\text{s}$ et pour la courbe retour. Bien que la courbe retour puisse correspondre à un produit dont la structure a été modifiée, il paraît préférable de ne s'intéresser ici qu'aux paramètres calculés sur cette courbe. Les valeurs ainsi obtenues ne seront pas celles intrinsèques du produit mais donneront une idée de son comportement.

Pour la courbe retour, les valeurs obtenues s'échelonnent de 0,58 à 0,61 pour l'indice d'écoulement, de 6,3 à 7,6 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ pour le coefficient de consistance et de 211,9 à 234,4 Pa pour le seuil d'écoulement. Ces valeurs se situent plutôt aux extrêmes de celles trouvées dans la littérature et témoignent des propriétés rhéologiques particulières de ce produit.

Comparaison des produits

Des ANOVA à un facteur (produit) sont réalisées sur les paramètres calculés (modèle Hershel-Bulkey) pour les courbes retour des compotes Savoyard et les courbes aller des autres compotes (Tableau 14). D'après les résultats de ces analyses, il existe des différences significatives entre les produits et les trois paramètres les discriminant de façon équivalente. Les valeurs d'indice d'écoulement, de seuil d'écoulement et de coefficient de consistance K sont donc comparées pour chacune des compotes (Figure 32).

Tableau 14 : valeurs F de Fisher et probabilités p associés des analyses de variance à un facteur sur les paramètres rhéologiques d'écoulement.

Paramètre rhéologique	Effet produit	
	F	p
Indice d'écoulement n_{HB}	37,2	< 0,0001
Seuil d'écoulement $\sigma_{0\text{HB}}$	34,0	< 0,0001
Coefficient de consistance K_{HB}	18,8	< 0,0001

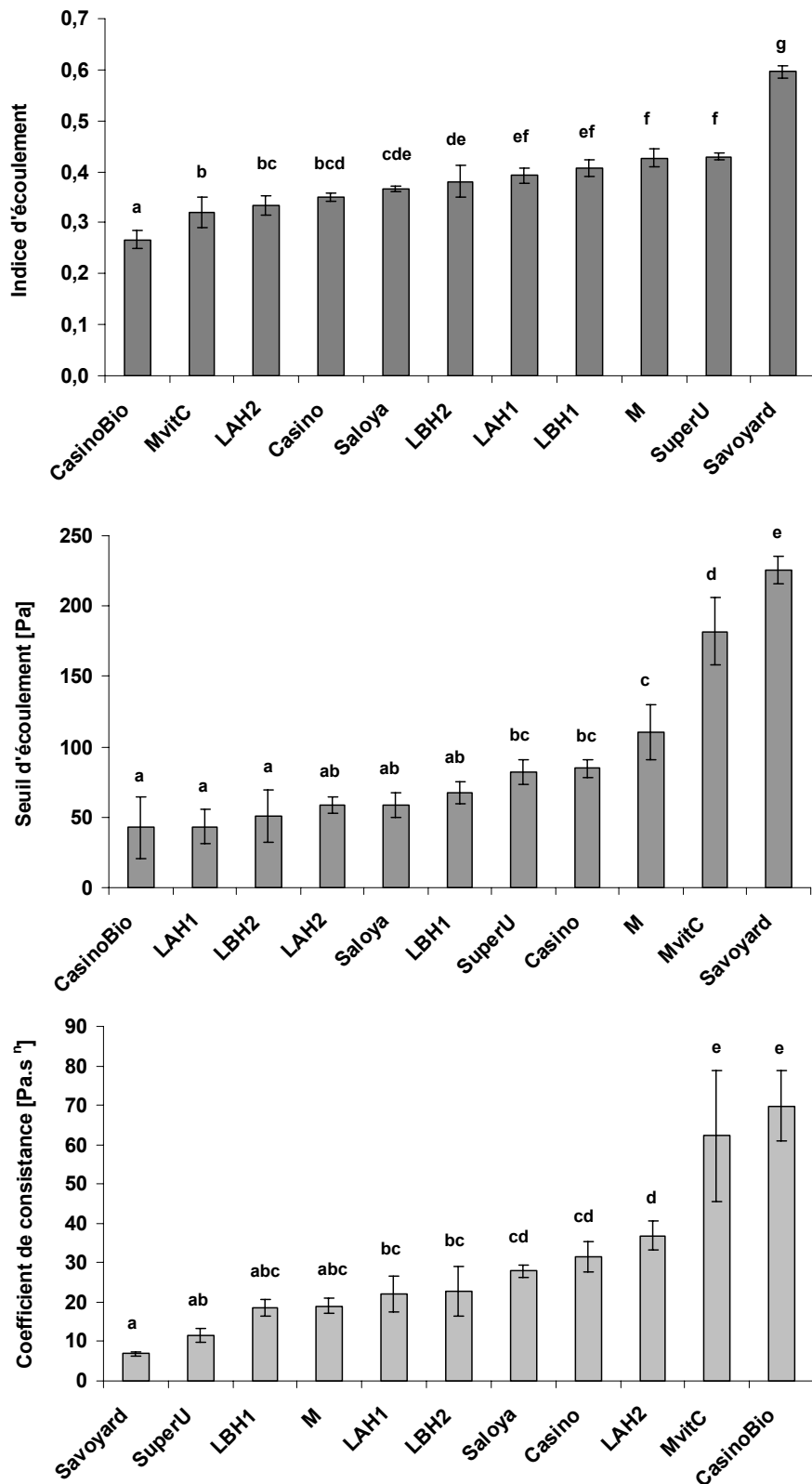


Figure 32 : évolution des paramètres d'écoulement en fonction du type de compote. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (test LSD de Fisher)

La compote Savoyard se détache des autres produits par son caractère peu rhéo-fluidifiant : elle présente un coefficient de consistance faible et un indice d'écoulement élevé. Pour une

faible variation du taux de cisaillement, sa viscosité est donc peu modifiée. Ce produit possède également le seuil d'écoulement le plus élevé. Les compotes M et SuperU suivent la même tendance que la compote Savoyard, bien que celle-ci soit moins marquée. Le produit CasinoBio se distingue à l'inverse par un caractère rhéo-fluidifiant prononcé et un seuil d'écoulement faible. Enfin la compote MVitC se démarque par son caractère rhéo-fluidifiant et un seuil d'écoulement élevé.

Les compotes C ont des indices d'écoulement et des coefficients de consistance moyens de 0,38 et de 24,7 Pa.sⁿ, respectivement. Ces valeurs les situent dans la gamme des autres produits. Le seuil d'écoulement moyen (61,4 Pa) est par contre faible par rapport aux autres compotes. Une des compotes se démarque par ailleurs des autres compotes C pour son comportement à l'écoulement. Le produit LAH2 possède en effet un indice d'écoulement inférieur et un indice de consistance supérieur aux autres compotes C. Son caractère rhéo-fluidifiant est donc plus marqué.

Ces données instrumentales confirment en partie la répartition sensorielle des compotes selon leur texture. Les produits M et Savoyard, distingués par leur *épaisseur* et leur *collant*, se démarquent ici par le comportement le moins rhéo-fluidifiant et un seuil d'écoulement élevé. Cependant, la compote SuperU, dont les propriétés d'écoulement sont similaires à celles des produits Savoyard et M, est perçue comme la moins épaisse et collante par le panel. Pour mieux visualiser l'accord entre la perception de la texture par les juges et les données rhéologiques instrumentales, les corrélations entre ces deux types de données sont donc analysées.

I.2.3. Corrélations instrumentales et sensorielles

La totalité des mesures rhéologiques (granulométrie et propriétés d'écoulement) a porté sur 6 compotes : ce n'est pas suffisant pour établir des corrélations. Seules les corrélations entre les paramètres d'écoulement et les descripteurs sensoriels de texture, mettant en jeu les 11 compotes, sont donc étudiées. L'ensemble des coefficients de Pearson (r) ainsi calculés est présenté Tableau 15. Un total de 11 points étant utilisé ici, ces coefficients sont significatifs au seuil de 5 % lorsque leur valeur est supérieure en valeur absolue à 0,60 (*O'Mahony, 1986*).

Tableau 15 : coefficients de Pearson calculés entre les descripteurs sensoriels de texture et les paramètres instrumentaux d'écoulement (n=11).

Descripteurs sensoriels						Paramètres d'écoulement						
	Quantité d'exsudat	Epaisseur	Granulosité	Collant	Particules colorées	TB_Epaisseur	TB_Granulosité	TB_Collant	TB_Onctuosité	σ_{0HB}	K_{HB}	n_{HB}
Descripteurs sensoriels												
Quantité d'exsudat	1,00									0,58	0,15	0,18
Epaisseur	-0,45	1,00								0,14	0,08	-0,02
Granulosité	0,03	0,74	1,00							0,53	0,01	0,17
Collant	-0,66	0,95	0,52	1,00						-0,11	0,07	-0,10
Particules colorées	-0,35	0,65	0,52	0,67	1,00					0,09	0,24	-0,23
TB_Epaisseur	-0,46	0,98	0,65	0,95	0,62	1,00				0,14	0,10	-0,02
TB_Granulosité	0,07	0,68	0,99	0,45	0,52	0,60	1,00			0,61	-0,01	0,19
TB_Collant	-0,64	0,85	0,29	0,95	0,61	0,90	0,23	1,00		-0,14	0,09	-0,12
TB_Onctuosité	-0,19	-0,53	-0,96	-0,29	-0,37	-0,42	-0,96	-0,02	1,00	-0,57	0,02	-0,20
Paramètres d'écoulement												
σ_{0HB}	0,58	0,14	0,53	-0,11	0,09	0,14	0,61	-0,14	-0,57	1,00		
K_{HB}	0,15	0,08	0,01	0,07	0,24	0,10	-0,01	0,09	0,02	-0,16	1,00	
n_{HB}	0,18	-0,02	0,17	-0,10	-0,23	-0,02	0,19	-0,12	-0,20	0,57	-0,85	1,00

L'étude des corrélations entre les descripteurs sensoriels rappelle tout d'abord la convergence des perceptions sensorielles en bouche et à la cuillère. Ainsi les descripteurs *granulosité* et *granulosité en bouche* (*TB_granulosité*) sont fortement corrélés ($r = 0,99$), tout comme les descripteurs *épaisseur* et *épaisseur en bouche* et *collant* et *collant en bouche* (coefficients r de 0,98 et 0,95, respectivement). Le terme *épaisseur* est par ailleurs fortement corrélé au *collant* et, dans une moindre mesure, à la *granulosité*. La *granulosité* est également anti-corrélée à l'*onctuosité en bouche*.

D'après les valeurs des coefficients de Pearson, il existe en revanche peu de corrélations significatives entre les données instrumentales (propriétés d'écoulement des compotes) et les descripteurs sensoriels reliés à la texture. Le seul coefficient significatif est obtenu entre le seuil d'écoulement et la *granulosité en bouche* ($r = 0,61$).

La mesure instrumentale ne permet donc pas de prédire la perception sensorielle. Ce constat concorde avec les résultats de l'étude de Taréa sur 49 compotes (2005), dans laquelle les descripteurs sensoriels de texture sont peu corrélés avec les paramètres rhéologiques d'écoulement. Dans cette même étude, les descripteurs de texture sont par ailleurs fortement corrélés avec les paramètres structuraux des compotes (granulométrie des particules, pourcentage de pulpe...). Dans le cas présent, une étude des coefficients de Pearson en réduisant l'analyse aux six compotes mesurées en granulométrie révèle de fortes corrélations entre le d_m et les descripteurs de *granulosité* en bouche et à la cuillère ($r = 0,94$ et $0,95$ respectivement) et l'*onctuosité en bouche* ($r = -0,97$). Il est cependant difficile de conclure sur ce point. D'une part, trop peu de compotes ont été utilisées pour établir ces corrélations. D'autre part, le choix de ces six compotes pour leurs différences marquées de perception de la granulosité biaise l'analyse.

Si les données instrumentales ne sont pas corrélées à la perception sensorielle, elles apportent toutefois un autre type d'information et complètent ainsi, dans ce contexte de caractérisation globale du produit, les informations fournies par le panel sensoriel. Un bilan sur la caractérisation des compotes C par l'ensemble des méthodes sensorielle et instrumentale permet de compléter cette étude.

I.2.4. Bilan sur la caractérisation des compotes C

L'ensemble des caractéristiques sensorielles et instrumentales des compotes C est présenté Tableau 16. Ce tableau présente également les bornes inférieures et supérieures obtenues pour chacune des caractéristiques des compotes C sur l'espace compote étudié.

Tableau 16 : grandes caractéristiques sensorielles et instrumentales des compotes C.

Méthode de caractérisation	Caractéristiques des compotes C	Borne inférieure	Borne supérieure
Analyse sensorielle	Arôme confit	Savoyard	LAH2
	Odeur confit	Savoyard	LAH2
	Onctuosité en bouche	Compotes C CasinoBio	Savoyard
Granulométrie	Granulosité faible	Compotes C	Savoyard
	Répartition cumulée massique concave des particules selon leur taille	Compotes C	Savoyard (répartition linéaire)
	$d_m = 346 \mu m$	Compotes C	Savoyard
Propriétés d'écoulement	Produits à seuil d'écoulement	LAH1	Savoyard
	$\sigma_0 = 61,4 \text{ Pa}$	CasinoBio	
	Produits rhéo-fluidifiants	CasinoBio	Savoyard
	$n = 0,38$ $K = 24,7 \text{ Pa.s}^n$		

D'après ces bornes, des hétérogénéités sensorielles sont visibles au sein des compotes C, comme pour les propriétés d'écoulement. Afin de vérifier si ces différences au sein des prélèvements de compote C sont significatives, des ANOVA à un facteur (produit) sont appliquées sur l'ensemble des données sensorielles (26 descripteurs) et instrumentales recueillies sur ces produits. Les résultats de ces ANOVA sont résumés Tableau 17. Seuls les descripteurs sensoriels présentant un effet significatif au seuil de 5 % sont présentés.

Tableau 17 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à un facteur sur les caractéristiques rhéologiques et sensorielles des compotes C.

Caractéristiques	Effet produit		Compotes C			
	F	p	LAH1	LAH2	LBH1	LBH2
Descripteurs sensoriels						
Brillance	4,5	0,005	4,4 ^{ab}	3,9 ^a	5,7 ^c	5,3 ^{bc}
Epaisseur	5,1	0,003	4,3 ^a	5,4 ^b	3,6 ^a	3,5 ^a
TB_Granulosite	3,2	0,03	1,5 ^a	2,5 ^b	1,9 ^{ab}	1,4 ^a
TB_Collant	2,8	0,04	4,7 ^{ab}	5,8 ^b	3,8 ^a	3,7 ^a
TB_Epaisseur	7,5	0,0001	3,9 ^a	6,0 ^b	2,9 ^a	3,5 ^a
Paramètres rhéologiques						
d_m	2,1	0,2	354	332	344	355
K_{HB}	6,7	0,01	22,0 ^a	36,9 ^b	18,4 ^a	22,9 ^a
n_{HB}	5,1	0,03	0,39 ^b	0,33 ^a	0,41 ^b	0,38 ^b
σ_{0HB}	1,5	0,3	43,1	58,4	67,5	50,6

Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (test LSD de Fisher)

Au total, cinq descripteurs sont notés différemment pour les quatre compotes C : *brillance*, *épaisseur*, *TB-épaisseur*, *TB_collant* et *TB_granulosité*. Ces descripteurs concernent uniquement l'aspect et la texture des compotes. Une compote se démarque essentiellement des autres : la compote LAH2. Cette compote est significativement plus *épaisse*, plus *collante* et plus *granuleuse* que les autres. Le descripteur *brillance* permet de faire une distinction plus globale entre les lots : les compotes du lot A sont moins brillantes que celles du lot B.

Deux paramètres rhéologiques montrent des différences statistiquement significatives au seuil de 5 % : le coefficient de consistance K et l'indice d'écoulement n. A nouveau la compote LAH2 se démarque par son coefficient de consistance plus élevé et son indice d'écoulement plus faible que les autres. Cette compote est donc moins rhéo-fluidifiante, comme mentionné précédemment.

Il existe donc des différences entre les quatre compotes C étudiées. Ces produits correspondent à deux jours de production : un en début de stockage des fruits sous AC (lot A, fabriqué le 20 Décembre 2005) et en fin de stockage (lot B, fabriqué le 17 Février 2006). Ils correspondent également à deux prélèvements par jour (le prélèvement H1 étant effectué avant le prélèvement H2). Les différences entre les compotes sont essentiellement perçues sensoriellement mais également visibles avec deux paramètres instrumentaux. Les résultats de ces deux méthodes convergent : les propriétés texturales de la compote LAH2 sont plus marquées que celles des autres compotes C.

Il est difficile de statuer sur l'origine de cette variabilité, attribuable à la matière première utilisée mais aussi à des variations des conditions de fabrication. Dans le cas de la matière première, les différences entre les heures H1 et H2 marquent une différence intra lot de pomme tandis que les différences entre les lots A et B marquent un effet inter lot de pommes.

Un effet de la maturité peut être impliqué. Comme cela a été précisé dans l'étude bibliographique (§ I.4), la pomme poursuit sa maturation après récolte, même si celle-ci est ralentie sous AC. Les fruits issus du lot A ayant *a priori* été stockés moins longtemps sous AC, ils peuvent être dans un état de maturité post-récolte moins avancé que ceux du lot B. Cet effet de la durée de conservation post-récolte pourrait expliquer pourquoi la compote LAH2 est perçue différemment des compotes du lot B. La compote LAH1 n'est toutefois pas significativement différente des compotes du lot B mais les paramètres mesurés sur ce produit ont globalement des valeurs plus proches de la compote LAH1 que des compotes du lot B.

Les fruits correspondant aux produits LAH2 ont ainsi pu présenter un état de dégradation un peu moins avancé que ceux du lot B. Comme l'a précisé l'étude bibliographique, l'état de

maturité des fruits peut conditionner la taille des particules et les propriétés d'écoulement du produit (Nogueira et al., 1985; Rao et al., 1986; Qiu et Rao, 1988; Mohr, 1989; Schijvens et al., 1998). Les fruits plus mûrs produiraient ainsi des particules plus petites, dues à la dégradation des pectines de la lamelle moyenne des parois cellulaires et donc à la perte de cohésion des cellules entre elles et ainsi des amas de cellules particulières. Une perception en bouche de la *granulosité* et de l'*épaisseur* et des coefficients de consistance K plus faibles pour les compotes du lot B confirmerait cet effet de la maturité (post-récolte).

D'après les données de la littérature, l'influence de l'état de maturité est également visible sur le sérum. Il aurait donc été intéressant de mesurer la viscosité du sérum des compotes afin de confirmer cet effet. A ce titre, l'analyse de la teneur en fibres des fruits et surtout de la composition de leurs polysaccharides constitutifs pourra renseigner sur une éventuelle dégradation des pectines entre les lots A et B. Plus généralement, l'analyse de la teneur en fibres pourra compléter cette caractérisation texturale et apporter des indications supplémentaires sur l'importance du lot de pommes utilisé.

I.3. CONCLUSION

L'utilisation de l'analyse sensorielle, complétée par des mesures instrumentales de la texture, a permis de dégager certaines spécificités des compotes C par rapport à sept autres compotes du commerce.

Les compotes C se distinguent d'abord par une odeur et un arôme confit (pruneaux, figue) et par leur onctuosité en bouche. Ce dernier critère les rapproche d'une autre des compotes étudiées (CasinoBio). Elles se détachent cependant par ces caractéristiques d'un groupe de compotes peu granuleuses, peu épaisses et aux notes fruités (quatre compotes) et d'un groupe de deux autres compotes décrites comme épaisses, granuleuses, collantes et à l'arôme marqué (rhubarbe pour l'une et fruits rouges pour l'autre). Cette étude, réalisée sur un nombre relativement faible de produits, témoigne d'une diversité aromatique et texturale des compotes de pomme.

Les mesures instrumentales de la texture ont porté sur la granulométrie et les propriétés d'écoulement des compotes. Les compotes C se démarquent cette fois par une répartition massique cumulée concave des particules en fonction de leur taille : ces compotes ont beaucoup plus de petites particules que de grosses particules. Le diamètre particulaire moyen de ces produits est par ailleurs estimé à 346 μm . Les compotes C sont également des produits

peu thixotropes, au comportement rhéo-fluidifiant marqué et possédant les plus faibles seuils d'écoulement observés.

Ces caractéristiques semblent dépendre de la matière première utilisée pour le produit. Ainsi une des compotes fabriquées en Décembre 2005 (lot A) possède des caractéristiques texturales plus marquées (elle est plus épaisse, granuleuse et collante) que celles des compotes fabriquées en Février 2006 (lot B). Il sera donc intéressant de voir par la suite si les différences physiques entre ces deux lots s'accompagnent de différences biochimiques.

II. Suivi de conservation de la pomme quatrième gamme

Les nombreux travaux réalisés sur la pomme quatrième gamme révèlent l'impact de différents facteurs comme le choix variétal, l'atmosphère de conservation ou encore la méthode de découpe sur la durée de vie du produit fini. Peu d'études comparent cependant simultanément ces facteurs. En outre, dans ces études, les pommes ne sont jamais préparées en conditions industrielles. **Il paraît ainsi pertinent de combiner choix variétal et atmosphère de conservation, en appliquant des conditions de préparation industrielles.** La caractérisation physique et sensorielle des produits préparés selon ces conditions correspond donc ici à une étude de faisabilité industrielle.

D'après les travaux présentés dans l'étude bibliographique, les conditions de conservation anaérobies semblent donner les meilleurs résultats en terme de durée de vie du produit. Celles-ci semblent être en effet les plus adéquates pour limiter le brunissement des tranches sans nécessairement induire une entrée en fermentation détectable au goût. **L'accent est donc mis sur des conditions de conservation anaérobies, pour trois variétés, dans l'objectif de sélectionner la meilleure combinaison variété/atmosphère.**

Les tranches de pommes préparées industriellement à partir de trois variétés (Braeburn, Gala et Jonagold) et trois atmosphères (N₂, N₂/CO₂ et Air) sont analysées pendant 12 jours de stockage à 4 °C. L'altération du produit est vérifiée par le suivi de la couleur, de la fermeté, de la production de métabolites fermentaires (éthanol) et de la contamination microbiologique. Des dégustations informelles des tranches sont également réalisées pour recueillir des informations sur l'acceptabilité du produit.

II.1. METHODES

II.1.1. Préparation des échantillons

Les pommes quatrième gamme sont fabriquées selon la procédure décrite dans la section Démarche (§ II.2). Elles sont suivies pendant 12 jours de conservation à 4 °C. Pour chaque variété, chaque atmosphère et chaque jour de suivi de conservation, dix barquettes sont sorties de la chambre froide à 4 °C. Trois tranches par barquette sont analysées pour la couleur et la fermeté puis l'ensemble des tranches des dix barquettes est mélangé et congelé à -20 °C pour analyse ultérieure de la teneur en éthanol tissulaire. L'évaluation de l'acceptabilité sensorielle

des tranches et les mesures microbiologiques sont réalisées sur des tranches fraîches issues d'autres barquettes.

Le fruit quatrième gamme doit maintenir des caractéristiques physiques et sensorielles comparables à un fruit fraîchement coupé jusqu'au terme de sa durée de vie. Afin de repositionner les produits préparés par rapport au fruit frais pendant la conservation, le fruit est donc caractérisé avant sa transformation. Pour cela, 24 pommes non transformées sont pelées, érogées et coupées manuellement en deux. Un des deux demi fruits obtenus par pomme est ensuite coupé latéralement en tranches d'un centimètre d'épaisseur. Trois de ces tranches sont évaluées pour leur couleur et leur fermeté puis toutes les tranches sont mélangées et congelées à -20 °C pour analyse ultérieure de la teneur en éthanol tissulaire. Cette préparation est effectuée la veille de la fabrication en usine, sur un échantillon du lot destiné à la fabrication.

II.1.2. Mesures de couleur

La couleur des tranches est évaluée après 1, 2, 5, 7, 9 et 12 jours de stockage à froid, ainsi que sur fruit frais non transformé. La couleur est enregistrée par un colorimètre Minolta (CR-300, Minolta, Etats-Unis), à raison de six points de mesure par tranche pour couvrir l'ensemble de la surface. L'espace colorimétrique choisi est l'espace CIE-L* a* b* (source lumineuse D65). La mesure est réalisée sur dix barquettes et sur trois tranches par barquette. Pour les mesures sur fruit frais, trois tranches de chacun des 24 demi fruits sont analysées. Au total, 180 mesures sont ainsi obtenues par variété, jour et atmosphère de conservation. Pour le fruit frais, 432 mesures sont réalisées par variété (24 fruits x 3 tranches x 6 mesures).

II.1.3. Mesures de fermeté

Les mesures de fermeté sont réalisées sur les mêmes tranches que celles utilisées pour la colorimétrie avec une machine de traction MTS (Synergie 200H, MTS Systems) équipée d'un capteur de force 50 N. Une sonde de 4 mm de diamètre pénètre la tranche jusqu'à 8 mm d'épaisseur à la vitesse de 50 mm/min. Les paramètres pénétrométriques calculés à partir de la courbe force/déplacement (exemple Figure 23) obtenue sont :

- La **résistance à la déformation de la chair** (en N.mm), notée **W** et calculée comme l'aire sous la courbe entre 0 et 7 mm.
- La **fermeté** (en N), notée **F** et correspondant à la force nécessaire pour enfoncer la sonde de 7 mm dans la chair.

Au total, 30 mesures sont ainsi obtenues par variété, jour et atmosphère de conservation. Pour le fruit frais, 72 mesures sont réalisées par variété (24 fruits x 3 tranches x 1 mesure).

II.1.4. Détermination de la teneur en éthanol tissulaire

L'éthanol est mesuré sur tranches congelées par un kit enzymatique (no. 10 176 290 035, Boehringer Mannheim/R-Biopharm) à 1, 5, 7, 9 et 12 jours de stockage à froid et sur tranches congelées de fruit frais non transformé. Le kit de dosage est basé sur l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde par le nicotinamide-adénine dinucléotide (NAD), en présence de l'enzyme alcool déshydrogénase selon la réaction :



Cet équilibre peut être complètement déplacé en direction de la formation de NADH en conditions alcalines et en piégeant l'acétaldéhyde formé par oxydation en acide acétique en présence d'aldéhyde déshydrogénase :



Le NADH peut alors être dosé par absorbance à 340 nm.

Huit demi tranches de pommes sont prélevées dans le mélange de tranches congelées, pesées et laissées à décongeler deux heures à température ambiante dans un flacon bouché. Les morceaux de pommes sont ensuite broyés grossièrement dans de l'eau distillée puis mixés trois minutes à 9500 tours/min avec un mixeur Ultraturax (T25 basic, IKA Labortechnik). La purée obtenue est centrifugée deux fois pendant 10 minutes à 23000 g. Les mesures spectrophotométriques (340 nm) sont réalisées sur le jus obtenu et les résultats exprimés en mg d'éthanol par gramme de matière fraîche. Cette analyse est répétée une deuxième fois pour chaque échantillon.

II.1.5. Détermination de la contamination microbiologique

La recherche des contaminations microbiologiques est effectuée par un laboratoire accrédité AFNOR après 1, 6 et 12 jours de stockage à froid, sur cinq barquettes, pour les variétés Gala et Braeburn uniquement. Les analyses sont réalisées selon les normes AFNOR. La flore totale (AFNOR, 1991) et les levures et moisissures (AFNOR, 2002b) sont dosées aux trois dates sélectionnées. La présence d'*Escherichia coli* (AFNOR, 2002c), de *Listeria monocytogenes* (AFNOR, 2000) et de *Salmonella spp.* (AFNOR, 1997) est déterminée pour les premiers et derniers jours de stockage uniquement.

II.1.6. Evaluation informelle de l'acceptabilité sensorielle des tranches

Les tranches de pomme conservées sous atmosphères modifiées sont évaluées de manière informelle au cours du stockage par un groupe de dégustateurs composé de volontaires issus du personnel du laboratoire. Six personnes au minimum participent aux sessions mises en place à 1, 6, 8 et 12 jours de stockage à froid. Les pommes sont dégustées à la lumière blanche, dans les boxes d'analyse sensorielle décrits précédemment (§ I.1.2.ii). Chaque variété est analysée indépendamment dans le temps. Deux tranches de pomme de chaque atmosphère de conservation et deux tranches de fruit fraîchement coupé sont servies à chaque dégustateur. Les échantillons sont codés par des nombres à trois chiffres et l'ordre de dégustation est aléatoire. Les fruits frais servis sont issus du lot prévu pour la fabrication industrielle (conservé à 4 °C entre la mise en œuvre en usine et les dégustations). Les participants doivent indiquer s'ils trouvent les tranches acceptables ou non et détailler les raisons de leur choix.

II.1.7. Bilan sur l'ensemble des mesures

L'ensemble des analyses effectuées sur le fruit frais et sur les produits pomme quatrième gamme au cours des 12 jours de conservation sous atmosphère modifiée est résumé dans le Tableau 18.

Tableau 18 : récapitulatif des mesures physiques et sensorielle réalisées sur pomme quatrième gamme.

Variété	Atmosphère	Jour de conservation	Etat du produit	Mesure effectuée
Braeburn Gala Jonagold	Fruit frais non transformé (préparé manuellement)	J-1 : Préparation veille de la transformation	Frais	Couleur : 6 mesures x 3 tranches x 24 demi fruits Fermeté : 1 mesure x 3 tranches x 24 demi fruits
Braeburn Gala Jonagold	Air ; N ₂ ; N ₂ /CO ₂	J1 ; J2 ; J5, J7 ; J9 ; J12	Frais	Couleur : 6 mesures x 3 tranches x 10 barquettes Fermeté : 1 mesure x 3 tranches x 10 barquettes
Braeburn Gala Jonagold	Air ; N ₂ ; N ₂ /CO ₂	J1 ; J7 ; J9 ; J12	Congelé	Ethanol tissulaire : 2 mesures x 8 demi tranches sur pool de 10 barquettes
Braeburn Gala Jonagold	Air ; N ₂ ; N ₂ /CO ₂	J1 ; J6 ; J8 ; J12	Frais	Evaluation sensorielle informelle (2 tranches/juge)
Braeburn Gala	Air ; N ₂ ; N ₂ /CO ₂	J1 ; J6 ; J12	Frais	Flore totale (5 barquettes) Levures et moisissures (5 barquettes) <i>Escherichia coli</i> (5 barquettes)
Braeburn Gala	Air ; N ₂ ; N ₂ /CO ₂	J1 ; J12	Frais	<i>Listeria monocytogenes</i> (5 barquettes) <i>Salmonella spp.</i> (5 barquettes)

II.1.8. Traitements statistiques

Les données instrumentales de mesure et couleur sont traitées par ANOVA et les différents groupes statistiques différenciés par le test LSD de Fisher. Les ANOVA sont réalisées sur les mesures issues des jours 1 à 12 de stockage mais ne prennent pas en compte les mesures sur fruit frais, puisque celui-ci a été préparé différemment. Il sert ici de valeur « référence ».

II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1. Suivi de la fermeté et de la couleur des tranches

II.2.1.i) Evolution au cours de la conservation

Effets de l'atmosphère et de la durée de stockage

La fermeté (paramètres F et W) et la couleur (paramètres L*, a* et b*) des tranches de pomme quatrième gamme conditionnées sous trois différentes atmosphères sont mesurées pendant 12 jours de stockage à 4 °C. Pour mettre en évidence les effets de la durée de stockage et de l'atmosphère de conservation sur ces paramètres physiques, l'ensemble des données obtenues par variété est traité par des ANOVA à deux facteurs selon le modèle :

Paramètre = atmosphère + jour de conservation + atmosphère x jour de conservation + ε

Les probabilités ainsi calculées et les valeurs de Fisher (F) associées sont regroupées dans le Tableau 19. Les données obtenues sur le fruit frais (non transformé) sont indiquées comme des références et ne servent pas à l'analyse.

Pour l'effet atmosphère comme pour l'effet jour de conservation, les probabilités calculées sont presque toutes en deçà du seuil de significativité de 5 %. Il existe donc des différences significatives de couleur et de fermeté au cours du stockage et selon l'atmosphère appliquée (sauf pour la Braeburn, pour laquelle l'atmosphère ne semble pas avoir d'impact significatif sur la fermeté). Les interactions entre jour et atmosphère de conservation sont par ailleurs également presque toutes significatives. L'effet de l'atmosphère ne peut donc pas être considéré indépendamment du jour de conservation et inversement. Pour la suite des analyses les résultats obtenus pour les trois atmosphères de conservation sont donc présentés pour chaque jour de suivi.

Tableau 19 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de fermeté (F et W) et de couleur (L*, a*, b*) pour les trois variétés.

Variété	Paramètre	Effet atmosphère		Effet jour de conservation		Interaction atmosphère x jour	
		F	p	F	p	F	p
Braeburn	W (N.mm)	1,9	0,1	3,6	0,003	0,8	0,7
	F (N)	2,1	0,1	3,7	0,003	0,7	0,7
	L*	561,8	< 0,0001	14,6	< 0,0001	8,0	< 0,0001
	a*	2614,8	< 0,0001	9,3	< 0,0001	23,8	< 0,0001
	b*	751,8	< 0,0001	17,5	< 0,0001	6,6	< 0,0001
Gala	W (N.mm)	17,1	< 0,0001	4,7	0,0003	3,9	< 0,0001
	F (N)	22,1	< 0,0001	4,8	0,0003	2,9	0,002
	L*	72,8	< 0,0001	26,6	< 0,0001	23,4	< 0,0001
	a*	1599,1	< 0,0001	60,3	< 0,0001	44,8	< 0,0001
	b*	294,8	< 0,0001	62,4	< 0,0001	41,0	< 0,0001
Jonagold	W (N.mm)	22,0	< 0,0001	23,4	< 0,0001	3,3	0,0003
	F (N)	10,8	< 0,0001	25,4	< 0,0001	5,1	< 0,0001
	L*	381,2	< 0,0001	76,8	< 0,0001	22,7	< 0,0001
	a*	3885,5	< 0,0001	195,2	< 0,0001	68,5	< 0,0001
	b*	455,0	< 0,0001	4,9	0,0002	14,2	< 0,0001

Evolution de la fermeté

Pour visualiser l'évolution de la fermeté au cours du stockage, chaque variété et chaque atmosphère sont considérées indépendamment. L'effet de la durée de stockage est alors vérifié par ANOVA à un facteur (jour de conservation), complétée par un test LSD lorsqu'il existe des différences statistiquement significatives au seuil de 5 %. Le Tableau 20 présente les moyennes obtenues par jour, atmosphère et variété. Les données obtenues sur le fruit frais (non transformé) sont considérées comme des références et ne sont pas incluses dans l'analyse.

La fermeté évolue différemment selon la variété considérée. Dans le cas de la **Braeburn**, aucune différence significative n'est observée au cours des 12 jours de stockage pour les deux paramètres considérés (F et W), et ce quelque soit l'atmosphère de conservation.

Les résultats diffèrent sur la variété **Gala**. Pour ce fruit, au 12^{ème} jour sous N₂, une chute de 38 % de la résistance à la déformation de la chair (W) et de 46 % de la fermeté F est observé par rapport aux moyennes sur fruit frais. La surface des tranches de pomme apparaît alors comme visqueuse. Marquès (1994) observe de façon similaire une dégradation de la surface et un aspect visqueux des tranches de pommes quatrième gamme conservées sous atmosphères privées d'oxygène. Au 12^{ème} jour sous N₂, cette perte de texture est visible en surface mais

également mesurée au cœur de la tranche par la chute de la fermeté F à 7 mm et du travail total W mis en jeu de 0 à 7 mm. Cette dégradation marquée pourrait venir du développement de microorganismes sur ces tranches (Kim *et al.*, 1993). Le suivi de l'altération microbiologique des produits permettra par la suite de vérifier cette hypothèse. Pour les tranches de Gala conservées sous Air et N₂/CO₂ les propriétés mécaniques n'évoluent pas de façon significative pendant le stockage.

Tableau 20 : évolution de la fermeté (estimée par les paramètres pénétrométriques F et W) des tranches de pomme quatrième gamme au cours du stockage sous atmosphère modifiée.

Atmosphère	Jour de conservation	Variété					
		Braeburn		Gala		Jonagold	
		W (N.mm)	F (N)	W (N.mm)	F (N)	W (N.mm)	F (N)
	Fruit frais	45,8 (9,3)	8,1 (1,6)	38,2 (6,0)	6,5 (1,0)	27,9 (4,5)	4,7 (0,8)
Air	J1	41,5 (8,7)	7,2 (1,4)	38,6 (8,3)	6,4 (1,3)	23,8 (3,2) ^a	3,8 (0,6) ^a
	J2	43,8 (10,8)	7,4 (2,0)	41,8 (5,3)	6,9 (0,9)	26,2 (3,8) ^b	4,1 (0,8) ^{ab}
	J5	43,2 (9,7)	7,3 (1,7)	38,8 (7,2)	6,6 (1,2)	29,3 (2,8) ^d	4,9 (0,4) ^{de}
	J7	46,3 (9,6)	8,1 (1,9)	39,3 (9,7)	6,5 (1,5)	28,5 (2,5) ^{cd}	4,6 (0,5) ^{cd}
	J9	47,7 (10,6)	8,2 (2,0)	42,4 (8,6)	7,2 (1,4)	27,1 (6,1) ^{bc}	4,4 (1,1) ^{bc}
	J12	45,3 (12,0)	7,9 (2,3)	37,5 (7,7)	6,3 (1,4)	32,4 (4,4) ^e	5,2 (0,8) ^e
N ₂	J1	43,3 (7,3)	7,4 (1,3)	33,3 (7,1) ^b	5,6 (1,1) ^b	26,9 (3,8) ^a	4,6 (0,9) ^{ab}
	J2	40,9 (9,4)	6,9 (1,6)	35,7 (9,0) ^b	6,1 (1,6) ^b	26,8 (3,4) ^a	4,5 (0,5) ^{ab}
	J5	41,7 (7,0)	7,2 (1,5)	33,3 (10,5) ^b	5,2 (2,4) ^b	32,0 (3,9) ^c	5,4 (0,9) ^d
	J7	42,8 (6,0)	7,4 (1,1)	35,4 (12,1) ^b	6,2 (2,3) ^b	29,0 (3,8) ^b	5,0 (1,0) ^{bc}
	J9	46,5 (10,6)	7,9 (1,8)	36,7 (14,7) ^b	6,3 (2,8) ^b	31,1 (5,1) ^c	5,3 (1,0) ^{cd}
	J12	40,8 (5,7)	7,2 (1,1)	23,6 (9,1) ^a	3,5 (2,3) ^a	32,5 (3,3) ^c	5,7 (0,7) ^d
N ₂ /CO ₂	J1	40,7 (10,1)	6,7 (1,6)	36,5 (8,5)	6,4 (2,1)	26,9 (3,1) ^a	4,4 (0,7) ^a
	J2	45,3 (11,4)	7,7 (2,1)	33,8 (6,0)	5,7 (1,1)	26,6 (4,2) ^a	4,5 (0,9) ^a
	J5	43,0 (12,3)	7,4 (2,1)	40,1 (6,5)	7,0 (1,4)	25,6 (3,9) ^a	4,4 (0,7) ^a
	J7	47,0 (9,0)	7,7 (1,5)	36,4 (10,1)	5,9 (2,0)	29,8 (3,3) ^b	5,3 (0,7) ^b
	J9	46,8 (7,1)	8,0 (1,2)	33,9 (12,4)	5,8 (2,5)	29,4 (3,6) ^b	4,8 (0,7) ^a
	J12	42,8 (9,0)	7,3 (1,3)	34,2 (12,1)	5,9 (2,5)	30,6 (4,8) ^b	5,3 (1,2) ^b

Les chiffres entre parenthèses indiquent l'écart-type p (n=72 pour le fruits frais, et n=30 pour les autres jours de conservation) ; les lettres désignent les différences significatives (au seuil de 5 %) observées au cours du stockage pour une même variété, sous une atmosphère donnée (test LSD).

Sur la **Jonagold** enfin, les valeurs des paramètres F et W augmentent au cours du stockage pour les trois atmosphères de conservation. En outre, les valeurs enregistrées au 12^{ème} jour sont supérieures aux moyennes correspondantes sur fruits frais. Un effet positif de l'atmosphère de conservation et du bain de chlorure de calcium lors de la préparation des tranches pourrait expliquer ce comportement. En effet, l'addition de sels de calcium au cours

de la préparation des fruits quatrième gamme participe au maintien de la fermeté (*Gorny et al., 2002; Lamikanra et Watson, 2006*). Sur pomme, *Alandes et al. (2006)* observent un renforcement des la structure des parois cellulaires des tranches de Fuji traitées avec du lactate de calcium. Ce renforcement s'explique par la création de ponts calcium entre les résidus non méthylés d'acide galacturonique de chaînes pectiques adjacentes. Toutefois, selon *Varoquaux (2002a)*, l'effet du calcium dépend de l'espèce mais également de la variété. Un impact de la variété expliquerait pourquoi, dans le cas présent, cet effet n'est pas visible sur Braeburn et sur Gala

L'effet des atmosphères est donc différent selon la variété considérée. Si la fermeté des tranches de Braeburn (estimée par les paramètres F et W) n'évolue pas pendant les 12 jours de stockage quelle que soit l'atmosphère, une dégradation est cependant visible sur les tranches de Gala conservées sous N₂. Dans le cas de la Jonagold, une amélioration de la fermeté est mesurée sous les trois atmosphères de conservation.

Evolution de la couleur

Comme dans le cas de la fermeté, chaque variété et chaque atmosphère sont considérées indépendamment pour étudier l'évolution de la couleur des tranches au cours du stockage. D'après les résultats de l'ANOVA à deux facteurs (jour et atmosphère) (Tableau 19), les paramètres L*, a* et b* ne discriminent pas les jours et les atmosphères de conservation de façon identique. Des valeurs de Fisher bien plus élevées sont trouvées pour le paramètre a*. Ce paramètre discrimine donc mieux les jours et les atmosphères de conservation que les autres. Il serait par ailleurs hautement corrélé aux changements de couleur de la chair de pomme (*Goupy et al., 1995*). Enfin, une augmentation du paramètre a* en parallèle avec une diminution du paramètre L* serait un indicateur de brunissement (*Monsalve-Gonzales et al., 1993; McHugh et Senesi, 2000*). Le paramètre colorimétrique a* a donc servi de référence pour étudier le brunissement des tranches. Les valeurs moyennes du paramètre a*, mesuré sur les tranches de pommes au cours du stockage sous atmosphère modifiée, sont représentées Figure 33.

Quelque soit la variété considérée, les valeurs enregistrées sur les tranches conservées sous Air sont toujours les plus élevées. Cette augmentation apparaît dès le jour 1, de façon très marquée. Elle coïncide par ailleurs avec une diminution des valeurs moyennes du paramètre L*, mesuré sur les mêmes tranches (données non représentées ici), indiquant un brunissement des tranches. L'observation visuelle confirme cet indice : les tranches de pomme emballées

sous Air brunissent en moins de 24 heures. Le traitement anti-brunissement seul, appliqué au cours de la préparation des tranches, n'a donc pas permis de préserver leur couleur au-delà du premier jour de stockage. Peu de changements pour le paramètre a^* sont par contre observés au cours du stockage sous N_2 ou N_2/CO_2 . Comme attendu, l'absence d'oxygène dans les atmosphères de conservation a limité le brunissement des tranches.

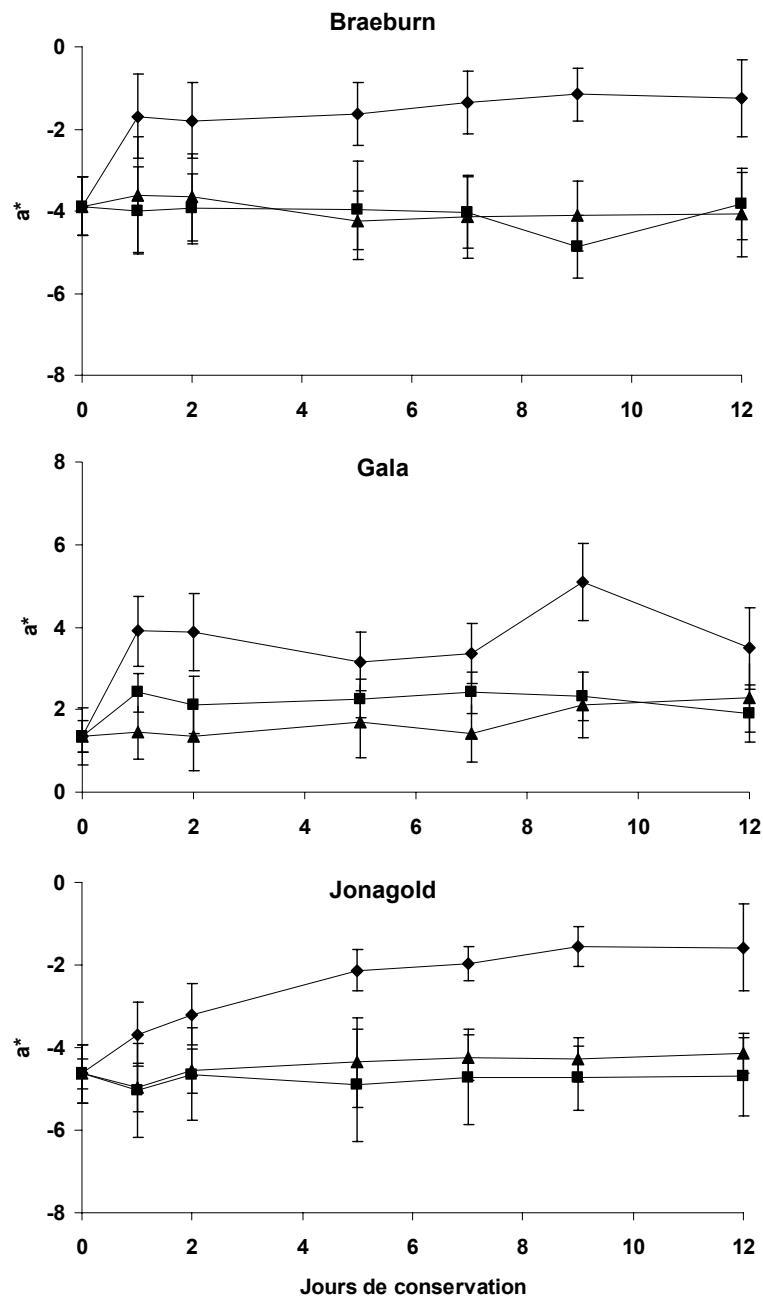


Figure 33 : couleur (paramètre a^*) des tranches de pomme quatrième gamme au cours des 12 jours de conservation sous atmosphère modifiée.

Jour 0 : fruit frais (n=432 ; pour les autres jours n=180) ; (◆) : Air ; (■) : N_2 ; (▲) : N_2/CO_2 .

Le brunissement des tranches apparaissant en 24 heures sous Air, un classement des variétés selon leur sensibilité au brunissement est réalisé à partir des données enregistrées sur fruits

frais et au premier jour de stockage sous Air. Pour chaque valeur du paramètre a^* , le taux de brunissement est ainsi calculé selon la formule :

$$\Delta a^*_i = \sqrt{(\overline{a^*} - a^*_i)^2}$$

Avec Δa^*_i , taux de brunissement calculé à partir de la mesure i ($n=180$ par variété) ;

$\overline{a^*}$, moyenne du paramètre a^* sur fruit frais ($n=432$ par variété) ;

a^*_i , valeur du paramètre a^* à la mesure i sur tranche conservée 1 jour sous Air.

Cette opération est répétée avec le paramètre L^* . L'ensemble des valeurs ainsi calculées est traité par ANOVA à un facteur, complétée par un test LSD (Tableau 21).

Tableau 21 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à un facteur sur le taux de brunissement présenté moyenné par variété.

Taux de brunissement	Effet variété		Moyenne par variété		
	F	p	Braeburn	Gala	Jonagold
ΔL^*	1429,5	< 0,0001	5,5 ^b	14 ^c	1,7 ^a
Δa^*	3747,6	< 0,0001	2,2 ^b	7,8 ^c	0,6 ^a

Les lettres désignent les différences significatives observées au seuil de 5 % (test LSD).

Il existe des différences significatives ($p < 0,0001$) de taux de brunissement entre les variétés. Les différences les plus marquées entre les tranches de fruit frais et les tranches conservées 24 heures sous Air sont visibles pour la Gala, que ce soit pour le paramètre L^* ou la paramètre a^* . En considérant ces indices comme indicateurs de la sensibilité au brunissement, la variété Gala brunit le plus vite et la Jonagold le plus lentement. Un brunissement rapide de la Gala a déjà été observé par Aubert *et al.* (1992). Par ailleurs, dans l'étude de Luo et Barbosa-Canovas (1997) sur la sensibilité au brunissement de cinq variétés dont la Braeburn et la Gala, la Jonagold apparaît également comme la variété présentant le brunissement le plus lent.

Comme l'a précisé l'étude bibliographique, le brunissement enzymatique met en jeu la PPO et les substrats phénoliques. Différents auteurs ont étudié les corrélations entre l'intensité du brunissement et la teneur en polyphénols ou l'activité de la PPO. Selon les études, l'intensité de brunissement est corrélée à la teneur en composés phénoliques (Amiot *et al.*, 1992; Goupy *et al.*, 1995) ou non (Rocha et Morais, 2001). Pour Costeng et Lee (1987), l'intensité du brunissement serait liée à l'activité de la PPO ou à la teneur en polyphénols selon la variété étudiée. Il est donc difficile d'établir l'origine exacte des différences variétales de taux brunissement. Celles-ci pourraient-être liées à la quantité de polyphénols, comme à la présence et l'activité de la PPO et probablement à une combinaison de ces effets.

Au cours des 12 jours de stockage sous atmosphère modifiée, les tranches de pommes ont donc brunies rapidement sous Air alors que la couleur a été maintenue sous atmosphères privées d'O₂. Le bain anti-brunissement n'a pas suffi à préserver la couleur en présence d'O₂ au-delà de 24 heures et parmi les trois variétés testées, la Gala a brunie le plus rapidement et la Jonagold le moins. Les atmosphères ont donc des effets différents sur les caractéristiques physiques (couleur et fermeté) des tranches. Ces effets dépendent par ailleurs de la variété considérée. A ce titre, il paraît intéressant de regarder quelle atmosphère préserve le mieux, pour chaque variété, la fermeté et la couleur des tranches.

II.2.1.ii) Choix d'une atmosphère optimale par variété

Dans l'optique de sélectionner l'atmosphère optimale pour la préservation des tranches issues d'une variété donnée, l'effet de l'atmosphère est traité sur l'ensemble des données, sans tenir compte de l'effet de la durée de stockage. Une ANOVA à un facteur (atmosphère) est donc appliquée sur l'ensemble des données de fermeté et de couleur enregistrées au cours des 12 jours de conservation (Tableau 22).

Pour la **Braeburn**, aucune atmosphère ne préserve mieux la fermeté qu'une autre mais l'atmosphère N₂ semble donner les meilleurs résultats de préservation de la couleur. En effet, les tranches conservées sous N₂ sont les moins brunes (valeurs de L* la plus élevée et de a* la plus basse) et ont des paramètres moyens L* a* b* proches de ceux mesurés sur fruit frais.

Pour la **Gala**, la fermeté est mieux préservée sous Air. Cependant, les tranches brunissent sous cette atmosphère. L'atmosphère N₂/CO₂ donne alors le meilleur compromis.

Enfin, pour la **Jonagold**, la couleur et la fermeté des tranches sont mieux préservées sous N₂.

Parmi les trois variétés étudiées, la Braeburn possède la fermeté initiale (fruits frais) la plus élevée et la fermeté des tranches n'évolue pas pendant 12 jours quelle que soit l'atmosphère de stockage. D'après l'étude de Kim *et al.* (1993), réalisée sur des tranches de pomme de 12 variétés et conservées sous air, certaines variétés (comme la Liberty) préservent naturellement mieux leur fermeté que d'autres (telle que la Golden). Ce constat a également été fait sur des variétés de poire par Gorny *et al.* (2000). **Cet atout pourrait faire de la Braeburn une variété naturellement adéquate pour la transformation quatrième gamme, dans les conditions appliquées ici.** Dans le cas présent, l'utilisation d'une atmosphère composée à 100 % d'azote permet de maintenir fermeté et couleur des tranches pendant 12 jours de stockage à 4 °C. La couleur et la fermeté ne sont cependant pas les seules caractéristiques des

fruits quatrième gamme susceptibles d'être altérées et l'utilisation d'atmosphères privées d'oxygène peut notamment conduire à une entrée en fermentation.

Tableau 22 : valeurs F de Fisher et probabilité p associées des analyses de variance à un facteur sur les paramètres de couleur (L*, a*, b*) et de fermeté (F, W) sur les 12 jours de conservation.

Variété	Paramètre	Effet atmosphère de conservation		Moyenne par atmosphère *			Moyenne sur fruit frais **
		F	p	Air	N ₂	N ₂ /CO ₂	
Braeburn	F (N)	1,9	0,2	7,7	7,4	7,4	8,1
	W (N,mm)	2,1	0,1	44,6	42,7	44,3	45,8
	L*	538,8	< 0,0001	70,4 ^a	74,5 ^c	73,5 ^b	76,4
	a*	2414,0	< 0,0001	-1,5 ^c	-4,1 ^a	-4,0 ^b	-3,9
	b*	721,0	< 0,0001	28,3 ^c	25,0 ^a	25,3 ^b	21,6
Gala	F (N)	15,7	< 0,0001	6,7 ^c	5,5 ^a	6,1 ^b	6,5
	W (N,mm)	20,6	< 0,0001	39,7 ^c	33,0 ^a	35,8 ^b	38,2
	L*	65,7	< 0,0001	63,9 ^a	64,9 ^b	65,4 ^c	70,4
	a*	1303,2	< 0,0001	3,8 ^c	2,2 ^b	1,7 ^a	1,3
	b*	242,0	< 0,0001	24,2 ^c	22,6 ^b	21,9 ^a	20,1
Jonagold	F (N)	17,6	< 0,0001	4,5 ^a	5,1 ^c	4,8 ^b	4,7
	W (N,mm)	8,3	0,0003	27,9 ^a	29,7 ^b	28,2 ^a	27,9
	L*	322,0	< 0,0001	74,4 ^a	76,8 ^c	76,1 ^b	82,2
	a*	2575,7	< 0,0001	-2,4 ^c	-4,8 ^a	-4,4 ^b	-4,6
	b*	434,8	< 0,0001	31,1 ^c	28,3 ^a	28,7 ^b	31,1

Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (test LSD) ; (*) : n= 1080 pour les mesures de couleur (paramètres L, a, b) et n= 180 pour les mesures de fermeté (paramètres F et W) ; (**): n= 432 pour les mesures de couleur et n= 72 pour les mesures de fermeté.

II.2.2. Altérations microbiologiques et entrée en fermentation

II.2.2.i) Contamination microbiologique

La Braeburn et la Gala ont fait l'objet d'une étude microbiologique au cours des 12 jours de stockage (au début, au milieu et en fin de stockage). Aucun des trois organismes pathogènes recherchés (*Listeria monocytogenes*, *Salmonella spp.* et *Escherichia coli*) n'est détecté sur les tranches de pomme au bout de 12 jours de stockage, et ce quelque soit l'atmosphère.

Le comptage des moisissures sur tranches conservées sous N₂ et N₂/CO₂ ne dépasse pas les 3x10² d'Unités Formant Colonies (UFC)/g au cours du stockage. Pour les tranches conservées sous Air cependant, plus de 1,5x10⁵ UFC/g sont dénombrées dès le premier jour

de stockage. Un tel niveau de contamination, un jour seulement après la préparation des tranches, met en évidence l'apport de fortes charges microbiologiques en conditions industrielles. La préparation des pommes quatrième gamme en conditions industrielles demande donc un contrôle conséquent des contaminations microbiologiques potentielles.

Le développement de la **flore mésophile totale** est plus conséquent sur tranches conservées sous Air mais ne dépasse pas les recommandations officielles de 5×10^5 UFC/g (*Ministère Français de l'Agriculture et de la Pêche, 2001*). Cependant, plus de $4,1 \times 10^6$ UFC/g sont détectées sur tranches de Braeburn après 12 jours de conservation sous N_2/CO_2 . Toutefois, de telles concentrations sont souvent rapportées sur les fruits et légumes quatrième gamme et n'altèrent pas nécessairement la qualité du produit (*Nguyen-The et Carlin, 1994*).

La principale source de contamination vient des **levures**, dont le développement démarre dès le premier jour de stockage, pour toutes les atmosphères et les variétés étudiées, et dépasse les $1,5 \times 10^5$ UFC/g au cours du stockage. Les tranches de Braeburn conservées sous Air présentent les niveaux de contamination les plus élevés. De telles concentrations ne sont cependant pas surprenantes. En effet, les levures présentes sur les légumes quatrième gamme ne sont généralement pas affectées par les atmosphères modifiées et leur croissance peut même être stimulée sous de telles conditions (*Nguyen-The et Carlin, 1994*).

Quelle que soit l'atmosphère de conservation considérée, aucune n'a été bénéfique pour limiter les altérations microbiologiques. Ces altérations ont par ailleurs pu participer à la dégradation de la fermeté observée pour les tranches de Gala sous N_2 .

II.2.2.ii) Teneur en éthanol tissulaire

L'entrée en fermentation des tranches est déterminée par dosage de l'éthanol tissulaire au cours du stockage. Les résultats obtenus pour les trois variétés de pomme ainsi que les trois atmosphères de conservation étudiées sont représentés Figure 34.

La concentration en éthanol tissulaire augmente au cours du stockage sous les atmosphères N_2 et N_2/CO_2 pour toutes les variétés, indiquant une entrée possible en fermentation des tranches. En effet, en anaérobiose, le métabolisme tissulaire passe du type catabolique au type fermentaire, aboutissant à l'accumulation de divers métabolites dont l'éthanol (*Varoquaux et Wiley, 1994*). Les teneurs en éthanol trouvées sont similaires à celles rapportées sur tranches de Golden conservées sous des atmosphères sans oxygène, composées de gaz nobles ou à 100 % N_2 (*Ozdemir et al., 2004*). Dans le cas présent, l'éthanol détecté peut cependant également provenir de la présence de levures sur les tranches, décrite précédemment.

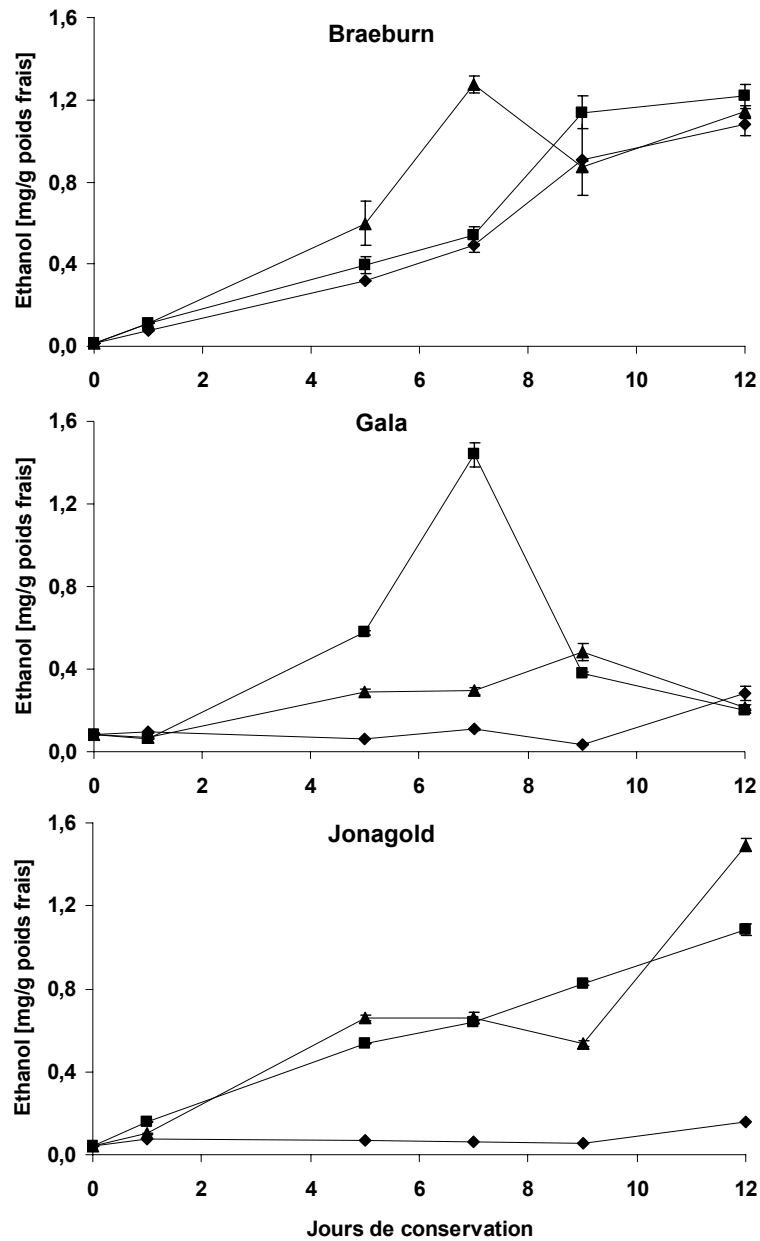


Figure 34 : teneur en éthanol tissulaire des tranches de pomme quatrième gamme au cours des 12 jours de conservation sous atmosphère modifiée.
 Jour 0 : fruit frais ; (◆) : Air ; (■) : N₂ ; (▲) : N₂/CO₂.

Pour les tranches de **Gala** et de **Jonagold** conservées sous **Air**, la teneur en éthanol tissulaire ne dépasse pas les 0,1 mg/g durant le stockage. L'éthanol commence toutefois à s'accumuler au 12^{ème} jour pour ces deux variétés. Dans le cas de la **Braeburn** cependant, l'accumulation d'éthanol dans les tranches conservées sous Air est similaire à celle dans les tranches conservées sous N₂ et N₂/CO₂. Cette accumulation sous atmosphère non anoxique peut être attribuée à la forte contamination par les levures, mentionnée précédemment sur ces tranches. Cependant, cela a été précisé dans la section Démarche (§ II.2.2.ii), des mesures ponctuelles sur barquettes conditionnées sous Air au bout de 12 jours indiquent une teneur résiduelle en oxygène parfois très faible (0,1 %). Sur certaines barquettes cette teneur a donc pu aisément

descendre à 0 %. Dans le cas de la Braeburn, les fruits choisis sont d'un calibre plus important que pour la Gala. Un demi fruit est donc susceptible de consommer plus d'oxygène et la teneur en oxygène résiduelle de la barquette peut chuter plus rapidement. Des conditions anaérobies ont ainsi pu être atteintes pour la Braeburn conservée sous Air et provoquer une entrée en fermentation du produit, dont la conséquence serait la forte teneur en éthanol mesurée sur ces tranches. Le même raisonnement peut toutefois s'appliquer à la Jonagold, dont le calibre est équivalent à la Braeburn, mais pour laquelle les tranches conservées sous Air ne présentent pas d'augmentation de la teneur en éthanol tissulaire. Une mesure de la respiration des produits au cours de la conservation aurait permis de compléter cette étude mais n'a pas pu être réalisée suite à des contraintes industrielles.

Les tranches de pomme conservées sous atmosphères sans oxygène (N₂ et N₂/CO₂) semblent donc avoir subi un départ en fermentation, comme l'indique l'augmentation de la teneur en éthanol tissulaire au cours des 12 jours de stockage. Ce phénomène n'est pas observable pour les tranches conservées sous Air, en dehors du cas particulier de la Braeburn. Cependant, les fortes contaminations microbiologiques par les levures observées sur ces tranches peuvent également être responsables de la forte teneur en éthanol mesurée.

L'entrée en fermentation ne se traduit pas nécessairement par une perte des qualités gustatives du produit dans la mesure où les métabolites produits peuvent ne pas être détectés sensoriellement. La pomme est par ailleurs un fruit supportant assez bien la privation d'oxygène et l'accumulation de CO₂ pouvant en résulter, toxique pour la plupart des tissus végétaux (Marquès, 1994). Un test informel d'acceptabilité sensorielle des tranches peut permettre d'apporter des indications sur la détection d'odeur ou d'arôme indésirables liés à la fermentation.

II.2.3. Acceptabilité sensorielle du produit

Au cours de leur conservation sous atmosphère modifiée, les tranches de pommes sont dégustées de façon informelle. Cette évaluation a pour objectif de vérifier si le maintien de la couleur et de la fermeté sous atmosphères privées d'oxygène s'accompagne ou non du développement d'odeur ou d'arôme fermentaires désagréables.

Les tranches de pomme conservées sous **Air** sont refusées par plus de la moitié des dégustateurs dès le premier jour pour **Gala** et au jour 6 pour **Braeburn et Jonagold**. Comme l'indiquent les dégustateurs, la raison de ce rejet est essentiellement basée sur l'aspect brun des tranches, mentionné précédemment et illustré Figure 35.

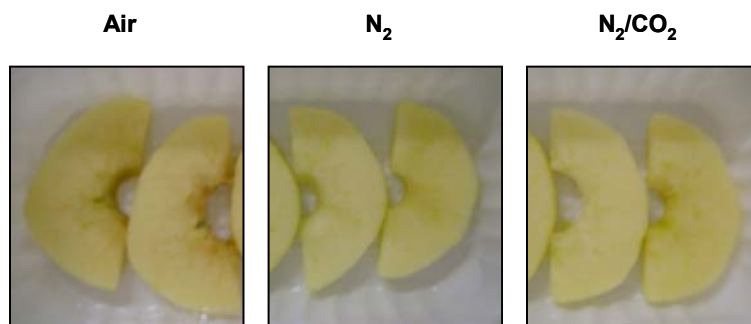


Figure 35 : aspect visuel de tranches de Braeburn après 5 jours de conservation sous Air, N₂ et N₂/CO₂.

Sous N₂ et N₂/CO₂ l'acceptabilité varie selon la variété considérée.

- La **Gala** conservée sous N₂ est rejetée par plus de la moitié des dégustateurs à chaque séance excepté le jour 6. L'hétérogénéité des barquettes entre elles peut être en partie responsable de cette particularité au jour 6. Conservée sous N₂/CO₂, la Gala est rejetée par plus de la moitié des dégustateurs au jour 6. Pour ces deux atmosphères, les défauts cités par plus de la moitié des dégustateurs sont la texture, considérée comme molle farineuse, et, dans une moindre mesure, le goût moisi/fermenté.
- La **Jonagold** est rejetée sous N₂/CO₂ par plus de la moitié des dégustateurs à chaque séance excepté le jour 6. Conservée sous N₂, elle est rejetée par plus de la moitié des dégustateurs aux jour 6 et 8 mais curieusement, seule la moitié des dégustateurs la rejette au jour 12. Cependant, les évaluations aux jours 8 et 12 n'ont pu être réalisées que par 4 personnes. Les raisons de rejet les plus fréquentes pour la Jonagold sont la texture, molle et farineuse, et le goût moisi/fermenté.
- Dans le cas de la **Braeburn**, les tranches conservées sous N₂/CO₂ sont rejetées au jour 6 par plus de la moitié des dégustateurs mais, conservées sous N₂, elles sont toujours acceptées par au moins la moitié des dégustateurs jusqu'au jour 8. L'évaluation au jour 12 n'a pas pu être réalisée pour cette variété mais elle reste la seule à être acceptée tout au long de son évaluation. Le rejet de ces tranches semble surtout lié à leur goût fade, mais un goût moisi/fermenté est également cité, dans une moindre mesure.

Les différents travaux réalisés sur pomme quatrième gamme montrent souvent la nécessité de compléter les évaluations instrumentales ou biochimiques par des évaluations sensorielles (Gil et al., 1998; Gunes et al., 2001; Rocculi et al., 2004). En effet, une atmosphère modifiée donnée peut donner de bons résultats sur la préservation de la fermeté ou l'inhibition du brunissement mais aboutir à la formation d'odeurs et d'arômes désagréables. Une telle atmosphère ne peut donc pas être considérée comme totalement adéquate pour la préservation

des tranches de pomme. Par ailleurs, l'accumulation de métabolites fermentaires peut être favorisée par une atmosphère donnée sans être pour autant jugée néfaste lors de la consommation du produit. Dans le cas présent, les atmosphères N₂/CO₂ et N₂ donnent chacune des bons résultats pour le maintien de la fermeté et de la couleur selon la variété considérée mais les tranches de Gala et de Jonagold conservées sous de telles atmosphères sont rejetées pour leur texture et leur goût fermenté. De tels défauts sont moins souvent mentionnés pour les tranches de Braeburn, bien que la teneur en éthanol tissulaire de ces tranches augmente au cours du stockage sous atmosphères privées d'oxygène, au même titre que la Gala ou la Jonagold. En outre, le brunissement est souvent considéré comme le paramètre critique de qualité des pommes quatrième gamme (Rocha *et al.*, 1998; Rocha *et Morais*, 2003) et a conduit ici au rejet des tranches conservées sous Air. Ces tranches n'ont cependant jamais été refusées pour leur texture, et sont plutôt considérées comme juteuses et croquantes. Le brunissement peut donc être un bon critère d'acceptabilité des tranches de pomme quatrième gamme mais aussi être un critère trompeur de la qualité du produit.

Ces dégustations ponctuelles restent toutefois informelles et peu précises. La réalisation d'un profil sensoriel sur les tranches de pomme quatrième gamme permettrait de décrire plus précisément les caractéristiques sensorielles de ces produits.

II.2.4. Bilan sur les variétés et les atmosphères de conservation

Pour résumer graphiquement les résultats instrumentaux obtenus (couleur, fermeté et teneur en éthanol), une ACP normée est réalisée sur l'ensemble des données. Les moyennes seules étant considérées dans ce type d'analyse, les mesures sur fruits frais sont cette fois incluses. Par ailleurs, les résultats de fermeté et de couleur obtenus au jour 2 sont retirés des données, les mesures de la teneur en éthanol n'ayant pas été réalisées à cette date.

Les trois premières composantes de l'ACP représentent respectivement 45,8 %, 33,5% et 12,3 % de l'information (91,6 % au total) et sont gardées pour l'analyse.

Les variables colorimétriques contribuent le plus à la construction du premier axe de l'ACP (69,1 % au total), sur lequel le paramètre a* s'oppose aux paramètres L* et b* (Figure 36). La teneur en éthanol et les paramètres pénétrométriques F et W contribuent pour 72,1 % à la construction du deuxième axe. Ces deux axes permettent de séparer les variétés étudiées en trois groupes distincts.

La **Jonagold** est caractérisée par une fermeté faible et par des valeurs élevées des paramètres colorimétriques L* et b* par rapport aux autres variétés. La **Gala** est à l'inverse caractérisée

par des valeurs élevées pour le paramètre a^* . Enfin la **Braeburn** est la variété la plus ferme mais également celle présentant les plus fortes teneurs en éthanol.

Les paramètres L^* et a^* constituent un axe à 45° des deux premiers axes de l'ACP sur lequel ils sont opposés. Cet axe peut caractériser le brunissement et permet de distinguer au sein de chaque groupe de variétés les tranches conservées sous Air (voir groupes entourés Figure 36). Ces tranches sont caractérisées par des valeurs de L^* plus basses et des valeurs de a^* plus élevées que pour celles conservées sous les autres atmosphères.

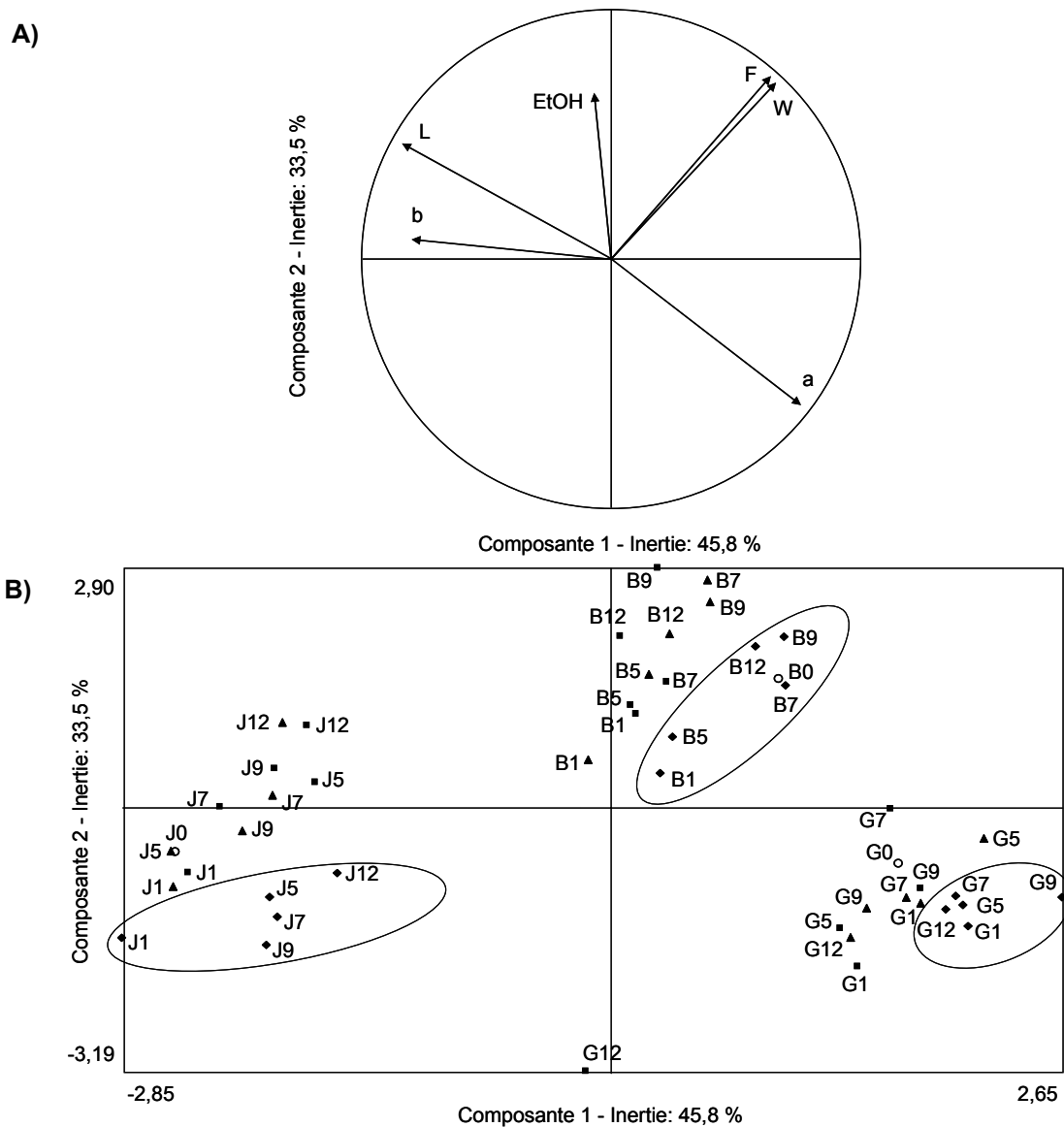


Figure 36 : représentation des deux premières dimensions de l'ACP sur l'espace des trois variétés de pomme quatrième gamme, conservées 12 jours sous atmosphères modifiées.
 A) cercle des corrélations des variables instrumentales ; B) carte des produits.
 Les symboles indiquent l'atmosphère ((\blacklozenge) : Air ; (\blacksquare) : N_2 ; (\blacktriangle) : N_2/CO_2 ; (\circ) : fruits frais), la première lettre la variété (Braeburn (B), Gala (G), Jonagold (J)), et le dernier chiffre les jours de stockage (0 : fruit frais).

L'axe 3 de l'ACP (non représenté ici) permet de faire une distinction supplémentaire entre les produits en terme de teneur en éthanol tissulaire. Cette variable contribue en effet pour 75,5 % à la construction de l'axe. L'axe 3 sépare principalement les tranches de Braeburn en début de stockage aux tranches des trois variétés à 12 jours de stockage sous les atmosphères N₂ et N₂/CO₂. Ce troisième axe illustre donc bien l'accumulation d'éthanol en fin de stockage sous atmosphères privées d'oxygène.

La Braeburn est donc la variété qui reste la plus ferme avant et après transformation. Malgré une accumulation d'éthanol plus marquée pour cette variété que pour les autres, même lors de la conservation sous Air, des dégustations informelles n'ont pas conduit au rejet majoritaire de ces tranches après 8 jours de conservation sous N₂. Cette atmosphère est par ailleurs celle qui donne les meilleurs résultats de préservation de la couleur. Elle n'a pas non plus conduit à des développements de microorganismes plus particulièrement marqués que sous les autres atmosphères. **Sur l'ensemble de ces critères, le choix variétal de la Braeburn, combiné à l'application d'une atmosphère modifiée à 100 % d'azote, semble donc être le meilleur compromis pour la préservation des tranches de pommes quatrième gamme, et ce jusqu'à 8 jours à 4 °C.**

II.3. CONCLUSION

Le suivi de conservation des tranches de Braeburn, Gala et de Jonagold, préparées en conditions industrielles et conditionnées sous différentes atmosphères modifiées, révèle des différences d'impact dans le bénéfice des atmosphères selon la variété.

Un conditionnement initial sous air provoque un brunissement des tranches en moins de 24 heures malgré l'application d'un bain anti-brunissement au cours de leur préparation. L'utilisation d'atmosphères privées d'oxygène inhibe ce phénomène mais provoque une entrée en fermentation du produit, indiquée par une accumulation d'éthanol tissulaire. Cette accumulation n'est cependant pas toujours la source principale d'un rejet du produit à la dégustation. L'effet de l'atmosphère sur la fermeté change d'une variété à l'autre, l'utilisation d'un 100 % azote donnant de meilleurs résultats sur la Jonagold et la Gala se conservant mieux sous Air puis sous le mélange N₂/CO₂. Dans le cas de la Braeburn, la fermeté des tranches est préservée, quelque soit l'atmosphère. Aucune atmosphère ne s'est cependant révélée particulièrement bénéfique pour prévenir la contamination microbiologique, celle-ci provenant essentiellement des levures. La préparation en conditions industrielles, plus

représentative de conditions réelles de production que celles du laboratoire, pourrait être en partie responsable de certaines fortes contaminations microbiologiques.

En considérant la couleur, la fermeté, l'entrée en fermentation et l'acceptabilité du produit, les meilleurs résultats sont obtenus sur la Braeburn conditionnée sous 100 % d'azote. Sous de telles conditions, les tranches sont acceptées jusqu'à 8 jours après leur préparation et leur couleur et leur fermeté sont préservées. Cette atmosphère donne également les meilleurs résultats sur la Jonagold mais la Gala est cependant mieux préservée avec le mélange N₂/CO₂. Ces résultats méritent cependant d'être étoffés, notamment par une étude plus approfondie de l'entrée en fermentation du produit par des mesures de CO₂, d'O₂ et d'éthanol gazeux, indicatives de la respiration des tranches et de leur entrée en fermentation.

La Braeburn donne les meilleurs résultats de conservation, mais aussi les plus réalistes en terme d'acceptabilité par un consommateur. Dans la suite de ce travail, seule cette variété sera donc conservée. D'après l'étude bibliographique présentée en première partie de ce travail, les polyphénols sont impliqués dans le brunissement enzymatique du produit. De même, les polysaccharides pariétaux peuvent intervenir au niveau de la fermeté. Il sera donc intéressant d'étudier l'influence des atmosphères de conservation sur ces composés et de vérifier si le bénéfice du 100 % azote est décelable à ce niveau.

III. Conclusion de la première partie

La caractérisation physique et sensorielle des produits transformés permet d'établir différentes conclusions.

Dans le cas de la compote, cette étude a permis de souligner les grandes spécificités des compotes C par rapport aux produits du commerce. Ces compotes sont ainsi décrites comme onctueuses et présentant une odeur et un arôme confit. Ces caractéristiques les distinguent des autres produits étudiés. Sur un nombre relativement faible de produits (sept compotes en dehors des compotes C) des différences sensorielles marquées sont apparues, témoins d'une diversité aromatique et texturale de ces produits pourtant banalisés.

Les mesures sensorielles et instrumentales ont par ailleurs mis en évidence des différences significatives entre les lots A et B en terme de propriétés texturales. Ces lots correspondent à des pommes conservées plus ou moins longtemps sous atmosphère contrôlée. Ces différences texturales peuvent donc potentiellement provenir d'une différence dans le degré de maturité (post-récolte) des fruits utilisés. La caractérisation biochimique de ces lots, présentée dans une seconde partie, pourra confirmer ou non cette hypothèse et indiquer si ces différences physiques et sensorielles se retrouvent également au niveau de la qualité nutritionnelle des produits.

Dans le cas de la pomme quatrième gamme, la caractérisation physique et sensorielle, portant sur trois variétés et trois atmosphères de conservation, témoigne de la faisabilité industrielle de ce type de produit. Des différences d'impact des atmosphères en fonction de la variété utilisée sont mises en évidence. Ainsi la Braeburn et la Jonagold se conservent mieux sous 100 % d'azote tandis que la Gala est mieux préservée sous Air puis sous le mélange N₂/CO₂. La préparation en conditions industrielles des produits est par ailleurs source d'une forte contamination microbiologique, essentiellement par les levures. La conservation sous les atmosphères privées d'oxygène utilisées permet de maintenir la couleur des tranches de pomme mais provoque une entrée en fermentation du produit. Cette entrée en fermentation s'est révélée préjudiciable pour l'acceptabilité sensorielle de la Gala et de la Jonagold mais a eu moins d'impact sur la durée d'acceptabilité de la Braeburn.

La Braeburn donne ainsi les meilleurs résultats, si elle est conservée sous 100 % d'azote. Cette variété, la plus réaliste en vue d'une commercialisation, est la seule conservée pour le suivi des composés d'intérêt nutritionnel. Ce suivi permettra par ailleurs de vérifier si une

atmosphère bénéfique pour la maintien en vie des tissus, sous l'aspect de la préservation de la couleur et la fermeté, l'est aussi pour le maintien de sa qualité nutritionnelle.

De manière plus générale, en tenant compte de l'intérêt de ces deux produits transformés, la compote se distingue par sa préservation dans le temps. En effet, les lots de compotes étudiés ont été consommés des mois après leur préparation. En revanche, la durée de vie de la pomme quatrième gamme préparée en conditions industrielles se limite au maximum à une dizaine de jours. Cette durée de vie est même inférieure à celle du fruit frais, conservable plusieurs mois après récolte sous atmosphère contrôlée. A l'inverse de la compote, stockée à température ambiante, la conservation du fruit quatrième gamme impose également de respecter la chaîne du froid. En terme de praticité de consommation le potentiel de la compote est donc supérieur à la quatrième gamme. Sa seule limite est la nécessité d'une cuillère pour une consommation en « nomade ». Cependant, l'apparition de compotes à boire en format gourde permet de s'affranchir de ce problème.

L'intérêt finalement limité de la quatrième gamme d'un point de vue pratique pour une consommation en « nomade » peut cependant être tempéré par son intérêt nutritionnel par rapport à la compote. La seconde partie des résultats de ce travail, consacrée au suivi des composés d'intérêt nutritionnel pour ces deux produits, va permettre de confirmer ou non ce point.

Deuxième partie : suivi des composés d'intérêt nutritionnel

Cette deuxième partie de résultats est consacrée au suivi des composés d'intérêt nutritionnel au cours du procédé de transformation de la compote de pomme et au cours de la conservation des tranches de pomme quatrième gamme. Elle s'articule autour de trois chapitres.

Les deux premiers chapitres sont consacrés au procédé de transformation de la compote. Le premier chapitre concerne le suivi des polyphénols et de la capacité antioxydante au cours de ce procédé. Une description des méthodes utilisées précède la présentation des résultats. Une première partie décrit la procédure suivie pour l'identification des composés avant une seconde partie sur l'évolution de la composition phénolique du produit au cours du procédé. Une étude sur l'évolution de la capacité antioxydante complète ensuite cette approche. Enfin, une dernière partie dresse un bilan sur l'impact du procédé sur cette première famille de composés d'intérêt nutritionnel.

Le second chapitre s'articule de façon similaire au premier mais porte sur le devenir des fibres alimentaires au cours du procédé. L'évolution de la teneur en fibres à chaque étape du procédé est présentée en première partie des résultats. Les modifications de leur composition sont ensuite précisées. Enfin, les modifications de propriétés d'hydratation sont évoquées dans une troisième partie avant un bilan sur l'impact du procédé.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à la quatrième gamme. Après une présentation des méthodes employées, l'évolution de la teneur et de la composition des fibres au cours de la conservation est détaillée dans une première partie de résultats. La partie suivante décrit l'impact de la conservation sur les polyphénols et la capacité antioxydante. Enfin, la dernière partie présente un bilan sur le devenir de ces deux familles de composés d'intérêt nutritionnel au cours de la conservation quatrième gamme.

I. Effet du procédé compote sur les polyphénols et la capacité antioxydante

Les polyphénols sont des composés à fort potentiel santé chez l'homme, notamment grâce à leur capacité antioxydante. Naturellement présents dans la pomme, ils sont toutefois susceptibles d'être dégradés au cours des procédés de transformation agroalimentaires. En effet, d'après les différents travaux mentionnés dans l'étude bibliographique, la cuisson peut provoquer une perte de ces composés, notamment par solubilisation dans les liquides de cuisson. Ces travaux ne portent cependant généralement pas sur la pomme : peu de choses sont donc connues sur le comportement des composés phénoliques de ce fruit à la cuisson. La concentration des polyphénols dans l'épiderme de la pomme peut par ailleurs aboutir à une diminution de leurs teneurs dans les produits à base de fruits épluchés.

Le procédé compote combine cuisson et pasteurisation ainsi qu'une étape de raffinage. **La composition phénolique des fruits et la capacité antioxydante associée peuvent donc être modifiées au cours de la transformation en compote.**

Il apparaît dans l'étude bibliographique que peu d'auteurs se sont intéressés aux polyphénols de la compote. La composition phénolique de ce produit et son positionnement par rapport au fruit frais est donc mal connue. En outre, si l'impact de traitements individuels comme la cuisson a fait l'objet de quelques travaux, l'impact d'ensembles de traitements n'a en revanche pas été étudié.

Pour suivre le devenir des polyphénols de la pomme jusqu'à la compote, des prélèvements sont donc effectués à cinq étapes de la transformation : tri des fruits, cuisson, raffinage, sucrage (stockage de la purée dans un bac tampon) et pasteurisation. **Cette approche permet de mesurer l'impact des étapes du procédé en combinaison les unes avec les autres.**

La teneur en polyphénols totaux au cours de ces étapes est déterminée par colorimétrie selon la méthode de Folin-Ciocalteu. La composition phénolique est analysée par CLHP, éventuellement couplée à la spectrométrie de masse. Deux tests permettent de suivre la capacité antioxydante : le test DPPH et le test ORAC. Le premier est simple à mettre en œuvre et permet un criblage rapide de l'effet des étapes du procédé. Le second tend à s'imposer comme méthode officielle et permet de positionner la pomme et la compote parmi l'ensemble des fruits et légumes.

I.1. METHODES

I.1.1. Préparation des échantillons

Les différents prélèvements sont réalisés au cours du procédé de fabrication de la compote C selon la procédure décrite dans la section Démarche (§ II.1.3). Une aliquote des échantillons prélevés et congelés est lyophilisée et broyée dans l'azote liquide avec un mixer de cuisine. Les poudres lyophilisées obtenues sont préparées en double pour chaque échantillon, donnant un total de 40 poudres (5 étapes x 2 heures de prélèvement x 2 poudres x 2 lots). Dix poudres sont donc obtenues pour chaque type de prélèvement (LAH1, LAH2, LBH1 et LBH2). Ces poudres sont stockées dans un dessiccateur sous vide et à l'abri de la lumière. Leur teneur en eau résiduelle est estimée après une nuit de séchage à 105 °C.

I.1.2. Extraction des composés phénoliques

Les poudres de pommes sont extraites dans un système d'extraction accélérée (Accelerated Solvent Extraction System ou ASE) (ASE 300, Dionex, France). Un schéma récapitulatif de la procédure d'extraction est présenté Figure 37.

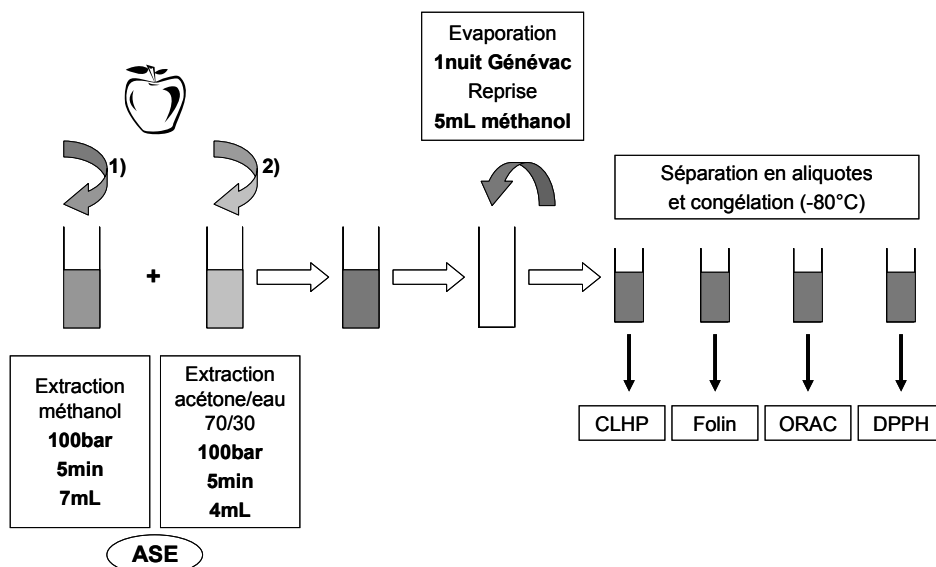


Figure 37 : procédure d'extraction des composés phénoliques.

Environ 300 mg de poudre pesés exactement sont déposés dans une cellule d'extraction 5 mL (Dionex, France) munie d'un filtre en fibre de verre (47 mm, Whatman). Le volume de la cellule est complété avec des billes en verre (3 mm). Chaque cellule est d'abord soumise à une extraction par du méthanol pendant 5 minutes sous une pression de 100 bars et à température ambiante (volume injecté : environ 7 mL). La cellule est ensuite purgée et le filtrat récupéré dans un flacon en verre. La cellule est alors soumise à une deuxième

extraction par un mélange acétone : eau (70 : 30 v/v) pendant 5 minutes sous une pression de 100 bars (volume injecté : environ 4 mL). La cellule est à nouveau purgée et les deux filtrats sont combinés puis évaporés une nuit sous vide à 30 °C au Genevac (MiVac Duoconcentrator, Genevac Ltd, Angleterre). Le résidu obtenu est repris dans 5 mL de méthanol (qualité CLHP) et filtré sur polytetrafluoroethylene (PTFE, 40 µm). Cette extraction est effectuée sur chaque poudre des lots A et B.

Chaque extrait phénolique est séparé en quatre aliquotes, une pour le dosage CLHP, une pour le dosage des polyphénols totaux par Folin-Ciocalteu, une pour le test DPPH et une pour le test ORAC. Les aliquotes sont stockées à -80 °C jusqu'à analyse, sauf la fraction destinée à la CLHP, injectée le jour-même (Figure 37).

I.1.3. Dosage des polyphénols totaux par la méthode de Folin-Ciocalteu

La teneur en polyphénols totaux des solutions méthanoliques est déterminée par colorimétrie suivant la méthode de Folin-Ciocalteu (FC) modifiée par Tsao *et al.* (2003). Les extraits phénoliques obtenus par ASE sont dosés au plus tard dans les deux jours suivant leur préparation. A 200 µL de solution (diluée ou non dans du méthanol) sont ajoutés 1 mL de réactif de Folin-Ciocalteu (Fluka) puis 800 µL de Na₂CO₃ à 75 g/L. Le mélange est laissé 30 minutes à température ambiante. La coloration est alors lue à 765 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Safas UV mc² à double faisceau (Safas, Monaco) contre de l'eau. Pour chaque série d'échantillons un blanc préparé avec 200 µL de méthanol est dosé en parallèle. Sa valeur d'absorbance est soustraite aux valeurs obtenues pour les échantillons.

Les quantifications sont effectuées par rapport à deux gammes d'étalonnage, une avec l'acide gallique (Fluka) (composé couramment utilisé pour ce dosage mais absent dans la pomme) et l'autre avec l'acide 5'-caféoylquinique (acide chlorogénique, Fluka) (composé plus spécifique de la pomme). Les résultats sont exprimés en mg de ces composés équivalents par kg.

I.1.4. Dosage des polyphénols par CLHP

I.1.4.i) Appareillage et conditions d'analyse

Les analyses CLHP sont réalisées sur les solutions méthanoliques fraîchement préparées. La chaîne CLHP est un modèle Agilent 1200 (Agilent, Etats-Unis) équipée d'un système de dégazage, d'une pompe quaternaire, d'un système d'injection automatique thermostaté et d'un détecteur à barrette de diodes. La colonne utilisée est une colonne en phase inverse Nucléodur C18 Gravity (250 x 4,6 mm, taille des particules 5 µm, taille des pores 110 Å, Macherey

Nagel, Allemagne). Elle est thermostatée à 30 °C pendant les analyses. La phase mobile est un gradient (Tableau 23) avec en solvant A une solution d'eau acidifiée à 2,5 % (v/v) par de l'acide acétique et en solvant B une solution d'acétonitrile pur. Les échantillons sont réfrigérés à 4 °C jusqu'à leur analyse. Le débit est gardé constant à 1 mL/min et 10 µL d'échantillon sont injectés. La plage de détection s'étend de 190 à 950 nm.

Tableau 23 : gradient d'analyse CLHP.

Temps (min)	Solvant A (%)	Solvant B (%)
0	97	3
5	91	9
15	84	16
30	67	33
37	50	50
40	10	90
52	10	90
57	97	3
75	97	3

Solvant A : H₂O : CH₃COOH (97,5 : 2,5) (v/v) ; solvant B: acétonitrile.

I.1.4.ii) Spectrométrie de masse

Quelques essais en spectrométrie de masse couplée à la CLHP sont réalisés dans le cadre de cette étude. Ces analyses sont faites au laboratoire SCAS de l'Université d'Angers et impliquent l'utilisation d'un appareillage CLHP différent (modèle Alliance, Waters), à détecteur UV à double longueur d'onde (280 et 360 nm) couplé à un spectromètre de masse à source électrospray avec un analyseur à piège d'ions Esquire 3000 Plus (Bruker). Les composés élués sont analysés en mode négatif et positif. La colonne utilisée est la même que celle décrite précédemment mais la sensibilité de l'appareillage à l'acide implique de diminuer la teneur en acide du solvant A de 2,5 à 0,1 % (v/v). Le gradient reste inchangé.

I.1.4.iii) Standards

La plupart des composés phénoliques étudiés sont identifiés et quantifiés grâce à la réalisation de gammes de calibration avec des standards commerciaux. La (+)-catéchine et la (-)-épicatéchine sont fournis par Sigma. L'acide 5'-cafféoylquinique (acide chlorogénique) et la phloridzine proviennent de Fluka. La quercitrine, l'isoquercitrine, l'hyperoside, la rutine, la quercétine et la procyanidine B2 sont fournis par Extrasynthèse. Lorsque les quantités disponibles sont trop faibles la quantification se fait en équivalent molaire d'un composé proche et pour lequel il est possible de réaliser une gamme de calibration.

I.1.5. Evaluation de la capacité antioxydante

I.1.5.i) Test DPPH

Le test DPPH est réalisé à la Plateforme Technologique de Biologie Moléculaire d'Angers, par le Centre d'Innovation et de Transfert de Technologies des Productions Végétales Spécialisées (VALINOV), mis en place par le Pôle Vegepolys. Le protocole étant propriété de ce centre, un simple résumé de la procédure appliquée est présenté. Le test DPPH est basé sur la méthode de Brand-Williams *et al.* (1995), modifiée pour une lecture sur microplaque. Les échantillons, dilués dans le méthanol, sont déposés sur une microplaque en polystyrène 96 puits (Greiner, France) puis insérés dans un lecteur Polar Star Optima (BMG Labtechnologies, France). Une solution de DPPH à 1 mM dans le méthanol est ajoutée à chaque puits. La lecture se fait immédiatement puis après 30 minutes à l'obscurité, à température ambiante et à 510 nm. La capacité antioxydante est exprimée par rapport à une gamme d'étalon trolox (acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylique, Acros) dans le méthanol. Le trolox est un équivalent stable et soluble dans les solvants polaires de la vitamine E (tocophérol). Les résultats sont fournis en μM d'équivalent trolox puis calculés en mmol/kg. Les données obtenues sont des moyennes de deux (lot A) à trois (lot B) répétitions par échantillon.

I.1.5.ii) Test ORAC

Le test ORAC est également réalisé à la Plateforme Technologique de Biologie Moléculaire par le centre VALINOV sur les extraits méthanoliques de pomme et de compote du lot A. La méthode employée est celle décrite par Prior *et al.* (2003) sur microplaque. Ce test mesure l'oxydation de la fluorescéine (Acros) par des radicaux AAPH (Sigma) en présence ou non d'antioxydant. Les résultats sont fournis en μM d'équivalent trolox (Acros) puis calculés en mmol/kg. Les données obtenues sont des moyennes de trois répétitions par échantillon.

I.1.6. Traitements statistiques

Les données sont traitées par ANOVA et les groupes statistiques différenciés par le test LSD. Les deux lots et les deux heures de prélèvement constituent quatre types de matières premières différentes : LAH1, LAH2, LBH1 et LBH2. Les ANOVA prennent donc en compte le facteur étape de prélèvement et le facteur matière première. Les déviations standard (SD) sont calculées pour chaque échantillon en utilisant la somme des variances individuelles pondérée par les degrés de liberté individuels.

I.1.7. Bilan sur l'ensemble des mesures

Le Tableau 24 résume l'ensemble des analyses réalisées pour le dosage des polyphénols et de la capacité antioxydante au cours du procédé compote.

Tableau 24 : récapitulatif sur la caractérisation des composés phénoliques au cours du procédé compote.

Lot	Heure de prélèvement	Etape de prélèvement	Etat du produit	Mesure effectuée
A et B	H1 et H2	Toutes	Lyophilisat en poudre broyé au mixeur	Extraction ASE : 1 extraction x 2 poudres
A et B	H1 et H2	Toutes	Extrait ASE	Dosage Folin : 2 mesures Dosage CLHP : 1 mesure
B	H1 et H2	Toutes	Extrait ASE	Dosage DPPH : 3 mesures
A	H1 et H2	Toutes	Extrait ASE	Dosage DPPH : 2 mesures
A	H1 et H2	Tri Pasteurisation	Extrait ASE	Dosage ORAC : 3 mesures

I.2. RESULTATS ET DISCUSSION

I.2.1. Identification et quantification des composés phénoliques

I.2.1.i) Utilisation des standard commerciaux et la spectrométrie de masse

Avant d'étudier l'impact du procédé de transformation sur les polyphénols, une pré-étude méthodologique est réalisée pour identifier les composés phénoliques sur le profil obtenu à partir des extraits ASE. La Figure 38 présente les profils chromatographiques obtenus à 280 et à 360 nm en conditions d'analyse CLHP seule (solvant A à 2,5 % d'acide acétique) (conditions A) et CLHP couplée à la spectrométrie de masse (solvant A à 0,1 % d'acide acétique) (conditions B). Les profils présentés sont obtenus sur des extraits de compote.

Une première série d'identifications est possible grâce à l'injection de composés standard. Les pic A1 et A2 correspondent respectivement aux standards (+)-catéchine (CAT) et acide 5'caféoylquinique (CQ). Ces deux composés sortent en même temps en conditions B (pic B1+B2). Les pics A3 et B3 correspondent au standard de la procyanidine B2 (B2) et les pics A4 et B4 à la (-)-épicatéchine (EC). Les pics numérotés de A7 à A11 et de B7 à B11 sont surtout visibles à 360 nm. A7 et B7 correspondent au standard de la rutine (Q3RUT), A8 et B8 à celui de l'hyperoside (Q3GAL) et A9 et B9 à celui de l'isoquercitrine (Q3GLC).

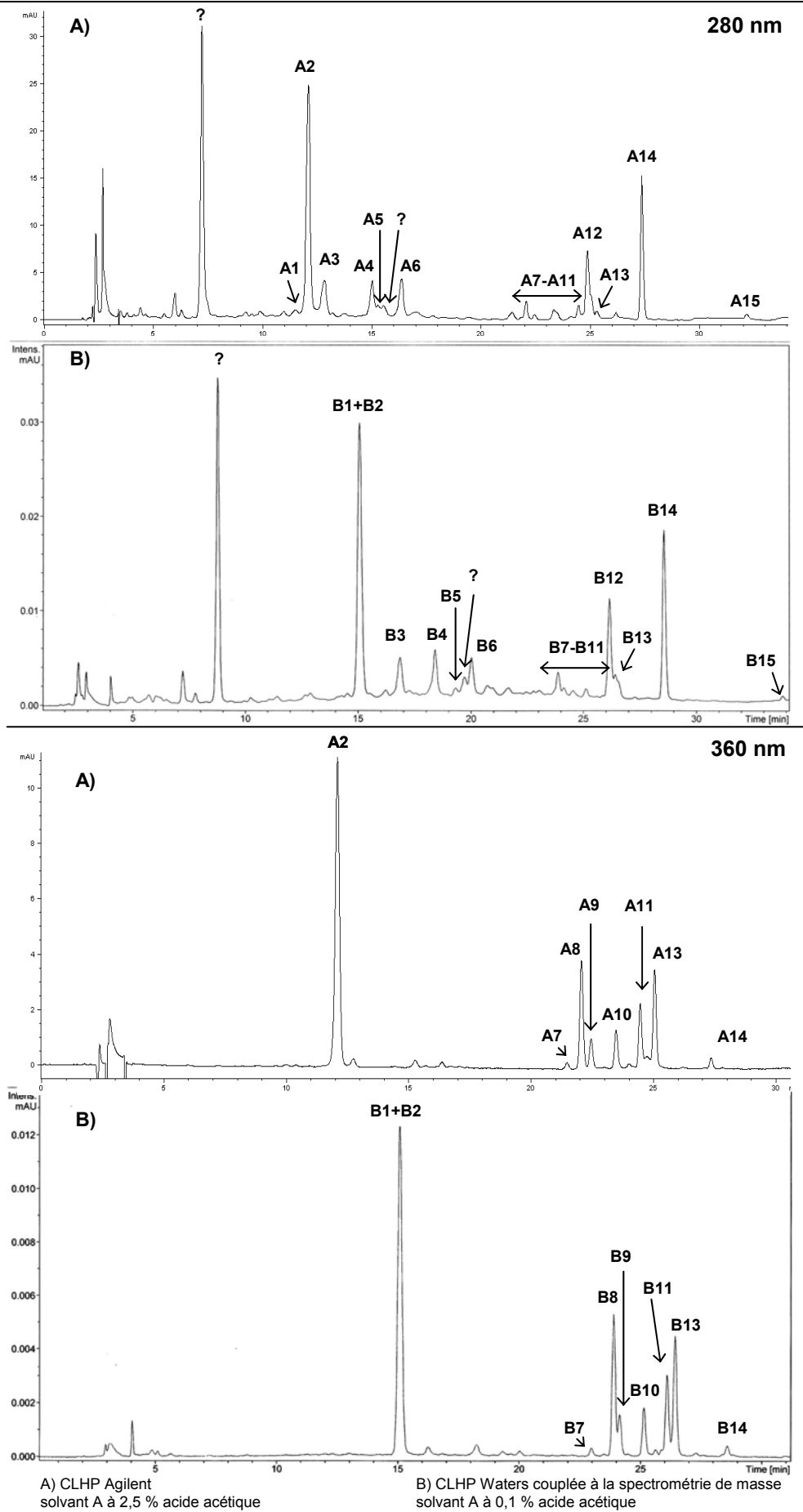


Figure 38 : profils chromatographiques à 280 nm et à 360 nm sur extraits phénoliques de compote.

Enfin, les standards de la phloridzine (PLZ) et de la quercétine (Q3H) sont détectés au niveau des pics A14 et B14 et A15 et B15, respectivement. Pour information, ces composés ont également fait l'objet d'une analyse en spectrométrie de masse mais elle ne sera pas détaillée. Les pics marqués d'un point d'interrogation Figure 38 n'ont pas pu être identifiés.

L'analogie des profils en conditions A et B permettent d'identifier le pic A12 (temps de rétention 24,8 min) et B12 (temps de rétention 26,1 min) comme correspondant au même composé. Ce pic est le seul du massif l'entourant à absorber uniquement à 280 nm.

En mode positif (conditions B) le pic B12 fournit des signaux m/z à 569, 437 et 275 (Figure 39). Le signal m/z à 591 correspond probablement à un adduit sodium de l'ion 569.

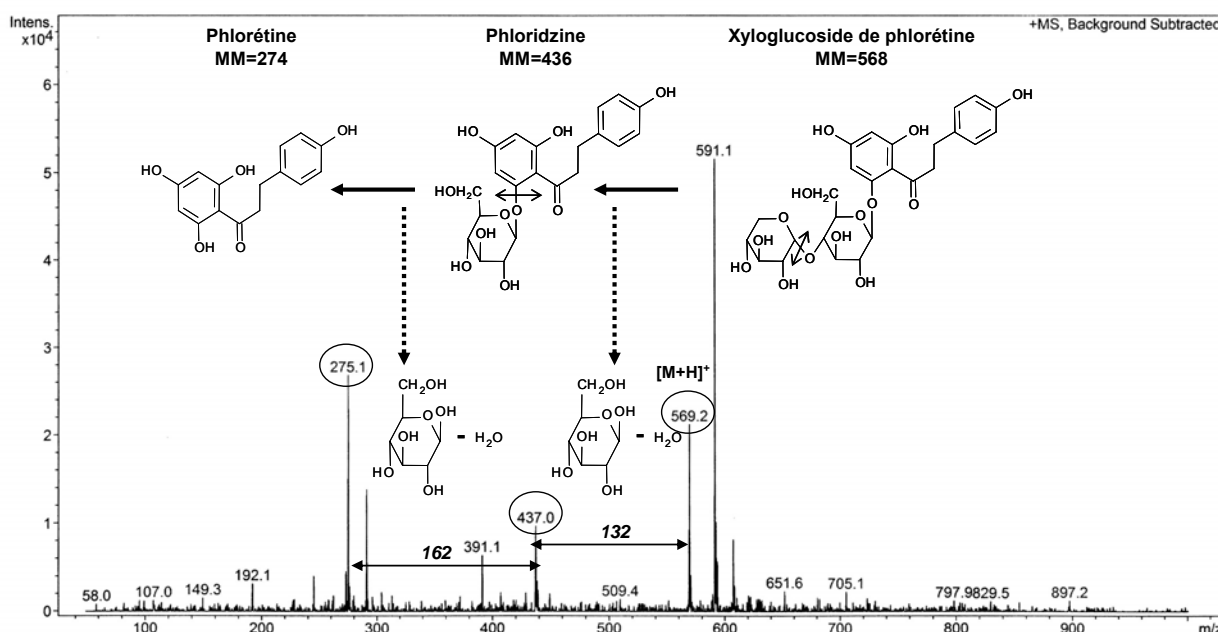


Figure 39 : spectre MS en mode positif du pic B12 (fragmentation de l'ion 569).

Ces signaux peuvent correspondre aux ions xyloglucoside de phlorétine $[XPL + H]^+$, phloridzine $[PLZ + H]^+$ et phlorétine $[PH + H]^+$, respectivement. Ces deux derniers ions mettent en évidence la structure du xyloglucoside de phlorétine : l'ion $[PLZ + H]^+$ de masse 437 correspond à la perte du xylose (150-18) et l'ion $[PH + H]^+$ de masse 275 correspond à la perte du glucose (180-18), comme explicité Figure 39. Ces ions permettent de désigner les pics B12 et A12 comme étant le xyloglucoside de phlorétine (noté XPL). Il est quantifié en équivalent molaire de phloridzine.

Au regard de l'analogie entre les profils obtenus à 360 nm, les pics A10 et B10, sortant respectivement à 23,5 et 24,5 min, semblent correspondre au même composé. Il en va de même pour les pics A11 et B11, sortant respectivement à 25,0 et 26,0 min.

En mode positif (conditions B) les pics B10 et B11 fournissent tous les deux un spectre similaire, avec deux signaux m/z à 435 et 303 (Figure 40). Ces signaux peuvent correspondre aux ions quercétine glycosylée par un pentose [Q3Pentose + H]⁺ et quercétine [QE + H]⁺, respectivement. L'ion [QE + H]⁺ correspond à la perte du pentose (150-18), comme le détaille la Figure 40. Les pics A10 et A11 correspondent donc à des pentosides de quercétine.

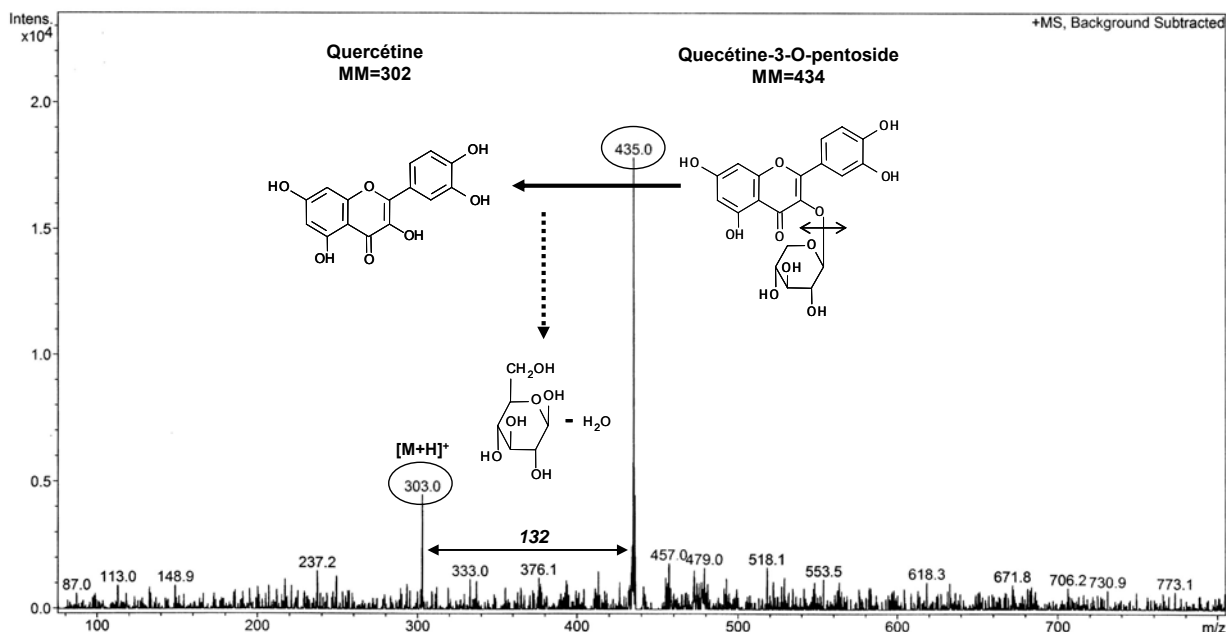


Figure 40 : spectre MS en mode positif du pic B11 (fragmentation de l'ion 435).

Au vu des autres flavonols déjà identifiés et des composés présents habituellement dans l'épiderme des pommes, ces pics peuvent correspondre à l'avicularine (Q3ARA) ou bien à la reynoutrine (Q3XYL) (Price *et al.*, 1999). Dans des conditions chromatographiques proches des conditions B (colonne 5 μ m en phase inverse ; solvant A : eau : tétrahydrofurane : acide trifluoroacétique (92 : 2 : 0,1) ; solvant B : acétonitrile ; gradient en pourcentage croissant d'acétonitrile), Price *et al.* (1999) observent une élution des flavonols de la pomme dans l'ordre suivant : rutine, hyperoside, isoquercitrine, reynoutrine, avicularine, quercitrine. Le profil obtenu par ces auteurs à 360 nm sur pomme avec épiderme est par ailleurs très proche de celui obtenu en conditions A et B. Le pic A10 est donc probablement la reynoutrine (notée Q3XYL) et le pic A11 l'avicularine (notée Q3ARA). Ces composés sont quantifiés en équivalent molaire de quercitrine.

I.2.1.ii) Utilisation des spectres d'absorption

Pour les autres composés natifs de la pomme encore non identifiés il n'a pas été possible de procéder par analogie de profil. La superposition des chromatogrammes pour les temps de

réretention concernés est en effet de mauvaise qualité et ne permet pas de retrouver les pics chromatographiques d'une condition à l'autre. Ces composés ne sont pas non plus assez bien séparés en conditions B pour avoir des spectres de masse interprétables.

Deux pics bien séparés et visibles à 320 nm (Figure 41, pics A5 et A6) sont cependant typiquement retrouvés sur les chromatogrammes obtenus en conditions A. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption des acides hydroxycinnamiques, il est donc plus aisé d'y identifier des composés qu'à 280 nm.

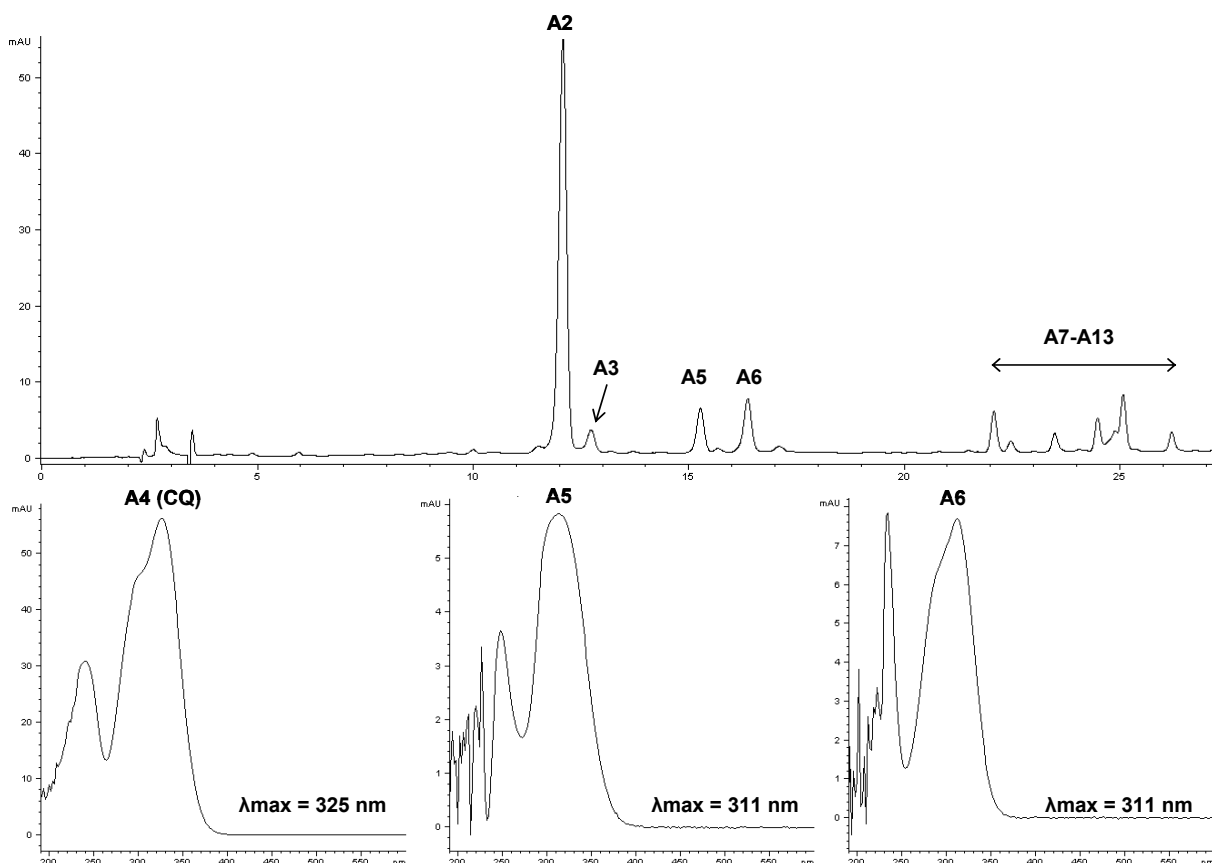


Figure 41 : profil chromatographique à 320 nm (conditions A) sur extrait phénolique de pomme non pelées et spectres d'absorption de 200 à 600 nm des composés A4, A5 et A6.

Pour pouvoir identifier les composés A5 et A6 leurs spectres d'absorption sont récupérés et comparés à celui de l'acide 5'-caféoylquinique (CQ), composé noté A4 sur les chromatogrammes (Figure 41).

Le composé A6 présente un spectre d'absorption avec un épaulement vers 285 nm suivi d'un maximum d'absorption à 311 nm. Un des principaux acides hydroxycinnamiques de la pomme encore non-identifié ici est l'acide *para*-coumaroylquinique. Le spectre d'absorption de ce composé présente cet épaulement et un maximum bien défini à 311 nm, similaire à celui observé pour le composé A5 (Sanoner, 2001). Ce composé peut donc correspondre à l'acide

para-coumaroylquinique (noté pCQ). Il est quantifié en équivalent molaire d'acide 5'-caféoylquinique.

Le composé A6 possède également un maximum d'absorption à 311 nm et pourrait être lié à la famille des acides caféoylquiniques. L'acide 5'-caféoylquinique est généralement le plus abondant des acides caféoylquiniques dans la pomme mais il est souvent accompagné d'autres isomères comme l'acide 3'-caféoylquinique ou 4'-caféoylquinique (Nicolas, 1994). Dans ses travaux sur l'oxydation du jus de pomme, Bernillon (2005) mentionne par ailleurs la présence d'acide 3'-caféoylquinique. Les conditions chromatographiques appliquées dans cette étude sont très proches de celles utilisées ici, le composé A6 peut donc correspondre à un isomère de l'acide 5'-caféoylquinique. Ce composé, noté iCQ, est quantifié en équivalent molaire d'acide 5'-caféoylquinique.

La Figure 41 souligne par ailleurs une absorption à 320 nm au niveau du pic A3 correspondant à la procyanidine B2 (identifiée par son standard commercial). Cette caractéristique peut surprendre dans la mesure où la procyanidine B2 a un maximum d'absorption situé dans une gamme étroite autour de 280 nm (Figure 42, spectre du standard) Le spectre d'absorption de ce composé B2 est donc comparé au standard (Figure 42).

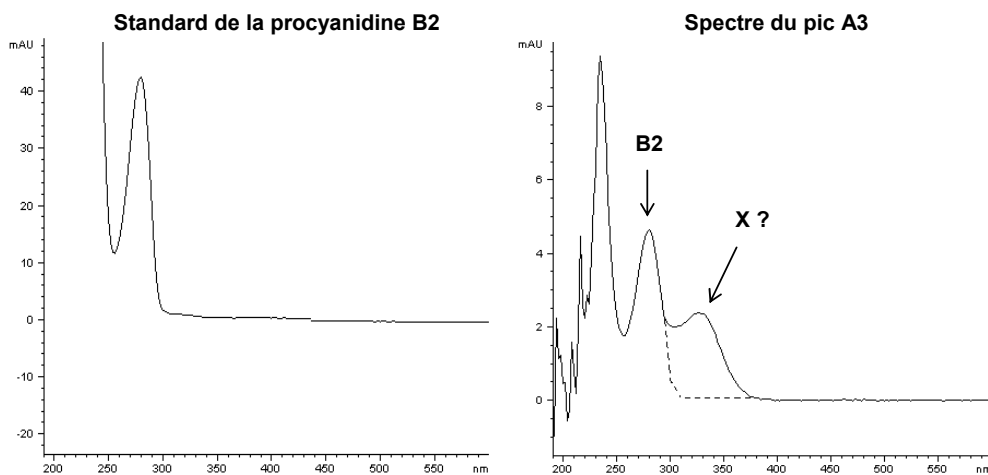


Figure 42 : spectres d'absorption de 200 à 600 nm du standard de la procyanidine B2 et du pic A3. Les traits pointillés marquent l'allure attendue du spectre du composé B2.

Cette comparaison révèle la présence d'un autre composé (noté X sur la Figure 42) susceptible d'être co-élué avec la procyanidine B2. Ce composé n'a pas pu être identifié et biaise les valeurs d'intégration obtenues sur le pic B2. Les résultats de cette étude concernant la procyanidine B2 seront donc à nuancer par la suite.

Caractérisation du profil phénolique

Un récapitulatif des méthodes d'indentification et de quantification adoptées par composé est présenté Tableau 25.

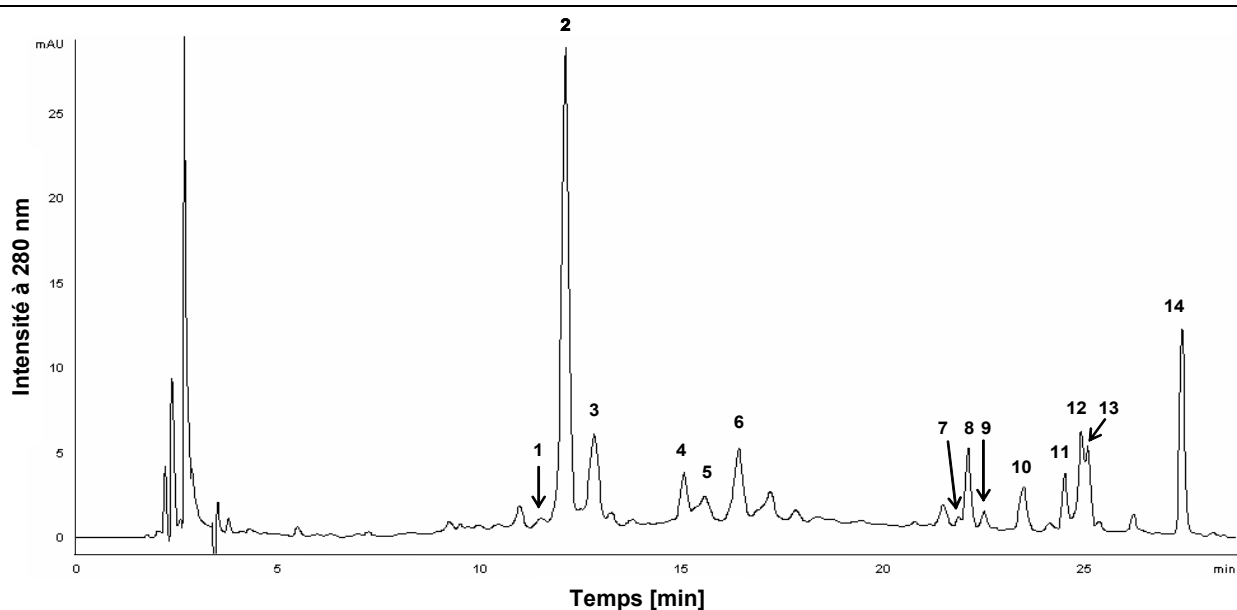
Tableau 25 : caractéristiques des composés identifiés et méthodes employées.

Composé phénolique (λ nm)	MM (g/mol)	TR (min)	Identification	Quantification
Flavan-3-ols (280 nm)				
(+)-catéchine (CAT)	290	11,5	Standard	Standard
(-)-épicatéchine (EC)	290	14,9	Standard	Standard
Procyanidine B2 (B2)	579	12,8	Standard	Eq. mol. EC
Dihydrochalcones (280 nm)				
Xyloglucoside de phlorétine* (XPL)	568	24,8	LC-MS : analogies profils	Eq. mol. PLZ
Phloridzine (PLZ)	436	27,3	Standard	Standard
Acides hydroxycinnamiques (320 nm)				
Acide 5' caféoylquinique (CQ)	354	12,0	Standard	Standard
Isomère acide 5' caféoylquinique*(iCQ)	354	15,3	Spectre d'absorption ($\lambda_{\max} = 311$ nm)	Eq. mol. CQ
Acide p-coumaroylquinique* (pCQ)	338	16,4	Spectre d'absorption ($\lambda_{\max} = 311$ nm)	Eq. mol. CQ
Flavonols (360 nm)				
Rutine (Q3RUT)	626	21,5	Standard	Eq. mol. Q3RHA
Hyperoside (Q3GAL)	464	22,1	Standard	Standard
Isoquercitrine (Q3GLC)	464	22,4	Standard	Standard
Reynoutrine *(Q3XYL)	434	23,5	LC-MS : analogies profils Littérature	Eq. mol. Q3RHA
Avicularine* (Q3ARA)	434	24,5	LC-MS : analogies profils Littérature	Eq. mol. Q3RHA
Quercitrine (Q3RHA)	464	25,0	Standard	Standard
Quercétine (Q3H)	302	32,3	Standard	Eq. mol. Q3RHA

MM : masse molaire ; TR : temps de rétention ; Eq. mol. : équivalent molaire ; λ : longueur d'onde ; (*) : ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés.

L'utilisation complémentaire des standards, de la spectrométrie de masse et des spectres d'absorption a permis d'identifier 15 composés sur les chromatogrammes obtenus sur extraits de pomme au cours de sa transformation en compote. L'identification de cinq de ces composés (xyloglucoside de phlorétine, acide *para*-coumaroylquinique, isomère de l'acide 5'-caféoylquinique, avicularine et reynoutrine) est cependant basée sur des hypothèses. Ces composés ne sont donc pas identifiés formellement. La Figure 43 présente le profil chromatographique typique obtenu à 280 nm en conditions A sur des extraits de pomme avec épiderme et les pics ainsi identifiés. Ce profil sera commenté ultérieurement (§ I.2.2.ii).

Le suivi des polyphénols au cours de chacune des étapes de transformation de la pomme à la compote concerne l'ensemble des composés ainsi détectés.



1 : (+)-catéchine (CAT) ; 2 : acide 5'-cafféoylquinique (CQ) ; 3 : procyanidine B2 (B2) ; 4 : (-)-épicatechine (EC) ; 5* : isomère de l'acide 5'cafféoylquinique (iCQ) ; 6* : acide *para*-coumaroylquinique (pCQ) ; 7 : rutine (Q3RUT) ; 8 : hypersoïde (Q3GAL) ; 9 : isoquercitrine (Q3GLC), 10* : reynoutrine (Q3XYL), 11* : avicularine (Q3ARA) ; 12* : xyloglucoside de quercétine (XPL) ; 13 : quercitrine (Q3H) ; 14 : phloridzine (PLZ) ; la quercétine (Q3H) donnant un pic isolé à 32 min et peu visible à 280 nm, elle n'est pas représentée ici ; (*) : identification hypothétique.

Figure 43 : profil chromatographique à 280 nm sur extraits phénoliques de pomme avec épiderme. Conditions chromatographiques A (solvant A : H₂O : CH₃COOH (97,5 : 2,5) (v/v) ; solvant B: acétonitrile).

I.2.2. Modification de la composition phénolique au cours du procédé

I.2.2.i) Présentation et correction des données

Pour évaluer l'effet du procédé sur la composition phénolique, il est nécessaire de travailler en matière sèche. En effet, sur une base de matière fraîche, le devenir des polyphénols peut être masqué par une variation dans la teneur en eau du produit. Le sucre ajouté au cours du procédé peut également biaiser cette évolution. **Les données obtenues en base matière sèche doivent donc être corrigées par rapport à la teneur en sucre ajouté au cours du procédé.** Cette correction s'effectue en supposant un apport constant de 15 % de sirop de glucose-fructose à 85 % de matière sèche et pour 85 % de purée au moment du sucrage. Ces données, fournies par l'industriel, permettent de calculer le pourcentage de sucre dans le produit sec dosé mais également la matière sèche réelle de la fraction « pomme » du produit.

Dans le cadre de ce travail, les produits sont séchés par lyophilisation. Ce procédé est toutefois réputé délicat pour les produits à forte teneur en sucre, comme la compote. La teneur

en eau résiduelle des poudres obtenues après lyophilisation et broyage est donc mesurée. Les valeurs obtenues s'échelonnent de 4 à 9 % selon les poudres. Les échantillons de pomme non pelée présentent les teneurs en eau résiduelle les plus élevées, les plus faibles étant observées sur purée sucrée et compote. La lyophilisation des produits sucrés n'a donc pas posé de problème particulier.

La matière sèche des produits est donc estimée par le rendement de lyophilisation corrigé de la teneur en eau résiduelle. Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre et dans les suivants, les concentrations mesurées sur les poudres sont présentées corrigées de leur teneur en eau résiduelle. Lorsque l'effet du procédé est considéré, ces concentrations sont également corrigées par la teneur en sucre ajouté. Cette teneur se calcule à partir de l'estimation de la teneur en matière sèche.

I.2.2.ii) Bilan sur les produits frais

Polyphénols totaux

Les compositions phénoliques moyennes d'une pomme fraîche non pelée et de la compote sont d'abord comparées. Cette étape permet de vérifier si les teneurs trouvées sont conformes à celles de la littérature et de visualiser un éventuel effet du procédé sur la matière fraîche. Le Tableau 26 présente ces données calculées à partir des quatre matières premières.

La **teneur en polyphénols totaux** détectés diffère entre la pomme non pelée et la compote. Elle est plus élevée pour le total mesuré par CLHP (+30 %) mais les valeurs trouvées avec le dosage de Folin Ciocalteu (FC) indiquent un résultat opposé. Il est bien connu que de nombreux facteurs peuvent toutefois interférer avec ce type de dosage, notamment les composés réducteurs comme les sucres et la vitamine C (*Georgé et al., 2005*). La vitamine C est présente dans les fruits au départ mais se dégrade à la cuisson (*Amiot Carlin et al., 2007*). Elle a donc pu augmenter artificiellement les teneurs FC mesurées sur le fruit. La teneur importante en sucre de la compote (environ 15 % du produit frais) a quant à elle pu augmenter les teneurs en polyphénols mesurées par FC. Suivant l'interaction entre ces deux mécanismes il est donc difficile de conclure sur les résultats du dosage FC. Par ailleurs, les procyanidines, composés majoritaires de la chair (*Guyot et al., 2002b*), n'ont pas été dosées par CLHP. Ces composés peuvent donc également contribuer aux différences constatées entre total CLHP et total FC.

Tableau 26 : composition phénolique moyenne des pommes non pelées et des compotes de l'étude.

Teneur en polyphénol (mg/kg poids frais)	Pomme non pelée	Compote
--	-----------------	---------

Flavan-3-ols				
(+)-catéchine (CAT)	1,8	(0,5)	4,9	(0,7)
(-)-épicatéchine (EC)	13,7	(3,6)	29,4	(1,8)
Procyanidine B2 (B2)	69,0	(8,4)	73,2	(5,4)
Dihydrochalcones				
Xyloglucoside de phlorétine* (XPL)	14,1	(2,0)	22,4	(0,7)
Phloridzine (PLZ)	21,3	(6,8)	32,6	(1,3)
Acides hydroxycinnamiques				
Acide 5' caféoylquinique (CQ)	73,6	(8,8)	94,5	(13,5)
Isomère de l'acide 5' caféoylquinique*(iCQ)	2,9	(2,5)	6,5	(5,5)
Acide p-coumaroylquinique* (pCQ)	7,5	(0,8)	12,2	(0,9)
Flavonols				
Rutine (Q3RUT)	0,6	(0,3)	0,7	(0,1)
Hyperoside (Q3GAL)	9,3	(1,9)	9,4	(0,8)
Isoquercitrine (Q3GLC)	3,0	(0,7)	2,7	(0,2)
Reynoutrine *(Q3XYL)	3,2	(0,4)	2,6	(0,1)
Avicularine* (Q3ARA)	5,1	(0,8)	4,1	(0,2)
Quercitrine (Q3RHA)	8,0	(0,9)	6,9	(0,4)
Quercétine (Q3H)	0,3	(0,1)	1,7	(0,3)
Total				
CLHP	233,6	(26,5)	303,9	(13,8)
Folin-Ciocalteu (FC)				
Eq. acide gallique	406,1	(34,5)	365,7	(22,3)
Eq. acide 5'-caféoylquinique (CQ)	1389,1	(139,6)	1252,9	(134,4)

Les chiffres entre parenthèses présentent l'écart-type p (n=8) ; eq. : équivalent ; (*) : ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés.

Chaque lot de pomme est majoritairement composé de Golden et la chair est le tissu le plus représenté. Les teneurs en polyphénols totaux sont *a priori* comparables à celles habituellement trouvées sur chair de Golden. Le Tableau 27 résume donc les valeurs trouvées dans la littérature sur chair de Golden et sur fruit entier. Il présente également les données obtenues sur compote de pomme dans l'étude de Oszmiański *et al.* (2008).

La teneur en polyphénols totaux mesurée par FC en équivalent acide gallique est proche de celle obtenue sur chair de Golden par Tsao *et al.* (2003) (370 mg/kg). Aucune référence n'a par contre été trouvée en équivalent acide 5'-caféoylquinique (CQ). Les procyanidines n'ayant pas été dosées, le composé majoritaire mesuré ici est l'acide chlorogénique. Exprimer les résultats en équivalent CQ était donc la façon la plus fidèle d'exprimer les données FC. Les valeurs ainsi obtenues sont cependant très largement supérieures à celles obtenues par total CLHP. Cette méthode d'expression des résultats n'est donc pas la plus satisfaisante.

Tableau 27 : compositions phénoliques moyennes de la Golden et de compotes trouvées dans la littérature.

Teneur en polyphénol (mg/kg poids frais)	Golden		Compote	
	Fruit non pelé	Chair	Idared	Shampion
(+)-catéchine (CAT)	5	0,7-5	8,	14
(-)-épicatéchine (EC)	53-71	45-59	29	143
Procyanidine B2 (B2)	63-68	34-72	29	173
Autres procyanidines	367	584	163	694
Xyloglucoside de phlorétine (XPL)	18-35	8-11,	2	25
Phloridzine (PLZ)	13-20	11-18	59	29
Acide 5'caféoylquinique (CQ)	85-171	67-154	88	77
Acide p-coumaroylquinique (pCQ)	14	5-14	8	15
Rutine (Q3RUT)	2	2	0,4	0
Hyperoside (Q3GAL)	29-42	nd	13	12
Isoquercitrine (Q3GLC)	7-24,	1	2	3
Reynoutrine (Q3XYL)	7-17	2	5	5
Avicularine (Q3ARA)	12-22	3-6	12	11
Quercitrine (Q3RHA)	14-38	6	5	8
Quercétine (Q3H)	2	nd	nd	nd
Total CLHP	448-865	241-624	412	1208
Total FC Eq. acide gallique	-	370	-	-
Références	Van der Sluis <i>et al.</i> (2001) Lee <i>et al.</i> (2003) Vrohsek <i>et al.</i> (2004)	Guyot <i>et al.</i> (2002b) Tsao <i>et al.</i> (2003) Chinnici <i>et al.</i> (2004)	Oszmiański <i>et al.</i> (2008)	

nd : non détecté ; FC : Folin-Ciocalteu, Eq. : équivalent.

Pour pouvoir comparer les valeurs obtenues par **CLHP** à celles de la littérature, il faut à nouveau prendre en considération l'absence de dosage des procyanidines, dont la teneur dans la chair de Golden peut varier de 367 (Guyot *et al.*, 2002b) à 584 mg/kg (Vrhovsek *et al.*, 2004). Après correction, les valeurs obtenues ici sont comparables à celles trouvées sur chair de Golden et sur fruit entier (Tableau 27).

Les teneurs mesurées en polyphénols totaux sur le fruit sont donc conformes à celles trouvées dans la littérature.

Très peu d'études se sont intéressées à la composition phénolique des compotes ou purées de pomme. L'étude la plus complète trouvée est celle de Oszmiański *et al.* (2008) (Tableau 27). La teneur totale en composés phénoliques estimée par CLHP est comparable à celle trouvée dans ces travaux pour de la purée à base de variété Idared mais ces auteurs trouvent toutefois une teneur trois fois supérieure avec la variété Shampion. Elle est due à la teneur élevée en procyanidines polymériques de cette variété.

Profil phénolique

Le profil phénolique obtenu est comparable à celui habituellement trouvé sur chair de Golden. **La composition moyenne des lots de pomme utilisés est ici globalement cohérente avec les valeurs trouvées dans la littérature** (Tableau 26 et Tableau 27).

Au niveau des **catéchines**, il n'est pas surprenant de trouver des teneurs en (+)-catéchine assez faibles, la chair de Golden en étant quasiment dépourvue (*Perez-Illarbe et al., 1991; Tsao et al., 2003; Chinnici et al., 2004*). Les moyennes trouvées pour la (-)-épicatechine sont toutefois plutôt faibles par rapport à la littérature. Les teneurs en procyanidine B2 sont dans la gamme de celles attendues mais sont probablement surestimées.

Les teneurs en **dihydrochalcones** et en **acides hydroxycinnamiques** (acide 5'-caféoylquinique et acide *para*-coumaroylquinique) sont dans les gammes de concentrations attendues. La teneur moyenne en isomère de l'acide 5'-caféoylquinique présente un écart-type très important : ce composé est en effet quasiment absent dans les pommes issues du lot A.

Les **flavonols** sont apportés par l'épiderme et le poids relatif des composés les uns par rapport aux autres est semblable à celui précisé dans l'étude bibliographique. Leurs teneurs restent toutefois assez faibles. L'apport de peau est cependant mal contrôlé ici par rapport aux études présentées dans la littérature, des fruits de différents calibres étant utilisés. La quercétine n'est pas habituellement dosée sur la pomme. Les teneurs trouvées sont d'ailleurs très faibles (0,3 mg/kg). Ce composé est cependant un des polyphénols les plus étudiés pour son effet physiologique (*Knekt et al., 2000; Le Marchand et al., 2000; Xing et al., 2001*). Il paraît donc important de le prendre en compte dans la quantification des polyphénols.

Enfin, aucun des chromatogrammes obtenus ne présente de pic à 520 nm, correspondant au maximum d'absorption des **anthocyanes**. L'idéaine est un anthocyane présent dans les pommes à épiderme rouge (pommes rouges et bicolores). Selon Awad et De Jager (2000), la teneur en idéaine de la Jonagold, pomme bicolore, atteint les 0,81 mg/g de peau sèche. Toutefois, les conditions de pH de l'extraction mise en place ici ne sont pas adaptées à l'extraction spécifique des anthocyanes. En outre, seuls 10 % de pommes à épiderme rouge sont trouvés dans les lots utilisés et les fruits en question sont par ailleurs bicolores. L'apport en anthocyanes est donc considérablement limité. Il n'est alors pas tout à fait surprenant de ne pas en détecter.

La **compote** présente une composition phénolique moyenne plus homogène que les fruits frais dont elle dérive : les écart-types obtenus par composé sont en effet systématiquement

inférieurs à ceux obtenus pour le fruit, alors que leurs concentrations augmentent (Tableau 26).

Ce constat n'est pas étonnant dans la mesure où le procédé de fabrication de la compote permet de mélanger de façon homogène de nombreux fruits. De la pomme à la compote, les teneurs en flavan-3-ols doublent et celles en dihydrochalcones augmentent de 50 à 60 %. Les teneurs en acides hydroxycinnamiques sont multipliées par 1,3 à 2 selon les composés. Les flavonols sont les seuls composés dont la teneur semble diminuer. Il est d'ailleurs intéressant de constater la présence de flavonols dans la compote, ces composés étant surtout concentrés dans l'épiderme, et l'épiderme des fruits étant éliminé au raffinage. La quercétine est enfin le seul flavonol dont la concentration augmente.

La composition moyenne de la compote est semblable à celle reportée sur de la purée de pommes Idared par Oszmiański *et al.* (2008) (Tableau 27). Le même point peut être soulevé pour la composition moyenne de la compote que pour celle des fruits : une teneur assez faible en (-)-épicatéchine. Comme sur les fruits frais, la teneur en acide *para*-coumaroylquinique présente une forte variabilité puisque ce composé est principalement trouvé dans les compotes issues des fruits du lot B.

Conclusion

Dans une portion de 100 g de pomme avec épiderme environ 23,3 mg de polyphénols sont détectés. En prenant en compte le rendement moyen de ce procédé de transformation, ces 100g de pomme fournissent 93 g de compote dans lesquels 28,3 mg de polyphénols sont détectés. Cette augmentation de la concentration détectée en polyphénols touche presque tous les composés en dehors des flavonols.

Pour mieux comprendre ces changements l'impact de chacune des différentes étapes du procédé est étudié.

I.2.2.iii) Impact des étapes du procédé sur le profil phénolique

Effet du procédé et de la matière première utilisée

Pour mettre en évidence l'effet du procédé sur la composition phénolique, des ANOVA à deux facteurs (étape du procédé, matière première et interaction) sont réalisées sur l'ensemble des données obtenues, en matière sèche corrigée de la teneur en sucre. La teneur en matière sèche réelle de la fraction « pomme » du produit au long du procédé est également calculée et traitée par ANOVA. Les résultats de cette analyse sont présentés Tableau 28.

Tableau 28 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la teneur en matière sèche « pomme » et la composition phénolique.

Paramètre mesuré	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
Matière sèche « pomme » (%) ^A	19,3	< 0,0001	21,3	< 0,0001	7,0	0,0001
Composition phénolique (mg/kg poids sec corrigé) ^A						
CAT	51,7	< 0,0001	5,9	0,005	3,1	0,01
EC	110,0	< 0,0001	1,2	0,3	2,3	0,051
B2	24,1	< 0,0001	0,7	0,5	1,7	0,2
XPL*	72,0	< 0,0001	0,6	0,6	1,0	0,5
PLZ	28,9	< 0,0001	0,5	0,7	1,1	0,4
CQ	31,2	< 0,0001	6,6	0,003	1,1	0,4
iCQ*	10,2	0,0001	70,1	< 0,0001	4,3	0,002
pCQ*	50,1	< 0,0001	0,6	0,6	1,2	0,4
Q3RUT	4,6	0,009	1,5	0,3	1,7	0,2
Q3GAL	6,3	0,002	2,6	0,08	1,5	0,2
Q3GLC	5,4	0,004	3,1	0,051	1,8	0,1
Q3XYL*	5,5	0,004	1,7	0,2	0,6	0,8
Q3ARA*	7,5	0,0007	1,5	0,2	0,8	0,6
Q3RHA	4,7	0,0008	2,3	0,1	0,6	0,8
Q3H	218	< 0,0001	77,6	< 0,0001	22,2	< 0,0001
Total CLHP	39,3	< 0,0001	0,4	0,8	1,0	0,6
Total FC (Eq. CQ)	9,3	0,0002	4,2	0,1	1,4	0,3

A : calculs effectués en supposant un ajout constant de 15 % de sirop à 85 % de matière sèche et pour 85 % de purée au sucrage ; Eq. : équivalent ; (*) ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés.

Le procédé a un impact sur la composition phénolique : son effet est significatif au seuil de 1 % et largement supérieur à celui de la matière première. La matière première a toutefois une importance comparable à celle du procédé pour la quercétine (Q3H) et l'isomère de l'acide 5'-cafféoylquinique (iCQ). Les teneurs en (+)-catéchine (CAT) et en acide 5'-cafféoylquinique (CQ) dépendent également de façon significative de la matière première. Par ailleurs, des interactions apparaissent entre ces facteurs pour trois composés (CAT, iCQ et Q3H). Enfin, la teneur en matière sèche de la fraction « pomme » évolue également de façon significative selon l'étape de procédé et la matière première, une interaction existant entre ces effets.

L'effet du procédé étant globalement le plus important, il sera présenté sur l'ensemble des quatre matières premières puis précisé dans le cas d'interactions.

Bilan sur l'impact des étapes du procédé

Le Tableau 29 présente l'évolution de la composition phénolique au cours des différentes étapes du procédé de transformation de la pomme en compote.

Tableau 29 : évolution de la teneur en matière sèche (en base « pomme ») et de la composition phénolique des pommes au cours de la transformation en compote.

	Tri des fruits	Cuisson	Raffinage	Sucrage	Pasteurisation	SD ^C
Matière sèche « pomme »^A (%)	15,3 ^{bc}	14,9 ^b	14,1 ^a	15,9 ^d	15,7 ^{cd}	
Composition phénolique (mg/kg poids sec corrigé du sucre)						
Flavan-3-ols						
(+)-catéchine (CAT)	12 ^a	26 ^b	31 ^c	34 ^{cd}	37 ^d	5,6
(-)-épicatéchine (EC)	89 ^a	267 ^c	276 ^c	240 ^b	221 ^b	24,5
Procyanidine B2 (B2)	450 ^a	662 ^{cd}	698 ^d	611 ^c	548 ^b	60,0
Dihydrochalcones						
Xyloglucoside de phlorétine* (XPL)	93 ^a	193 ^c	198 ^c	168 ^b	168 ^b	13,8
Phloridzine (PLZ)	140 ^a	312 ^c	295 ^c	246 ^b	245 ^b	34,8
Acides hydroxycinnamiques						
Acide 5' caféoylquinique (CQ)	480 ^a	802 ^{cd}	858 ^d	729 ^{bc}	709 ^b	90,0
Isomère de l'acide 5' caféoylquinique*(iCQ)	19 ^a	31 ^b	40 ^{bc}	43 ^c	49 ^c	29,2
Acide p-coumaroylquinique* (pCQ)	49 ^a	105 ^{cd}	109 ^d	95 ^{bc}	91 ^b	9,6
Flavonols						
Rutine (Q3RUT)	4 ^a	5 ^b	6 ^b	5 ^{ab}	5 ^b	1,1
Hyperoside (Q3GAL)	62 ^a	81 ^{bc}	88 ^c	72 ^a	71 ^{ab}	12,7
Isoquercitrine (Q3GLC)	19 ^a	24 ^b	25 ^b	21 ^a	21 ^a	3,7
Reynoutrine *(Q3XYL)	21 ^a	24 ^b	25 ^b	20 ^a	20 ^a	2,9
Avicularine* (Q3ARA)	33 ^a	42 ^b	42 ^b	33 ^a	31 ^a	5,3
Quercitrine (Q3RHA)	52 ^a	61 ^b	64 ^b	53 ^a	52 ^a	7,3
Quercétine (Q3H)	2 ^a	4 ^b	10 ^d	9 ^c	13 ^e	3,2
Total						
CLHP	1527 ^a	2639 ^c	2763 ^c	2380 ^b	2280 ^b	208,2
Folin-Ciocalteu (Eq. CQ) ^B	907 ^a	1115 ^b	1151 ^b	945 ^a	939 ^a	123,7

A : calculs effectués en supposant un ajout constant de 15 % de sirop à 85 % de matière sèche et pour 85 % de purée au sucrage; B : en mg/100g ; C : 35 ddl ; (*) ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés, leur nature reste hypothétique.

Un bilan sur la **matière sèche** de la fraction « pomme » peut tout d'abord être dressé. Ces changements vont indiquer si il y a une concentration des produits au cours du procédé, susceptible d'être à l'origine de modifications dans la teneur des composés dosés. La matière sèche tend à diminuer au cours des trois premières étapes du procédé (Tableau 29). La cuisson n'aboutit donc pas à une concentration du produit. La diminution de la matière sèche au raffinage résulte probablement de la perte de l'épiderme et des zones des carpelles, dont les teneurs en eau (environ 79 et 83 %, respectivement) sont inférieures à celle du parenchyme (environ 86 %) (*Massiot et Renard, 1997*). Aux étapes de sucrage et pasteurisation, la matière sèche est corrigée de l'ajout du sirop pour en suivre l'évolution sur « pomme » uniquement. Cette matière sèche « pomme » augmente après raffinage puis diminue très légèrement après pasteurisation. Cette augmentation pourrait résulter du stockage de la purée à 85 °C en cuve tampon, susceptible de concentrer le produit. Les approximations utilisées ont également pu contribuer à une légère surestimation de la matière sèche de cette fraction « pomme ».

La teneur en matière sèche de la fraction « pomme » diminue au raffinage mais cette diminution est compensée par une concentration du produit au niveau du stockage en cuve tampon, donnant un produit final de matière sèche « pomme » équivalent au fruit.

Il convient toutefois de nuancer ces propos dans la mesure où l'évolution de la matière sèche dépend aussi du lot de pomme considéré (Figure 44).

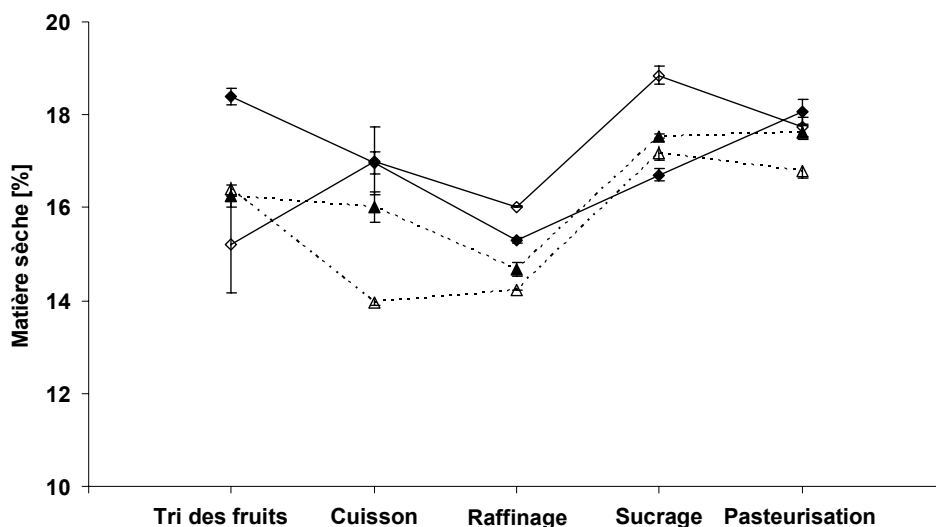


Figure 44 : évolution de la teneur en matière sèche en base « pomme » des produits au cours du procédé.
 (—◆—) : LAH1 ; (—◇—) : LAH2 ; (—▲—) : LBH1 ; (—△—) : LBH2

De légères variations sont visibles par rapport à l'évolution globale de la matière sèche « pomme » (Figure 44). Les produits LAH2 présentent en effet un comportement différent, avec une augmentation de la matière sèche après cuisson. Au vu des variations suivies par les autres lots, cette augmentation peut toutefois plutôt provenir de la composition de

l'échantillon que d'une concentration du produit. En effet, le mélange prélevé après cuisson est peu homogène et donc susceptible de contenir plus ou moins de pépins ou d'épiderme d'un prélèvement à l'autre. Ces composés contribuent à augmenter la matière sèche. L'augmentation de la matière sèche après pasteurisation pour les produits LAH1 est peut-être due à un temps moyen de séjour plus long dans la cuve tampon, entre le prélèvement et la pasteurisation.

L'évolution de la **composition phénolique** au cours du procédé de transformation est semblable d'un composé à l'autre (Tableau 29). Les teneurs en polyphénols totaux détectés (estimées par CLHP et dosage FC) augmentent entre la pomme fraîche et la pomme cuite. Cette augmentation provient de l'ensemble des composés dosés. Ce total n'évolue pas après raffinage. En revanche, une chute marquée des teneurs en polyphénols est visible après sucrage (stockage en cuve tampon). Elle est à l'origine d'une diminution des teneurs en polyphénols totaux. Ces teneurs restent supérieures à celles observées sur fruits frais selon le dosage CLHP ou redescendent au même niveau d'après le dosage FC. Enfin après pasteurisation, la teneur en polyphénols reste globalement constante.

L'augmentation de la teneur en polyphénols de la pomme à la compote provient donc de l'étape de cuisson. Le sucrage conduit à une diminution de cette teneur et compense ou non le gain observé après cuisson, selon la méthode de mesure.

Pour certains composés toutefois, cette évolution diffère et dépend de la matière première considérée. C'est le cas de la (+)-catéchine (CAT), de l'isomère de l'acide 5'-cafféoylquinique (iCQ) et de la quercétine (Q3H) (Figure 45).

Dans le cas de la (+)-**catéchine** (CAT), la teneur augmente après cuisson et raffinage, cette augmentation étant très marquée après cuisson et moins après raffinage pour les prélèvements LBH2. Les étapes de sucrage et pasteurisation montrent des effets variables selon les matières premières, la teneur finale après pasteurisation étant proche de celle après raffinage, sauf pour le lot LBH1. La (+)-catéchine augmente donc comme le reste des composés après cuisson mais n'est pas ou peu touchée par l'ensemble des étapes sucrage-pasteurisation. Ce composé est également plus concentré dans les produits issus du lot B.

Les produits du lot A sont quasiment dépourvus d'isomère de l'acide **5'-cafféoylquinique** (iCQ) (Figure 45). Pour les prélèvements correspondants, la teneur augmente légèrement au cours du procédé pour se stabiliser (LAH1) ou diminuer (LAH2) entre sucrage et pasteurisation. Dans le cas du lot B, ce composé voit sa concentration augmenter tout au long du procédé (LBH1) ou rester stable (LBH2). Les variations observées ici sont donc

relativement atypiques au vu des autres composés, et si généralement la cuisson aboutit à une augmentation de teneurs, le sucrage n'a en revanche pas d'effet marqué.

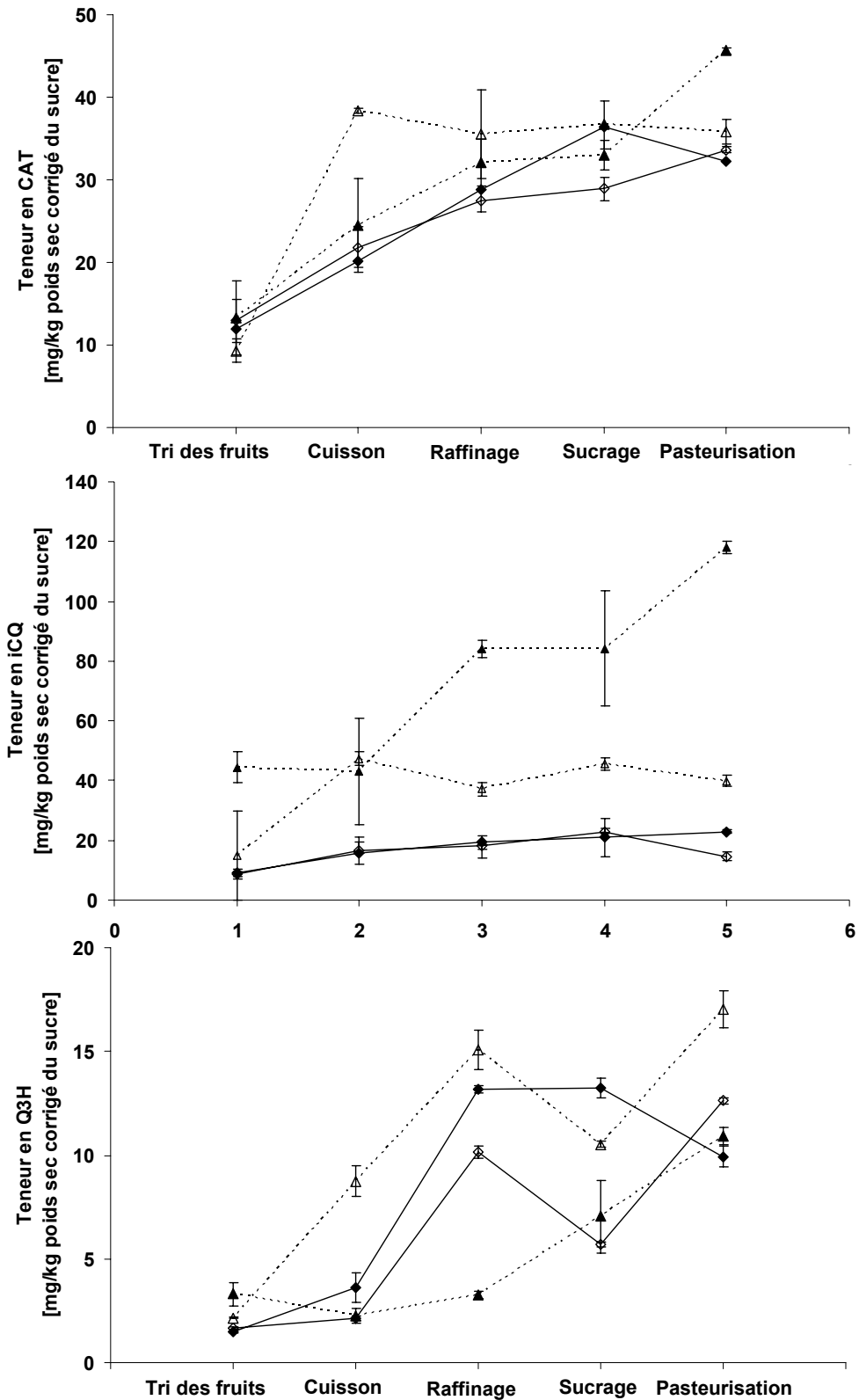


Figure 45 : évolution des teneurs de quelques composés phénoliques au cours du procédé.
 (—◆—) : LAH1 ; (---◇---) : LAH2 ; (—▲—) : LBH1 ; (---△---) : LBH2.

La concentration en **acide 5'-caféoylquinique** (CQ) est par ailleurs plus faible dans les prélèvements LBH1

Enfin, les modifications dans la teneur en **quercétine** (Q3H) (Figure 45) sont variables d'un lot à l'autre, mais une tendance générale à l'augmentation jusqu'à l'étape de raffinage est à nouveau visible. Ce composé est par ailleurs le seul dont la teneur semble augmenter après pasteurisation.

Malgré la présence d'interactions significatives entre l'effet du procédé et celui de la matière première pour certains composés, **l'effet général du procédé reste le même : une augmentation de la teneur en composés phénoliques détectés à la cuisson, sans concentration du produit, et une diminution à partir du sucrage malgré une augmentation de la matière sèche.**

Discussion

La **cuisson** provoque une augmentation de la teneur en composés phénoliques détectés, quel que soit le composé considéré, et cette augmentation n'est pas due à une concentration du produit. Selon la famille de composés considérée, la concentration après cuisson est multipliée par 1,2 (flavonols) par 1,7 (acides hydroxycinnamiques) ou par 2 à 3 (dihydrochalcones et catéchines). Ce résultat peut surprendre dans la mesure où le traitement thermique est susceptible de dégrader les composés phénoliques (*Gil-Izquierdo et al., 2002; Klopotek et al., 2005*). Cependant, différentes études témoignent d'une solubilisation des polyphénols dans l'eau de cuisson lors de ce type de traitement thermique (*Price et al., 1997; Makris et Rossiter, 2001; Renard, 2005a*). La cuisson se déroulant ici dans une enceinte fermée, les polyphénols peuvent diffuser depuis les tissus mais sont retenus dans la purée de pomme cuite. Leur teneur ne diminue donc pas. Ce résultat concorde avec l'absence de dégradation des flavonols observée par *Price et al. (1998)* lors de la pasteurisation des haricots verts alors qu'une perte de ces composés par diffusion est observée lors de la cuisson à l'eau. La cuisson peut ainsi également faciliter l'extraction des composés phénoliques. Cette extraction facilitée pourrait expliquer l'augmentation des teneurs détectées entre la pomme fraîche et la pomme cuite, une partie des composés originellement présents dans le fruit frais n'étant extraite qu'à la cuisson. Cette libération facilitée de composés phénoliques, auparavant liés aux constituants cellulaires, expliquerait dans le cas de la tomate une augmentation de leur teneur lors de cuissons à 180, 200 et 220 °C (*Gahler et al., 2003*). *Dewanto et al. (2002)* mentionnent également cette possibilité lors de la cuisson des tomates à 88 °C. Selon Spanos

et al. (1990), l'eau chaude (60 °C) facilite par ailleurs l'extraction des composés phénoliques de l'épiderme des pommes, surtout pour la phloridzine et les hétérosides de quercétine.

L'extraction facilitée des composés sur le fruit cuit et leur rétention dans le mélange de pommes cuites peuvent donc contribuer à expliquer l'augmentation de leur teneur à la cuisson. L'évolution observée est donc essentiellement liée à un problème de méthodologie (meilleure extraction sur fruit cuit). L'action de la PPO, susceptible de dégrader une partie des composés phénoliques par consommation lors du brunissement enzymatique, est par ailleurs peu probable dans le cas présent. La cuisson intervient en effet juste après la découpe à une température à laquelle cette enzyme est rapidement inactivée (au bout de 3 minutes à 90 °C selon Spanos *et al.* (1990)).

Les **procyanidines** peuvent expliquer partiellement les différences entre les teneurs en polyphénols totaux selon la méthode employée, puisque le dosage FC les inclus et le dosage CLHP non. Au regard des évolutions des teneurs CLHP et FC, la teneur en procyanidines détectées pourrait donc également augmenter à la cuisson. Selon Renard (2005a), ces composés seraient peu sensibles à la perte par diffusion dans les eaux de cuisson, dans le cas de la poire. Leur potentiel d'interaction avec les parois cellulaires permettrait ce maintien dans les tissus. Dans le cas présent, le jus de cuisson étant maintenu dans le mélange de pommes cuites, les procyanidines sont de toutes façons susceptibles d'être conservées dans ce mélange. **La littérature confirmerait donc un maintien des procyanidines après cuisson.** Toutefois, ces composés sont également sensibles à la dégradation thermique en milieu acide, par **acidolyse** (Hamauzu *et al.*, 2007). Cette réaction génère des monomères (+)-catéchine et (-)-épicatéchine et pourrait expliquer l'augmentation particulièrement marquée des teneurs de ces deux composés après cuisson.

Une explication tissulaire peut également être proposée pour cette augmentation générale de la teneur en composés phénoliques. En effet, malgré la légère diminution de la matière sèche, le mélange de pommes cuites prélevé après cuisson peut contenir un ratio différent en chair/pépins/épiderme. Une perte de pépins peut notamment être possible lors de la préparation en usine, la lyophilisation ou le broyage du fruit prélevé avant cuisson. Ce changement de ratio peut ne pas être assez marqué pour modifier la teneur en matière sèche (cette teneur peut même être faussée si des pépins sont perdus après lyophilisation). Cependant, les polyphénols étant fortement concentrés dans l'épiderme, une légère augmentation de la quantité d'épiderme est susceptible de modifier l'apport en composés phénoliques. De même, les pépins étant concentrés en dihydrochalcones, ils peuvent

facilement contribuer à augmenter leur teneur. Ce dernier point et l'extraction facilitée des dihydrochalcones dès 60 °C (*Spanos et al., 1990*) peut expliquer l'augmentation de 100 % de ces composés à la cuisson, supérieure à celle observée pour les flavonols (augmentation d'environ 36 %).

Ces mécanismes ont probablement contribué ensemble à l'augmentation des polyphénols à la cuisson.

Le **raffinage**, comme la cuisson, n'a pas produit l'effet attendu. Cette étape consiste en effet à retirer les épidermes et les zones des carpelles du produit par tamisage. L'épiderme étant le tissu le plus concentré en composés phénoliques, une diminution de la teneur en polyphénols aurait pu apparaître à cette étape. Cependant, la composition phénolique reste globalement stable après raffinage, voire augmente pour certains composés et sur certaines matières premières. Cette observation concorde avec l'hypothèse de solubilisation/extraction facilitée des composés, évoquée pour la cuisson. Les composés de l'épiderme ont pu en effet être en grande partie solubilisés lors de cette étape. Ils ont donc diffusé dans la purée et y sont retenus lors du raffinage. L'absence de modifications significatives après raffinage dans la teneur en flavonols, composés trouvés presque exclusivement dans la peau, confirme également cette hypothèse.

Le prélèvement des produits après **sucrage** est effectué dans une cuve tampon où la purée est stockée en moyenne 30 minutes pour pouvoir réguler les débits de production. Cette étape aboutit à une concentration du produit mais pourtant également à une diminution de la teneur en composés phénoliques détectés. Cette diminution est par ailleurs quasiment équivalente pour tous les composés dosés : leur teneur diminue d'environ 1/6^{ème} (facteur multiplicatif de 0,8). La purée étant maintenue à 85 °C dans la cuve tampon, un réel effet de dégradation thermique peut être observé ici, cet effet n'étant maintenant plus compensé par la libération facilitée des composés. Selon *Klopoteck et al. (2005)*, cinq minutes de traitement thermique à 85 °C sur des fraises suffisent à diminuer de 27 et de 14 % la teneur en composés phénoliques totaux de leur jus et de leur nectar, respectivement. Le maintien moyen de 30 minutes de la purée dans les cuves de stockage pourrait donc être suffisant pour observer des dégradations thermiques équivalentes pour tous les composés. La concentration du produit à cette étape n'a pas suffi à compenser la perte par dégradation thermique mais a pu contribuer au maintien des teneurs en polyphénols à des niveaux supérieurs au fruit frais.

A la **pasteurisation**, l'augmentation de température (+ 5°C) aurait pu poursuivre la dégradation phénolique largement entamée dans les cuves tampon. Toutefois, cette étape étant très courte (2-3 min) et se faisant en continuité du stockage à 85 °C, aucune dégradation marquée n'est visible. L'évolution de la teneur en quercétine diffère toutefois : c'est le seul composé (avec la catéchine) dont la concentration tend à augmenter après pasteurisation. Cette augmentation peut-être le témoin de la dégradation thermique des hétérosides de quercétine trouvés dans la pomme, aboutissant au clivage entre le sucre et la partie aglycone (la quercétine). Le pH du produit (3,4 à 4,0) et la température appliquée (90 °C) pourraient ainsi avoir provoqué une hydrolyse acide. La solubilité des composés phénoliques gouverne par ailleurs en partie leur diffusion à la cuisson. Les formes hétérosides étant plus solubles que l'aglycone (*Sanoner, 2001*), les hétérosides de quercétine sont probablement mieux extraits à la cuisson et donc plus vulnérables à la dégradation thermique lors du stockage en cuve tampon et à la pasteurisation. Leur solubilité conditionne donc également leur dégradation et l'augmentation conséquente de la quercétine après pasteurisation. Dans le cas de la (+)-catéchine enfin, l'acidolyse des procyanidines peut également se poursuivre après pasteurisation et contribuer à augmenter la teneur de ce composé.

Conclusion

L'influence du procédé de fabrication de la compote sur la composition phénolique de la pomme est surprenante. La cuisson augmente les teneurs détectées en polyphénols, par solubilisation et libération facilitée et non par concentration du produit, là où une dégradation était attendue. Cet effet est lié à un problème de méthodologie, les polyphénols étant mieux extraits sur fruit cuit. Une dégradation thermique est en revanche observable lors du stockage de la purée dans des cuves tampon après sucrage. Au cours de ce stockage, la sensibilité des composés à la température n'est plus compensée par leur libération accrue des tissus.

L'impact des trois traitements thermiques (cuisson, 15 min 85 °C, stockage, 30 min 85 °C et pasteurisation, 5 min 90 °C) est donc très variable. Ce constat confirme l'intérêt d'étudier l'impact de l'ensemble des étapes du procédé. Il encourage toutefois également à étudier de façon plus spécifique et poussée l'influence des paramètres temps/température sur la dégradation des composés phénoliques.

L'intérêt physiologique des polyphénols est en partie gouverné par leur capacité antioxydante, son évolution est donc également suivie au cours du procédé.

I.2.3. Evolution de la capacité antioxydante au cours du procédé

I.2.3.i) Test DPPH

Bilan sur les produits frais

Dans un premier temps, la capacité antioxydante des extraits phénoliques est évaluée par le test DPPH. Ce test mesure la capacité des extraits à piéger les radicaux libres DPPH. Il est simple à mettre en œuvre et donc recommandé dans le cas d'un premier criblage.

Les extraits phénoliques de pomme fraîche et de compote présentent **un potentiel similaire à piéger les radicaux libres DPPH**. Il est équivalent à $2,8 \pm 0,2$ mmol de trolox/kg de matière fraîche pour la pomme non pelée et $2,6 \pm 0,2$ mmol de trolox/kg de matière fraîche pour la compote. Il n'est pas aisé de comparer ces valeurs à la littérature sur la pomme dans la mesure où le pouvoir antioxydant est souvent exprimé en pourcentage d'inhibition de la décoloration du DPPH (*Bandoniene et Murkovic, 2002; D'Abrosca et al., 2007*). Par ailleurs, lorsque cette capacité antioxydante est exprimée en équivalent d'un composé antioxydant connu, l'acide ascorbique (vitamine C) est souvent utilisé et non le trolox. Cependant, comme le précisent *Kim et al. (2002)*, la stœchiométrie impliquée dans le cas du test DPPH est la même pour l'acide ascorbique et le trolox. Des résultats exprimés en équivalent acide ascorbique peuvent donc être comparés sur une base molaire. Les valeurs trouvées ici sont ainsi du même ordre de grandeur que celles mentionnées sur des extraits de chair de pomme par *Kim et al. (2002)* (équivalent à 1360 mg soit 7,7 mmol de vitamine C par kg de poids frais) et *Leong et Shui (2002)* (équivalent à 789 mg soit 4,5 mmol de vitamine C par kg de poids frais). Sur la purée de pomme, *Oszmiański et al. (2007)* obtiennent avec le test DPPH des valeurs de 0,16 et 0,40 mg de trolox par g de purée, soit 0,6 à 1,5 mmoles de trolox/kg. Ces valeurs sont également dans les mêmes ordres de grandeur que celles trouvées ici.

L'augmentation de la teneur en composés phénoliques détectés au cours du procédé s'accompagne donc d'un maintien de la capacité antioxydante, évaluée par le test DPPH.

Ce test est ensuite appliqué à toutes les étapes du procédé pour suivre l'évolution de la capacité antioxydante au cours de la transformation en compote.

Impact des étapes du procédé

Pour mettre en évidence l'effet du procédé sur la capacité antioxydante, une ANOVA à deux facteurs (étape du procédé, matière première et interaction) est réalisée sur les données obtenues en matière sèche corrigée du sucre (Tableau 30).

Tableau 30 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la capacité antioxydante.

Capacité antioxydante	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
Test DPPH	2,0	0,1	2,2	0,1	1,6	0,2

Ni le procédé ni la matière première n'ont d'effet significatif sur la capacité antioxydante. Elle reste constante, à 19 mmol d'équivalent trolox/kg de poids sec corrigé du sucre (SD = 1,7).

Ce résultat peut surprendre dans la mesure où l'activité antioxydante du fruit proviendrait en majeure partie des composés phénoliques, dont l'évolution au cours du procédé est marquée. Une **étude des corrélations** est donc réalisée sur l'ensemble des données obtenues sur la capacité antioxydante et sur les polyphénols totaux (CLHP et FC, équivalent CQ). Un total de 40 points étant mis en jeu, ces coefficients sont significatifs au seuil de 5 % lorsque leur valeur est supérieure en valeur absolue à 0,32 (*O'Mahony, 1986*). D'après les coefficients r de Pearson ainsi calculés, la capacité antioxydante est significativement corrélée à la teneur en polyphénols totaux déterminée par CLHP ($r = 0,60$) et par dosage FC, en équivalent CQ ($r = 0,74$).

Différents auteurs mentionnent l'existence de corrélations significatives entre teneur en composés phénoliques totaux et capacité antioxydante, avec le test DPPH (*Chinnici et al., 2004*) ou par d'autres tests (*Tsao et al., 2005*). Cependant, même si elles sont significatives, les corrélations observées ici ne sont pas très élevées : **des facteurs autres que la teneur en composés phénoliques totaux peuvent donc déterminer la capacité antioxydante.**

D'après la littérature, les effets du traitement thermique sur la capacité antioxydante sont variables et ne suivent pas toujours les changements en composés phénoliques. Selon Dewanto et al., (2002) le traitement thermique (88 °C) ne modifie pas leur teneur en polyphénols des tomates mais augmente la capacité antioxydante du produit. A des températures plus élevées (180-220 °C), Gahler et al. (2003) constatent une augmentation de la teneur en composés phénoliques et de la capacité antioxydante des tomates après 45 min de cuisson. En revanche, la pasteurisation du jus de fraise (85 °C, 5min) diminuerait la teneur en polyphénols et la capacité antioxydante (*Klopotek et al., 2005*). Lors de la torréfaction des grains de café (3 min), la capacité antioxydante augmente de 225 à 233 °C mais diminue à 240 °C (*Del Castillo et al., 2002*).

Outre la teneur en composés phénoliques, ces changements dans la capacité antioxydante peuvent être attribués à **la formation de composés de Maillard**, généralement très

antioxydants (Nicoli *et al.*, 1999; Del Castillo *et al.*, 2002). Ces composés se formeraient suite au chauffage continu de la purée et sont donc susceptibles d'apparaître au niveau du stockage en cuves tampon.

L'oxydation des polyphénols peut également modifier la capacité antioxydante, ces composés pouvant présenter, dans un état d'oxydation intermédiaire, un potentiel à piéger les radicaux libres supérieur aux composés natifs non oxydés (Nicoli *et al.*, 1999). L'auto-oxydation de polyphénols est cependant un phénomène lent et seule une oxydation enzymatique, susceptible d'apparaître après découpe, serait envisageable ici. Toutefois, le court laps de temps entre découpe et cuisson limite les possibilités d'oxydation enzymatique, le traitement thermique inactivant les enzymes impliquées.

Enfin, la capacité antioxydante des différents composés phénoliques de la pomme **diffère d'un composé à l'autre et leur effet en mélange est mal connu** (Chinnici *et al.*, 2004; Tsao *et al.*, 2005). La capacité antioxydante d'un mélange de polyphénols n'est donc pas équivalente à la somme des capacités antioxydante des composés, des effets d'antagonisme ou de synergie et des effets de matrice pouvant apparaître. Une modification dans les différentes proportions des composants phénoliques du fruit peut donc avoir une répercussion difficile à prévoir sur la capacité antioxydante. La capacité antioxydante est donc une mesure sensible et sujette à de nombreuses variations dont probablement une partie seulement est mentionnée ci-dessus.

Ces facteurs ont donc pu contribuer ensemble au maintien de la capacité antioxydante au cours du procédé, malgré les changements observés dans la composition phénolique. Ainsi à la cuisson, des modifications dans les proportions de chacun des composés (augmentation plus ou moins marquée des concentrations selon les classes considérées) ont pu limiter une augmentation générale de la capacité antioxydante malgré l'augmentation de la teneur en composés phénoliques totaux. Au sucrage, la diminution de la teneur en polyphénols a par contre pu être compensée par l'apparition de produits de Maillard.

Le test DPPH ne recouvre enfin qu'un aspect de la capacité antioxydante totale d'un produit. Il est simple d'utilisation et donc utile dans le cas d'un criblage, comme c'est le cas ici. Cependant, une partie de la capacité antioxydante des produits n'est pas prise en compte et pourrait montrer des évolutions au cours du procédé. Il est ainsi recommandé de mesurer la capacité antioxydante par 2 à 3 tests différents (Prior *et al.*, 2005). Dans cette optique, le test ORAC a également été appliqué sur une partie des échantillons.

I.2.3.ii) Test ORAC

Le test ORAC mesure le potentiel d'un antioxydant à inhiber l'oxydation de la fluorescéine par les radicaux libres AAPH. C'est l'un des plus recommandés aujourd'hui pour fournir une mesure du pouvoir antioxydant (*Prior et al., 2003*). Il a donc été choisi pour fournir une valeur référence sur la pomme et la compote. Ce test étant couteux et long à mettre en œuvre, seuls les extraits de pomme non pelée et de compote du lot A ont été mesurés.

D'après les résultats du **test ORAC**, la capacité des extraits de pomme non pelée est équivalente à $15,9 \pm 1,4$ mmol de trolox/kg de matière fraîche. Cette valeur est cohérente avec celle mentionnée par *Wu et al. (2004)* (environ 25 mmol d'équivalent trolox/kg). Selon la base de données fournie par cet auteur, la capacité antioxydante d'extraits de pomme non pelée se situe au même niveau que l'orange (18,1 mmol trolox/kg) soit deux à trois fois en deçà de celle de la fraise (35,8 mmol trolox/kg) et au deçà de celle du kiwi ou du melon (9,2 et 3,1 mmol trolox/kg, respectivement).

La valeur ORAC des extraits de compotes est de 26 % supérieure à celle trouvée sur la pomme : elle équivaut à $20,1 \pm 1,9$ mmol trolox/kg de produit frais. A l'inverse du test DPPH, **le test ORAC montre donc une différence entre pomme non pelée et compote**. Aucune donnée ORAC n'a par contre été trouvée sur des extraits de compote.

Le test ORAC est un test d'évaluation de la capacité antioxydante plus précis que le DPPH, basé sur un radical stable peu représentatif des radicaux peroxydes instables responsables des dégradations des constituants cellulaires (*Prior et al., 2005*). Il permet d'ailleurs de voir des différences entre pomme et compote que le test DPPH ne mettait pas en évidence. L'augmentation de la capacité antioxydante observée est susceptible de provenir de l'augmentation des teneurs en composés phénoliques extraits à la cuisson mais également de la formation de composés de Maillard et d'interférences avec le sucre. Une mesure des valeurs ORAC à chaque étape du procédé permettrait de compléter cette approche mais n'a pas pu être mise en place dans le cadre de ce travail.

I.2.3.iii) Conclusion

Si la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH n'évolue pas de façon significative au cours du procédé, les valeurs ORAC sont en revanche plus élevées sur les extraits de compote (+26 %) que sur les extraits de pomme non pelée. La capacité antioxydante est donc maintenue au cours de la transformation, voire augmentée. Ce maintien est probablement à lier à une augmentation de l'extraction des composés phénoliques, visible à la cuisson, mais

également à la formation de composés de Maillard, antioxydants. Le test DPPH est donc un test facile et rapide à mettre en œuvre mais plutôt à réserver à une évaluation « grossière » du potentiel antioxydant, tandis que le test ORAC permet de mettre en évidence des différences plus fines.

Cette étude sur l'évolution de la capacité antioxydante au cours du procédé pourrait être complétée par des mesures ORAC supplémentaires mais également par l'utilisation d'un troisième test antioxydant, portant par exemple sur la peroxydation des lipides. La combinaison de trois tests antioxydants permettrait de cerner plus généralement les différents mécanismes antioxydants des composés phénoliques.

I.2.4. Bilan sur l'impact du procédé

La Figure 46 résume l'évolution de la teneur en composés phénoliques et de la capacité antioxydante au cours du procédé de transformation de la pomme à la compote.

Deux étapes clé apparaissent au cours du procédé : **la cuisson et le sucrage** (maintien en cuve tampon). L'effet de ces étapes est inattendu : une augmentation des composés phénoliques à la cuisson et une diminution après sucrage. La dégradation thermique provoquée par la cuisson est compensée par une solubilisation et une extraction facilitée des polyphénols des tissus du fruit. Ces composés sont donc détectés en quantités supérieures après cuisson mais surtout maintenus dans la purée après le départ de l'épiderme et des carpelles. Les effets de dégradation thermique finissent cependant par être visibles en fin du procédé, lors du maintien de la compote en cuve tampon, et ce malgré une concentration du produit. La capacité antioxydante est maintenue voire augmentée au cours du procédé, probablement grâce d'une part au maintien des polyphénols mais également peut-être par l'apparition de composés de Maillard, hautement antioxydants.

Le procédé de transformation utilisé contribue donc à une préservation des composés phénoliques et de l'activité antioxydante. Ce maintien n'est cependant pas dû au procédé dans son ensemble mais à l'ordre des étapes de transformation. En effet, l'épluchage des fruits avant cuisson est susceptible d'inverser cette tendance, les composés de l'épiderme ne pouvant alors plus être solubilisés à la cuisson. Le raffinage après cuisson est donc déjà une optimisation de procédé pour préserver les qualités nutritionnelles du fruit. A l'inverse, le stockage en cuve tampon marque une étape à optimiser, une dégradation thermique ayant lieu au cours de cette opération. Il est par ailleurs essentiel de maintenir une cuisson au plus près de l'étape de découpe pour limiter tout phénomène d'oxydation enzymatique.

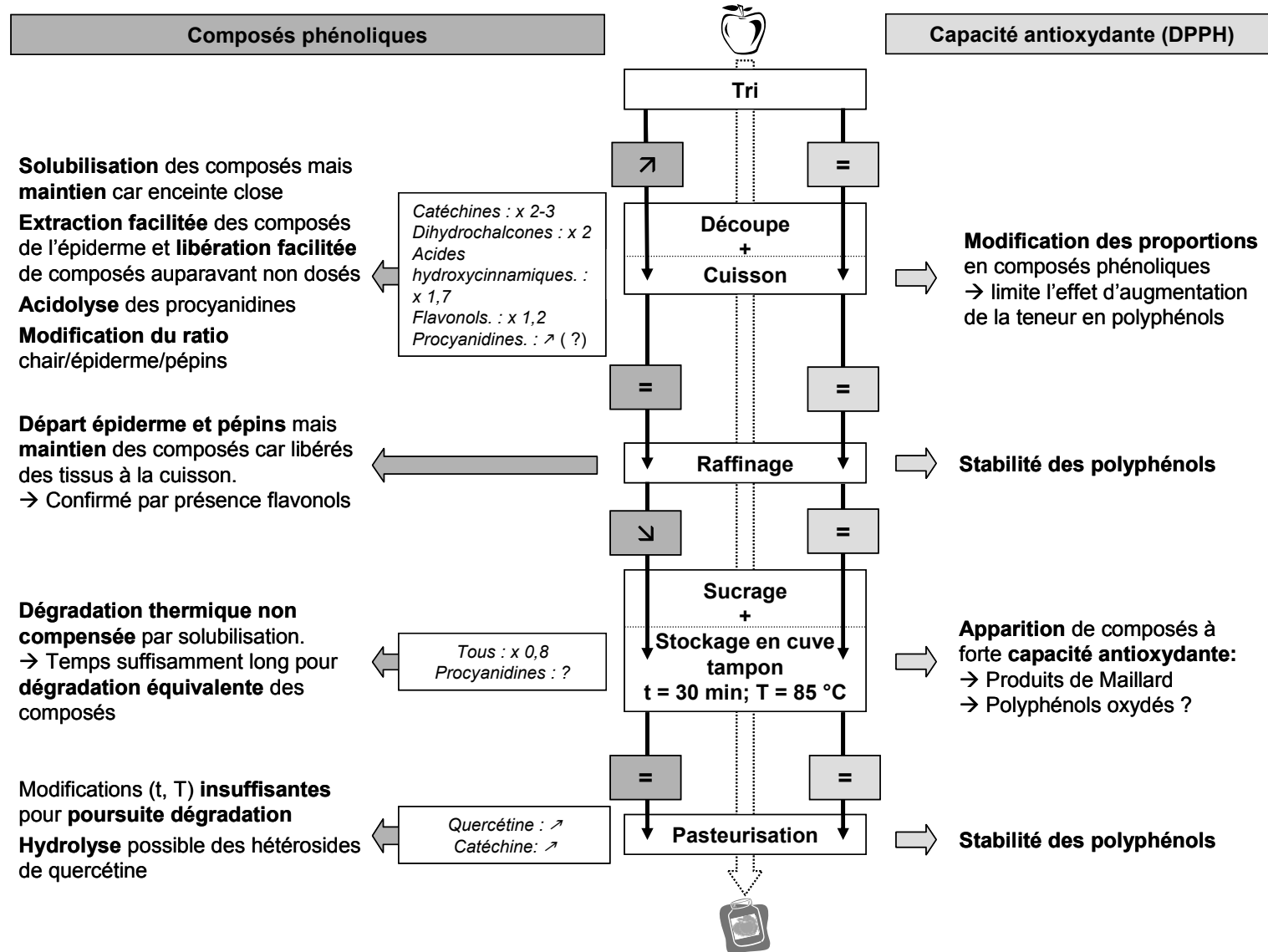


Figure 46 : schéma récapitulatif sur l'impact du procédé sur les polyphénols et la capacité antioxydante.

I.3. CONCLUSION

Le suivi des composés phénoliques et de la capacité antioxydante de la pomme au cours de sa transformation en compote a mis en évidence l'importance de chacune des étapes du procédé mais également de leur agencement les unes par rapport aux autres.

L'utilisation complémentaire de composés standard du commerce, de la spectrométrie de masse et de l'étude des spectres d'absorption a permis d'identifier et de suivre au cours du procédé quinze constituants phénoliques de la pomme. Ces composés évoluent tous de façon similaire : leur teneur augmente après cuisson, reste stable au raffinage et diminue après sucrage du produit, lors de son maintien en cuves tampon.

L'augmentation des concentrations phénoliques après cuisson n'est pas le résultat d'une concentration du produit, dans la mesure où la matière sèche n'augmente pas. Le traitement thermique a en revanche pu solubiliser et faciliter l'extraction des composés auparavant retenus dans les tissus du fruit, notamment l'épiderme. Les polyphénols sont alors mieux détectés. Ils sont par ailleurs maintenus dans le mélange de pommes cuites, puisque la cuisson a lieu en enceinte fermée. Un effet de la modification du ratio chair/pomme/épiderme peut également prendre place à la cuisson. En effet, une légère variation de la teneur en épiderme est susceptible d'influer fortement sur la composition phénolique finale, ce tissu étant riche en polyphénols. La solubilisation des polyphénols à la cuisson limite l'impact du retrait de l'épiderme au raffinage, les composés de ce tissu étant déjà extraits et maintenus dans la purée. La présence de flavonols, composés uniquement trouvés dans l'épiderme, dans la purée atteste de cette solubilisation. Au sucrage, la compote est maintenue à 85 °C et une réelle dégradation thermique est alors visible. L'augmentation de la quercétine, constituant la partie aglycone des flavonols de la pomme, semble être le marqueur d'une dégradation thermique de ces flavonols. Une acidolyse des procyanidines a également pu prendre place en parallèle.

La capacité antioxydante, mesurée comme potentiel à piéger les radicaux libres DPPH, n'évolue pas de façon significative au cours du procédé. La capacité ORAC augmente en revanche de la pomme à la compote. La capacité antioxydante est donc maintenue voire augmentée. Cette tendance peut s'expliquer par l'extraction facilitée des polyphénols à la cuisson mais aussi par la formation de composés de Maillard, eux-mêmes antioxydants.

La compote est donc un produit dont la teneur en polyphénols et la capacité antioxydante sont préservés par rapport à la pomme dont elle est issue. Cet effet positif de la transformation trouve son origine dans l'agencement des étapes du procédé les unes par rapport aux autres.

La cuisson avant épluchage (raffinage) permet ainsi d'extraire les composés avant la perte des tissus les contenant. Cependant, le maintien de la compote en cuve tampon est une étape critique par rapport à ce bénéfice et pourrait être optimisée.

Le suivi des fibres alimentaires au cours du procédé va permettre de compléter ce premier bilan sur l'importance de ces étapes et de leur agencement.

II. Effet du procédé compote sur les fibres alimentaires

L'effet santé des fibres alimentaires est aujourd'hui largement reconnu. La nature des polysaccharides pariétaux composant les fibres leur confère différentes propriétés physico-chimiques. Ces propriétés gouvernent en partie leur effet bénéfique bien connu sur le transit intestinal. La pomme est un fruit naturellement riche en fibres et notamment en fibres solubles, composées pour l'essentiel de pectines. Comme l'a précisé l'étude bibliographique, la teneur et la composition des fibres peuvent être modifiées par les traitements appliqués lors des procédés de transformation. Les traitements thermiques notamment aboutissent généralement à une solubilisation des substances pectiques entraînant des modifications du profil soluble/insoluble des fibres et des propriétés d'hydratation.

Lors de la fabrication de la compote, les fibres alimentaires de la pomme sont donc susceptibles d'être modifiées. **La richesse en pectines de ce fruit le rend notamment sujet à des dégradations pectiques lors de sa cuisson, susceptibles de modifier son intérêt nutritionnel.**

L'étude des caractéristiques instrumentales et sensorielles de la compote présentée en première partie de ce travail a mis en évidence un possible impact de la durée de stockage des fruits sur la texture. L'état de maturité des fruits et le stockage influencent notamment la composition polysaccharidique des parois cellulaires et plus particulièrement leur teneur en pectines. **L'impact du procédé de transformation industriel peut donc ici se doubler d'un impact de la matière première utilisée.**

La teneur en fibres des produits est mesurée au cours du procédé et pour les quatre matières premières par deux méthodes, la méthode officielle AOAC et une méthode de préparation des parois végétales : l'extraction du MIA. Sur l'ensemble des résidus fibres ainsi obtenus, la composition osidique est déterminée après hydrolyse par CPG (préparation d'acétates d'alditol) et dosage colorimétrique. Ces analyses sont complétées par une mesure du degré de méthylation sur une partie des échantillons. Enfin, un suivi de l'évolution des propriétés d'hydratation est réalisé par mesure des capacités de gonflement et de rétention d'eau d'une partie des échantillons.

II.1. METHODES

II.1.1. Préparation des échantillons

Les différents prélèvements sont réalisés au cours du procédé de fabrication de la compote comme décrit dans la section Démarche (§ II.1.3). Une aliquote des échantillons congelés est lyophilisée puis broyée dans l'azote liquide avec un mixer de cuisine. Il est choisi de mesurer les propriétés d'hydratation sur un des deux lots de pomme, le lot A. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la dépendance entre propriétés d'hydratation et taille des particules. Les échantillons lyophilisés issus du lot A ne sont donc pas broyés au mixer mais micronisés avec un broyeur à bille (MM200, Retsch, France) afin d'obtenir une distribution homogène des tailles de particules.

Les poudres lyophilisées obtenues sont préparées en double pour chaque échantillon, donnant un total de 40 poudres (5 étapes x 2 heures de prélèvement x 2 poudres x 2 lots). Dix poudres sont donc obtenues pour chaque type de prélèvement (LAH1, LAH2, LBH1 et LBH2). Ces poudres sont stockées dans un dessiccateur sous vide avant analyse. Leur teneur en eau résiduelle est estimée après une nuit de séchage à 105 °C.

II.1.2. Dosage des fibres alimentaires

Les teneurs en fibres insolubles (IDF), solubles (SDF) et totales (TDF) sont déterminées selon la méthode enzymatique-gravimétrique AOAC en tampon phosphate (numéros de méthode 991.42, 993.19 et 985.29, respectivement) (Cho *et al.*, 1997). Quelques modifications sont apportées. Chaque échantillon doublé (1 g de chacune des deux poudres par échantillon) est d'abord mis en suspension dans du tampon phosphate (0,08 M, pH 6) avec une α -amylase thermo-stable à 100 °C (Termamyl 120L, Novonordisk, Danemark). La solution est ensuite digérée successivement à 60 °C par une protéase de *Bacillus licheniformis* (EC 3.4.21.14, Sigma) et une amyloglucosidase d'*Aspergillus niger* (EC 3.2.1.3, Sigma) pour enlever les protéines et l'amidon, respectivement. Les fractions SDF et IDF sont alors séparées par filtration du digestat sur une colonne préparative Sep-pack de 75 mL (Interchim, France) munie d'un fritté de 20 μ m.

Le résidu obtenu après filtration et contenant la fraction IDF est ensuite séché par échange de solvant (éthanol 78 et 96 % (v/v) et acétone) puis une nuit à 105 °C et enfin pesé. La teneur en IDF ainsi obtenue est corrigée par la teneur en cendres (500 °C, 5h) et en protéines (méthodes automatisées Dumas et Kjeldhal, laboratoires Laréal, France). La teneur en protéines est estimée à partir de la teneur en azote N selon $N \times 6,25$.

Le filtrat, contenant la fraction SDF, est précipité par quatre fois son volume d'éthanol 96 % (v/v) préchauffé à 60 °C. Le précipité est laissé à sédimenter quelques heures à température ambiante puis une nuit à 4 °C. La fraction SDF est ensuite récupérée par filtration sur une colonne préparative Sep-pack 75mL (fritté 20 µm), séchée par échange de solvant (éthanol 78 et 96 % (v/v) et acétone) puis une nuit à 105 °C et enfin pesée. Un blanc est réalisé en double avec chaque série de huit échantillons (quatre échantillons doublés) et la teneur en SDF est corrigée par le poids des blancs.

Les teneurs en IDF, SDF et TDF sont calculées selon les relations :

$$\text{IDF (\%)} = [(\text{poids de résidu} - \text{poids de protéines} - \text{poids de cendres}) / \text{pesée initiale}] \times 100$$

$$\text{SDF (\%)} = [(\text{poids de résidu} - \text{poids de blanc}) / \text{pesée initiale}] \times 100$$

$$\text{TDF (\%)} = \text{IDF} + \text{SDF}$$

Pour chaque type de prélèvement et chaque étape du procédé, deux estimations (correspondant aux deux poudres par échantillon) de la teneur en fibres sont ainsi obtenues.

II.1.3. Préparation du matériel insoluble à l'alcool (MIA)

La teneur en MIA est déterminée sur chaque double d'échantillon en poudre selon la méthode décrite par Renard (2005b) pour les produits lyophilisés. Les poudres sont extraites dans de l'éthanol 70 % (v/v) (100 mL pour 10 g de poudre) sous agitation à température ambiante pendant 20 minutes puis filtrée sur colonne préparative Sep-pack de 75 mL (équipée d'un fritté de 20 µm). L'extraction est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus de glucides : absence de coloration visible par l'essai au phénol sulfurique décrit par Dubois *et al* (1956). Le résidu est alors séché par échange de solvant (éthanol 96 % (v/v) puis acétone) puis une nuit à 40 °C. Pour chaque type de prélèvement et chaque étape du procédé, deux estimations de la teneur en MIA sont ainsi obtenues. La teneur en eau résiduelle du MIA est estimée après une nuit de séchage à 105 °C et les rendements sont corrigés de cette teneur.

II.1.4. Méthodes analytiques

II.1.4.i) Hydrolyse acide des fibres et du MIA

Avant d'effectuer les dosages des oses neutres et acides, les résidus IDF et MIA subissent une pré-hydrolyse dans de l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄ 13 M, 1 h, 25 °C), suivie d'une hydrolyse (H₂SO₄ 1 M, 3 h, 100 °C) (Saeman *et al.*, 1954). Les résidus SDF sont d'abord solubilisés dans de l'eau distillée (2 mg/mL) avant hydrolyse acide (H₂SO₄ 1 M, 3 h, 100 °C).

II.1.4.ii) Dosage des oses neutres par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les oses neutres individuels sont dosés par CPG après hydrolyse des résidus (IDF, SDF et MIA) et dérivatisation en acétates d'alditols selon la méthode décrite par Englyst et Cummings (1984). Après hydrolyse, réalisée pour ce cas précis avec un standard interne, l'inositol (Fluka), les oses libérés sont réduits en alditols sous l'action du borohydrure de sodium (NaBH_4) puis acétylés par de l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur, le N-méthylimidazole (Sigma).

Les acétates d'alditols formés sont analysés par CPG sur une colonne capillaire TRB 225 (30m x 0.32mm x 0.25 μm , AIT, France). L'injecteur et le détecteur (à ionisation de flamme) sont réglés à 250 °C et le four à 200 °C. Le gaz vecteur est l'azote (100 kPa). La quantification se fait par rapport au standard interne inositol. Les facteurs de réponse des oses neutres individuels par rapport au l'inositol sont calculés à partir d'une solution standard d'oses neutres, composée de rhamnose, mannose, galactose (Acros), fucose, arabinose, xylose et glucose (Sigma). Les résultats sont exprimés en anhydro-oses. Cette analyse est réalisée deux fois pour les résidus MIA et une fois pour les résidus IDF et SDF.

II.1.4.iii) Dosage des acides uroniques par colorimétrie

Les acides uroniques sont dosés par le MHDP sur un auto-analyseur d'après la méthode de Thibault (1979). Les résidus IDF et MIA sont préalablement hydrolysés et les résidus SDF solubilisés sont saponifiés (NaOH 0,05 M, 30 min, 25 °C) puis neutralisés (HCl 0,05 M) avant d'être analysés. Par chauffage en milieu acide sulfurique concentré les molécules de pectines sont dépolymérisées et les acides uroniques obtenus transformés en dérivés furfuriques (acides 5-formylfuroïques). Ces dérivés se condensent avec le chromogène MHDP pour former des complexes colorés détectés à 530 nm. Les résultats sont exprimés par rapport à un standard d'acide galacturonique (Sigma), sous forme anhydro. L'acide galacturonique étant l'acide uronique majoritaire dans la pomme, les acides uroniques totaux sont quantifiés en acide galacturonique. Cette analyse est réalisée deux fois pour les résidus MIA et une fois pour les résidus IDF et SDF.

II.1.4.iv) Détermination du degré de méthylation

La teneur en méthanol est mesurée sur les résidus MIA et les résidus SDF solubilisés du lot A, après saponification (KOH 0,02 M, 2 h, 25 °C) et selon la méthode de Klavons et Benett (1986). Le méthanol libéré est oxydé par l'alcool oxydase de *Pichia pastoris* (EC 1.1.3.13, Sigma) en formaldéhyde. Ce composé réagit avec la 2,4-pentanedione pour donner un

composé jaune détecté à 412 nm. La quantification se fait par rapport à une calibration avec un standard méthanol (Sigma). Le degré de méthylation (DM), en %, est calculé comme le rapport molaire entre le méthanol et l'acide galacturonique. Cette analyse est réalisée deux fois pour chaque résidu MIA et SDF.

II.1.5. Mesure des propriétés d'hydratation

Les propriétés d'hydratation sont déterminées sur les résidus MIA du lot A, préparés à partir de poudres micronisées. Le gonflement consiste à hydrater 100 mg de MIA dans 9 mL d'eau distillée dans des tubes gradués de précision (0,1 mL). Le volume d'échantillon hydraté est lu au bout de 20 h. Le gonflement est exprimé en mL de volume d'échantillon hydraté par g de résidu sec. Cette mesure est réalisée trois fois.

La capacité de rétention d'eau (Water Retention Capacity ou **WRC**) est mesurée à partir des trois échantillons préparés pour le gonflement. Après hydratation, les trois échantillons sont mis en commun et centrifugés (1 h, 21000 x g). Le surnageant est ensuite retiré avec précaution et l'échantillon est laissé à égoutter dans le tube. Une aliquote du culot est alors prélevée, pesée, mise à sécher une nuit à 105 °C puis à nouveau pesée. La WRC est calculée comme le poids d'eau (en g) par g de résidu sec.

II.1.6. Bilan sur l'ensemble des mesures

Le Tableau 31 résume l'ensemble des analyses réalisées pour la caractérisation des fibres.

Tableau 31 : récapitulatif sur la caractérisation des fibres au cours du procédé compte.

Lot	Heure de prélèvement	Etape de prélèvement	Etat du produit	Mesure effectuée
A	H1 et H2	Toutes	Lyophilisat en poudre ultrabroyé	Dosage IDF, SDF, TDF : 1 mesure x 2 poudres Extraction MIA : 1 extraction x 2 poudres
B	H1 et H2	Toutes	Lyophilisat en poudre broyé au mixeur	Dosage IDF, SDF, TDF : 1 mesure x 2 poudres Extraction MIA : 1 extraction x 2 poudres
A et B	H1 et H2	Toutes	MIA IDF SDF	Oses neutres : 2 mesures par MIA, 1 mesure par SDF et IDF Acides uroniques : 2 mesures par MIA, 1 mesure par SDF et IDF
A	H1 et H2	Toutes	MIA SDF	DM : 2 saponifications x 2 mesures
A	H1 et H2	Toutes	MIA	Gonflement : 3 mesures WRC : 1 mesure

II.1.7. Traitements statistiques

Les données sont traitées par ANOVA et les différents groupes statistiques différenciés par le test LSD de Fisher. Ces ANOVA prennent en compte les facteurs étape du procédé et matière première. Les déviations standard (SD) sont calculées en utilisant la somme des variances individuelles pondérée par les degrés de liberté individuels.

II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1. Modification de la teneur en fibres au cours du procédé

II.2.1.i) Présentation et correction des données

L'effet du procédé sur la teneur en fibres est évalué comme pour la teneur en polyphénols en matière sèche corrigée de la teneur en sucre ajouté. L'ensemble des lots de poudre utilisés ici diffère de celui pour la composition phénolique, les poudres du lot A étant cette fois micronisées. La mesure des teneurs en eau résiduelle (2 à 9 %) confirment les observations sur les premières poudres : la lyophilisation des produits sucrés n'a pas posé de problème particulier.

La matière sèche des produits est donc à nouveau estimée par le rendement de lyophilisation corrigé de la teneur en eau résiduelle. Les concentrations mesurées sur les poudres sont présentées corrigées de leur teneur en eau résiduelle et de la teneur en sucre ajouté du produit sec lorsque l'effet procédé est considéré

Les variations de la matière sèche de la fraction « pomme » au cours du procédé pour ces lots de poudres sont les mêmes que celles observées précédemment et ne seront donc pas redétaillées. En résumé, la matière sèche de la fraction « pomme » diminue essentiellement au raffinage et augmente à nouveau au sucrage pour revenir finalement à une valeur proche du fruit initial pour l'ensemble des produits.

II.2.1.ii) Bilan sur les produits frais

Un premier bilan sur les produits frais est réalisé en calculant la teneur moyenne en fibres d'une pomme non pelée et celle d'une compote. Le Tableau 32 présente les rendements moyens en MIA, TDF, IDF et SDF calculés à partir des quatre matières premières.

Tableau 32 : teneur moyenne en fibres des pommes non pelées et des compotes de l'étude.

Teneur en fibre (g/100g poids frais)	Pomme non pelée	Compote
MIA	2,43 (0,09)	1,76 (0,05)
TDF	2,38 (0,07)	1,72 (0,11)
IDF	1,68 (0,09)	1,04 (0,08)
SDF	0,70 (0,07)	0,69 (0,06)
Ratio SDF/IDF	0,42 (0,06)	0,67 (0,08)

Les chiffres entre parenthèse présentent l'écart-type p (n = 8).

Les teneurs en fibres suivent ici l'inverse de celles observées pour les polyphénols : **la pomme fraîche est plus riche en fibres que la compote**. Cette diminution semble liée à un départ de fibres insolubles (IDF), la teneur en fibres solubles (SDF) restant constante. Le ratio soluble/insoluble en fibres alimentaires est par conséquent modifié : la proportion fibres solubles/fibres insolubles de 100 grammes de compote augmente de 60 % par rapport aux 100g de fruits frais initiaux.

Sur **pomme fraîche non pelée**, les teneurs totales en fibres estimées avec les deux méthodes (AOAC et MIA) sont concordantes avec les résultats trouvés dans la littérature sur pomme (entre 2 et 2,7 g/100g) (Renard et Thibault, 1991; Marlett et Vollendorf, 1994; Gheyas et al., 1997; Renard, 2005b). Environ 29 % des fibres sont des fibres solubles : le ratio soluble/insoluble ainsi calculé est également proche celui de 0,35 trouvé sur Golden par Renard et Thibault (1991) (pomme étrognée) et Gheyas et al. (1997) (pomme pelée).

Peu d'études se sont intéressées à la teneur en fibres de la **compote**, il est donc plus difficile d'y trouver des références que pour la pomme. Toutefois, les valeurs moyennes trouvées sont légèrement supérieures à celles proposées par Marlett et Vollendorf (1994) (1,4 g/100g) mais ces auteurs ne précisent pas si le produit est sucré ou non. La base de données AOAC sur les teneurs en fibres alimentaires de différents produits alimentaires mentionne également une teneur en fibres de 1,2 g/100g pour la compote mais dans le cas d'un produit sans ajout de sucre (Cho et al., 1997).

En conclusion, de la pomme à la compote, la teneur en fibres totales diminue mais la proportion en fibres solubles augmente.

Pour mieux comprendre l'origine de ces changements, l'impact de chacune des différentes étapes du procédé sur la teneur en fibres est étudié.

II.2.1.iii) Impact des étapes du procédé sur la teneur en fibres

Effet général du procédé et de la matière première

Pour mettre en évidence l'effet du procédé sur la teneur en fibres, des ANOVA à deux facteurs (étape du procédé, matière première et interaction) sont réalisées sur l'ensemble des données obtenues en poids sec corrigé de l'ajout de sucre (Tableau 33).

Tableau 33 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la teneur en fibres.

Teneur en fibres (g/100g poids sec corrigé) ^A	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
MIA	98,6	< 0,0001	2,0	0,1	2,5	0,04
TDF	32,8	< 0,0001	2,5	0,1	2,9	0,02
IDF	60,7	< 0,0001	2,5	0,1	3,2	0,01
SDF	7,0	0,001	1,2	0,3	1,7	0,1

A : calculs effectués en supposant un ajout constant de 15 % de sirop à 85 % de matière sèche pour 85 % de purée.

L'effet du procédé est significatif au seuil de 1 %. En revanche, la matière première utilisée n'influence pas les teneurs en fibres. Toutefois, même si cet effet est moins important que celui du procédé, une interaction significative est observée entre procédé et matière première pour les teneurs en IDF, TDF et MIA. L'évolution des teneurs en fibres au cours du procédé diffère donc d'une matière première à l'autre.

La Figure 47 présente donc d'abord l'effet du procédé sur les teneurs en MIA, IDF et SDF sur l'ensemble des quatre matières premières considérées (LAH1, LAH2, LBH1 et LBH2). Les interactions seront précisées par la suite.

La teneur en fibres totales (estimée par les rendements TDF et MIA) augmente après **cuisson** de 15 à 20 % puis diminue après **raffinage** (de 15 à 20 %). Après **sucrage**, elle diminue à nouveau de 6 % (TDF) à 12 % (MIA). Elle est alors inférieure à celle du fruit frais. L'étape de **pasteurisation** provoque une légère diminution supplémentaire de la teneur en TDF (4 %).

L'augmentation générale après cuisson est liée à une augmentation de la fraction insoluble IDF (+ 12 %) et soluble SDF (+ 24 %) tandis que la chute au raffinage est le résultat d'une diminution de la teneur en IDF (de 20 %). A l'étape de sucrage (prélèvements en cuve de stockage), une augmentation de 12 % de la teneur en SDF ne suffit pas à compenser totalement la perte en IDF (de 17 %). Une diminution de la teneur en SDF est par ailleurs visible après pasteurisation (perte de 16 %) mais elle ne modifie que légèrement la teneur en TDF, probablement à cause d'une augmentation des IDF, non significative toutefois.

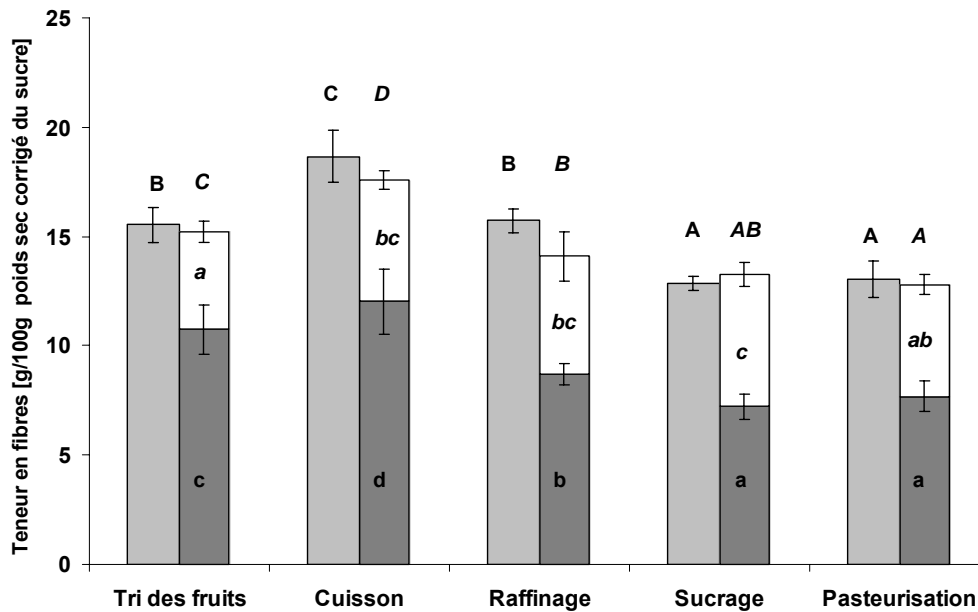


Figure 47 : évolution de la teneur en fibres des pommes au cours de la transformation en compote. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (test LSD) ; ■ : MIA ; ■ : IDF ; □ : SDF ; TDF = IDF + SDF.

Cette évolution générale varie toutefois selon la matière première. Le comportement le plus différent est visible pour le prélèvement LBH2 (Figure 48).

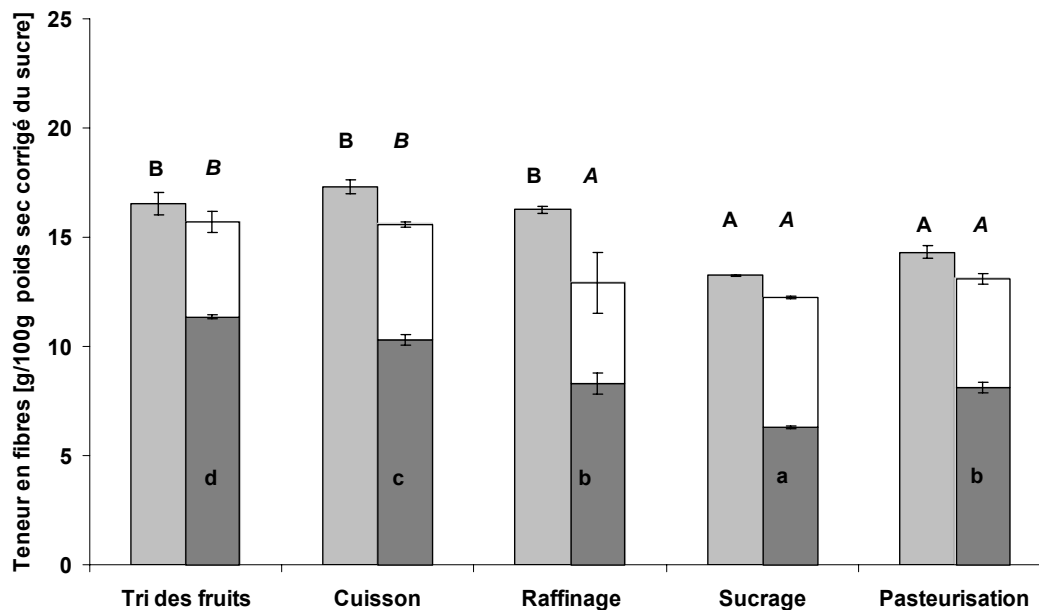


Figure 48 : évolution de la teneur en fibres au cours du procédé dans le cas du lot LBH2. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (ANOVA à un facteur, complétée par un test LSD) ; ■ : MIA ; ■ : IDF ; □ : SDF ; TDF = IDF + SDF.

L'augmentation de la teneur en fibres totales après cuisson n'est pas visible sur les produits LBH2. La chute après raffinage n'apparaît que dans le cas du total mesuré par AOAC (TDF) mais n'est pas visible après sucrage avec cette méthode. Pour ces produits, la teneur en IDF diminue par ailleurs après cuisson et augmente à nouveau après pasteurisation. La teneur en SDF varie de façon similaire à celle de l'ensemble des lots mais n'est pas significative ici.

La légère diminution globale de la teneur en TDF après sucrage n'est en réalité significative que dans le cas des prélèvements LAH1 (non représentés ici). Une poursuite de la diminution en TDF est également visible après pasteurisation pour ces produits. Sur les prélèvements LAH2 les évolutions correspondent à l'évolution d'ensemble mais sont moins marquées. Les teneurs en IDF et MIA augmentent également légèrement après pasteurisation pour ce lot. Enfin dans le cas des prélèvements LBH1, la teneur en IDF n'augmente pas à la cuisson et ne diminue pas au sucrage.

L'effet du procédé est donc moins net pour les fibres que pour les composés phénoliques.

- La teneur en TDF et MIA tend à augmenter après **cuisson** suite à une augmentation des fractions SDF et IDF. L'augmentation de la fraction insoluble et donc des fibres totales n'est toutefois pas toujours marquée (cas du lot B).
- Le **raffinage** marque une chute des teneurs en TDF et MIA par une diminution de la fraction IDF (peu visible toutefois dans le cas du MIA pour LBH2).
- La teneur en MIA chute à nouveau après **sucrage**. Elle s'accompagne généralement d'une diminution des teneurs en IDF (sauf pour LBH1) compensée en partie par une augmentation des teneur en SDF. La teneur en TDF ne diminue légèrement mais de façon significative que pour le lot LAH1.
- Enfin la **pasteurisation** ne semble généralement pas influencer la teneur en fibres totales (sauf teneur en TDF du prélèvement LAH1) mais des variations en fibres insolubles apparaissent (LAH2 et LBH2).

Raffinage et sucrage sont donc à l'origine de la diminution en fibres totales mais également de l'augmentation de la proportion en fibres solubles.

Discussion

La **cuisson** provoque généralement une augmentation de la teneur en fibres mais celle-ci est plus ou moins conséquente selon la matière première impliquée. La cuisson à l'eau des carottes provoquerait également une augmentation de la teneur en fibres mais elle serait attribuable à une perte de composants « non-fibres » dans l'eau de cuisson (*Nyman et al., 1987*). Cette perte augmenterait artificiellement la teneur en fibres du produit. Cependant, la cuisson n'aboutit pas ici à une concentration du produit, puisque la teneur en matière sèche diminue, et elle a par ailleurs lieu en enceinte fermée. Les observations faites sur carotte ne

s'appliquent donc pas. Les variations observées seraient alors plutôt inhérentes à des modifications au sein du produit.

L'augmentation générale observée à la cuisson est toujours liée à une augmentation des fibres solubles accompagnée ou non d'une augmentation de la teneur en fibres insolubles selon les prélèvements considérés. **Dans le cas des fibres solubles**, la température appliquée a pu contribuer à une solubilisation par dépolymérisation de certains polysaccharides des parois végétales, auparavant récupérés avec la fraction insoluble. Ces fragments se retrouvent alors dans la fraction soluble et contribuent donc à augmenter les fractions SDF et donc TDF. Selon les travaux résumés dans l'étude bibliographique (§ II.3.2.i) une solubilisation de certaines fractions pectiques peut notamment être envisagée (Massiot *et al.*, 1992; Ng *et Waldron*, 1997; Lo *et al.*, 2002; Sila *et al.*, 2005; Sila *et al.*, 2006). Le pH du fruit (3,5 à 4,0) privilégie l'hypothèse d'une hydrolyse acide de ces composés.

Dans le cas des fibres insolubles, cette solubilisation de polysaccharides auparavant retenus dans les parois va contribuer à diminuer la fraction IDF. Cette diminution peut être plus ou moins compensée par une augmentation en fibres insolubles par différents facteurs.

- **Modification du ratio tissulaire**

Une explication tissulaire, semblable à celle avancée pour les polyphénols, peut être proposée. En effet, sur pomme, Massiot *et al.* observent des différences marquées de rendements MIA entre la chair, l'épiderme et les zones des carpelles : l'épiderme et les carpelles présentent une teneur en MIA (en poids sec) presque trois fois supérieure à celle de la chair (Massiot *et al.*, 1994; Massiot *et Renard*, 1997). D'après ces auteurs, les carpelles sont par ailleurs riches en hémicelluloses et cellulose, constituants des fibres insolubles. Epiderme et carpelles pourraient donc contribuer à augmenter la teneur en MIA, essentiellement par un apport en fibres insolubles. Sur le coing japonais, Thomas *et al.* (2000) observent également une teneur en MIA plus importante dans l'épiderme et les carpelles que dans la chair. Dans cette dernière étude, les teneurs en IDF et SDF des différents tissus du fruit ont par ailleurs été déterminées : la teneur en IDF se révèle plus de deux fois plus importante dans la peau et les carpelles que dans la chair. Ces constatations sur coing pourraient s'appliquer à la pomme, les deux fruits étant de la même famille (Rosacées).

Ainsi, les variations des teneurs en IDF après cuisson d'un prélèvement à l'autre pourraient traduire un apport différent en épiderme et carpelles, lié à un changement dans le ratio chair/peau/épiderme entre pomme et mélange de pommes cuites. Pour le lot B notamment, l'apport en épiderme et carpelles serait moindre dans le mélange de pommes cuites que pour

le lot A. La perte par solubilisation d'une partie des polysaccharides pectiques est donc plus compensée par l'apport de ces tissus pour le lot A que pour le lot B.

- **Formation de complexes insolubles**

Des réactions de Maillard peuvent également apparaître dès la cuisson. Les produits de Maillard, de poids moléculaire élevé (*Del Castillo et al., 2002*), pourraient former des complexes qui précipitent avec les fibres insolubles, augmentant artificiellement leur teneur.

Outre les composés de Maillard, d'autres complexes insolubles peuvent être formés entre les procyanidines et les polysaccharides pariétaux. La possibilité d'un maintien des procyanidines dans les tissus grâce à ces interactions a déjà été évoquée pour les polyphénols. Dans le cas des fibres, ces complexes ont pu être retenus avec la fraction des fibres insolubles. Renard (*2005a*) mentionne cette possibilité lors de la cuisson des poires, où une augmentation de la teneur en MIA est visible dans les premiers stades de cuisson.

Que ce soit à travers la réaction de Maillard ou par des interactions polysaccharides/procyanidines, les complexes formés peuvent ainsi compenser la perte en fibres insolubles liée à la solubilisation pectique, au même titre qu'un changement dans l'apport en épiderme et carpelles.

Le **raffinage** provoque une diminution de la teneur en fibres suite à la perte de la fraction IDF. Cette perte en fibres insolubles est probablement directement liée à l'élimination de l'épiderme et des carpelles lors de cette étape, ces tissus étant potentiellement riches en fibres insolubles. Lors de cette étape, la teneur en fibres solubles se maintient, probablement car le parenchyme, seul tissu restant dans le mélange, est le plus riche en composants non cellulosiques (*Massiot et al., 1994*).

Un point peut être fait en rapport avec le comportement des produits LBH2. Si globalement les variations de la teneur en MIA suivent celles des TDF, ce n'est pas visible à l'étape de raffinage pour le prélèvement LBH2 : la teneur en MIA reste constante tandis que la teneur en TDF diminue suite à une perte dans la fraction IDF. La Figure 48 montre toutefois un écart-type assez important pour la teneur en SDF sur ce produit. La détermination de la teneur en fibres par la méthode AOAC est la méthode officielle mais reste plus adaptée pour les céréales que pour les fruits. En effet, dans le cas de ces produits riches en pectines, les conditions de température et pH appliquées lors de cette analyse peuvent provoquer une dégradation des substances pectiques par β -élimination. Cette dégradation pourrait expliquer de façon générale les variations moins nettes observées sur la fraction SDF au cours du

procédé et, dans le cas du prélèvement LBH2, la forte variabilité de cette fraction à l'étape du raffinage. La teneur en SDF est donc peut-être sous-estimée pour ce produit. Dans ce cas les variations de la teneur en TDF rejoindraient celle du MIA : une diminution visible mais non significative au raffinage. De façon générale, l'estimation de la teneur en fibres par le rendement MIA est plus adéquate pour la prise en compte de la fraction pectique mais ne permet pas de distinguer les fractions solubles et insolubles.

Le **stockage en cuve tampon après sucrage** provoque une diminution de la teneur en MIA liée à la perte de composants insolubles et ce malgré une augmentation de la fraction soluble. Cette chute est peu significative pour la teneur en TDF. Un effet méthodologie apparaît donc à nouveau. La β -élimination provoquée par la méthode AOAC peut contribuer à augmenter ou à diminuer la teneur en SDF, selon la taille moléculaire des fractions pectiques créées. En effet, si ces fractions sont trop petites, elles ne sont pas précipitées avec les SDF et donc non comptabilisées. Une surestimation des teneurs en SDF pourrait expliquer les différences entre MIA et TDF ici.

Néanmoins, une redistribution des fractions solubles et insolubles peut à nouveau être visible au sucrage. Le maintien du produit autour de 85 °C depuis la cuisson et jusque dans la cuve tampon a probablement contribué à la poursuite de la solubilisation et de la fragmentation des polysaccharides amorcée à la cuisson. Cette fragmentation provoque une perte en fibres insolubles, non compensée par d'éventuels changements dans le ratio tissulaire, et l'augmentation en fibres solubles. Toutefois, la fragmentation peut être telle que les molécules résultantes ne sont pas non plus précipitées avec les fibres solubles. Ceci expliquerait la perte en MIA en dépit de l'augmentation de la fraction soluble.

Enfin, les effets de la **pasteurisation** varient : si cette étape semble généralement diminuer la teneur en SDF, son effet sur la fraction IDF est moins clair. Selon les lots, la teneur en IDF peut rester constante ou augmenter (LA H2 et LBH2).

La diminution de la fraction SDF peut à nouveau être le témoin de la poursuite de la fragmentation des polysaccharides, les oligomères résultants échappant cette fois à la précipitation avec la fraction SDF. Toutefois, la teneur en fibres totales n'évolue pas ou peu (LAH1). D'une part, la pasteurisation étant une étape de type temps court/température élevée, au contraire du sucrage (temps long /température plus faible), la dégradation n'est pas assez prononcée pour modifier la teneur totale en fibres. D'autre part, les variations de la fraction IDF peuvent compenser légèrement cette perte. Ces variations pourraient en partie être dues à la concentration du produit après sucrage, comme l'indique l'augmentation de la matière

sèche. Les dégradations marquées lors du sucrage ont pu masquer cet effet de concentration du produit, maintenant visible pour la fraction IDF. Dans le cas de la fraction SDF, cet effet concentration est à nouveau masqué par les pertes en molécules solubles non précipitées.

Conclusion

De nombreux facteurs peuvent donc être impliqués et avoir donné lieu aux variations de l'effet du procédé d'un lot à l'autre. **De façon générale, une dégradation des polysaccharides peut être provoquée par la température appliquée et se poursuit au long du procédé.** Cette dégradation contribue à augmenter la fraction soluble, du moins tant que les molécules formées ne sont pas trop petites pour échapper au dosage AOAC. Cette dégradation peut également provoquer une diminution de la fraction insoluble mais celle-ci est plus ou moins compensée. D'une part, de légères modifications à la cuisson du ratio chair/épiderme/carpelles (en comparaison au fruit frais) et la formation de complexes insolubles (produits de Maillard ou complexes procyanidines/polysaccharides) peuvent contribuer à augmenter la fraction insoluble après cuisson. D'autre part, la concentration du produit à l'étape de sucrage a également pu contribuer à augmenter cette fraction insoluble après pasteurisation. Toutefois, des pertes en fibres insolubles apparaissent au raffinage (suite à la perte de l'épiderme et des carpelles) et en cuve tampon (la dégradation thermique n'étant alors pas compensée). Ces pertes impliquent généralement une perte en fibres totales (MIA et TDF ou MIA seulement).

Un suivi de la composition des fibres au cours du procédé va maintenant permettre de mieux connaître l'effet du procédé sur leurs polysaccharides constitutifs.

II.2.2. Modifications de la composition des fibres au cours du procédé

II.2.2.i) Impact du procédé sur la composition du MIA

Effet général du procédé et de la matière première

Le suivi de la composition du MIA au cours du procédé est susceptible d'apporter des informations sur l'évolution des fibres totales. C'est par ailleurs la méthode la plus représentative pour les polysaccharides pectiques, la préparation du MIA ne provoquant pas de dégradation par β -élimination comme la méthode AOAC.

Des ANOVA à deux facteurs (étape du procédé, matière première et interaction) sont réalisées sur l'ensemble des composants dosés sur les résidus de MIA (Tableau 34).

Tableau 34 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la composition osidique du MIA.

Composition du MIA (mg/g)	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
Rha	7,1	< 0,0001	48,1	< 0,0001	2,7	0,006
Fuc	14,4	< 0,0001	1,1	0,3	2,7	0,006
Ara	15,3	< 0,0001	76,6	< 0,0001	2,7	0,007
Xyl	8,9	< 0,0001	4,9	0,004	2,5	0,01
Man	9,2	< 0,0001	26,0	< 0,0001	1,7	0,1
Gal	6,5	0,0002	67,5	< 0,0001	1,4	0,2
Glc	51,6	< 0,0001	7,5	0,0002	1,2	0,3
Gal A	3,1	0,02	3,7	0,02	1,2	0,3
Total ose	13,4	< 0,0001	8,1	0,0001	0,9	0,6
Méthanol ^A	3,5	0,02	0,8	0,4	1,3	0,3
DM ^B	6,7	0,007	2,6	0,1	1,5	0,3

A : dosé uniquement sur le lot A (n = 40) ; B : en %, calculé à partir des moyennes en Gal A et méthanol par résidu MIA (lot A) (n = 20).

L'effet du procédé est significatif pour l'ensemble des composés dosés mais s'accompagne généralement d'un effet important de la matière première (cas du rhamnose, de l'arabinose, du mannose et du galactose). Des interactions apparaissant également entre ces effets. L'effet d'ensemble du procédé sera donc d'abord explicité puis précisé dans le cas d'interactions.

Le Tableau 35 présente l'évolution de la composition moyenne du MIA au cours du procédé.

Tableau 35 : évolution de la composition du MIA au cours du procédé de transformation en compote.

Étape du procédé	Composition osidique moyenne (mg/g MIA)									Méthanol (mg/g) ^A	DM (%) ^B
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	GalA	Total		
Tri	12 ^a	9 ^a	86 ^c	44 ^a	16 ^a	64 ^a	239 ^a	215 ^a	684 ^a	28 ^a	75 ^c
Cuisson	12 ^b	9 ^a	84 ^c	46 ^b	17 ^{ab}	63 ^a	253 ^b	217 ^a	702 ^a	27 ^a	72 ^{bc}
Raffinage	13 ^c	10 ^b	79 ^b	48 ^c	19 ^c	70 ^b	277 ^c	231 ^b	747 ^b	29 ^b	72 ^{ab}
Sucrage	13 ^{bc}	10 ^b	75 ^a	48 ^{bc}	18 ^c	69 ^b	298 ^d	235 ^b	765 ^b	29 ^b	69 ^a
Pasteurisation	12 ^b	10 ^b	72 ^a	49 ^c	17 ^b	69 ^b	300 ^d	225 ^{ab}	755 ^b	28 ^{ab}	68 ^a
SD ^c	1,3	0,7	12,4	3,3	1,7	9,1	17,1	21,1	43,7	1,4	2,4

DM : degré de méthylation ; A : dosé uniquement sur le lot A ; B : calculé à partir des moyennes en Gal A et méthanol par résidu MIA (lot A) ; C : 75 ddl, sauf pour la teneur en méthanol (35 ddl) et pour le DM (15 ddl).

La composition du MIA de pomme non pelée est proche de celle trouvée habituellement dans la littérature sur chair (Massiot et al., 1994; Massiot et Renard, 1997; Renard, 2005b) (voir Figure 3) : le glucose et l'acide galacturonique représentent 22 à 24 % du résidu, l'arabinose, le xylose et le galactose 4 à 9% et le rhamnose, le fucose et le mannose moins de 2 % chacun. Le glucose est essentiellement cellulosique, les fruits étant mûrs et donc *a priori* dépourvus

d'amidon. Le MIA de pomme est donc essentiellement composé de substances pectiques et de glucanes. Ces polysaccharides constituent environ 70 % du résidu, le reste pouvant provenir de la co-précipitation de protéines et des polyphénols mais également de la contribution de substituants des pectines (méthanol, ions). Dans le cas du lot A, la teneur en méthanol des résidus de MIA de pomme non pelée s'élève ainsi à 2,8 %. Le degré de méthylation est de 75 %, valeur dans la moyenne de celles trouvées dans la littérature (de 70 à 84 %) (*Massiot et Renard, 1997; Renard, 2005b*).

Cette composition change relativement peu au cours du procédé, bien que des modifications significatives puissent être observées. Ainsi, la **cuisson** présente un effet limité sur la composition osidique du MIA, malgré une légère augmentation de la teneur en glucose et en xylose. Au **raffinage**, la teneur en oses totaux (oses neutres et acide galacturonique) augmente en lien avec une augmentation de presque tous les sucres en dehors de l'arabinose. Le glucose continue d'augmenter après **sucrage et pasteurisation** mais cette augmentation est en partie compensée par une diminution des teneurs en arabinose et en mannose.

Cette évolution générale peut être nuancée pour certains composés en fonction de la matière première considérée. Ainsi la teneur en **arabinose** (Figure 49) diminue tout au long du procédé pour l'ensemble des matières premières, en dehors du prélèvement LBH1 pour lequel elle tend à augmenter légèrement après cuisson pour ne diminuer qu'après pasteurisation. Dans le cas du **rhamnose** (Figure 49), une légère augmentation à la cuisson peut être remarquée pour tous les lots, les teneurs se stabilisant ensuite après raffinage pour le lot A ou fluctuant à nouveau dans le cas du lot B. Enfin, le **fuco**se (non représenté ici) et le **xylose** (Figure 49) montrent des évolutions par matière première assez similaires, avec une augmentation jusqu'au raffinage pour le lot B suivie d'une diminution au sucrage (LBH2) ou après pasteurisation (LBH1). Dans le cas du lot A une augmentation peut être visible à la cuisson et se poursuivre (LAH1) ou non (LAH2) jusqu'au raffinage, les teneurs restant ensuite globalement constantes (avec toutefois une augmentation après raffinage pour LAH2). **L'évolution matière première par matière première de ces composés ne change donc pas l'effet majeur observé pour le procédé, à savoir une augmentation des composés au raffinage.**

Un effet de la **matière première** est par ailleurs visible sur l'ensemble des composés dosés. Cet effet se traduit essentiellement par une distinction entre les produits du lot A et ceux du lot B. Les teneurs en arabinose, galactose, glucose, mannose et en sucres totaux sont en effet

plus élevées sur les prélèvements issus du lot A. Seules les teneurs en acide galacturonique et en rhamnose sont plus importantes pour le lot B que pour le lot A. Dans le cas du xylose et du fucose enfin, les différences entre les lots sont peu marquées.

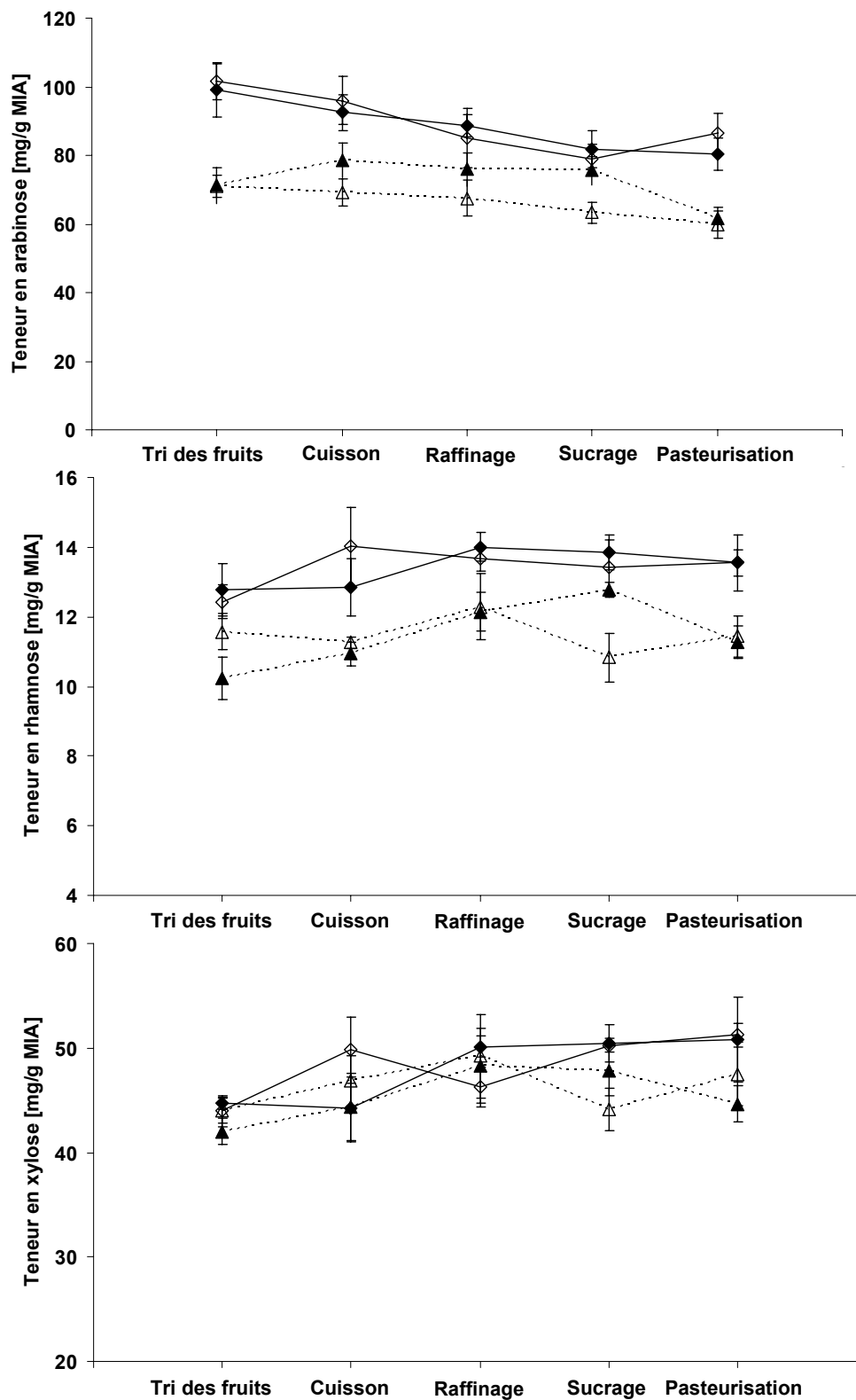


Figure 49 : évolution des teneurs de quelques composants du MIA au cours du procédé.
 (—◆—) : LAH1 ; (—◇—) : LAH2 ; (---▲---) : LBH1 ; (---△---) : LBH2.

Au cours de la maturation et du stockage du fruit, les parois cellulaires s'appauvrissent en arabinose et en galactose (Knee, 1973; Bartley, 1976; Wechsler et al., 1996; Jonhston et al., 2002). Ces pertes ne s'accompagnent pas de modification dans la teneur en xylose (Bartley, 1976; Percy et al., 1997) mais une diminution de la teneur en glucose cellulosique peut être observée selon les auteurs (Knee, 1973). **Les différences de compositions du MIA pourraient donc traduire une différence d'état de maturité post-récolte entre les deux lots, liée à leur durée de conservation.** Le lot B serait dans un stade de maturité plus avancé que le lot A. Ce résultat est cohérent avec les temps de stockage respectifs des fruits : les fruits du lot B, utilisés le 17 Février 2006 ont été stockés plus longtemps que ceux du lot A, utilisés le 20 Décembre 2005. Par ailleurs, la perte en arabinose, galactose et en sucres totaux du lot B pourrait en partie expliquer la teneur plus élevée en acide galacturonique et en rhamnose. Suite à la perte de ces chaînes latérales (arabinanes et (arabino)galactanes), la fraction pectique est en effet relativement plus riche en rhamnogalacturonanes.

Discussion

La **cuisson** ne marque pas de changements majeurs dans la composition du MIA : celui-ci reste représentatif de la pomme non pelée. L'augmentation du rendement en MIA à la cuisson provient donc d'un apport équilibré en chacun de ses polysaccharides constitutifs. D'après Massiot et al. (1994; 1997), la composition en MIA du parenchyme et des carpelles diffère essentiellement par les teneurs en arabinose et galactose (plus concentrés dans le parenchyme) et en xylose et glucose (plus concentrés dans les carpelles). De la pomme à la pomme cuite, une très légère diminution en arabinose et galactose est visible avec une augmentation en xylose et glucose. Ces tendances vont dans le sens d'un apport en tissus issus des zones des carpelles, ayant pu contribuer à augmenter la teneur en IDF.

Les modifications limitées de la composition du MIA témoignent par ailleurs d'une redistribution probable des polysaccharides entre les fractions solubles et insolubles.

Le **raffinage** est l'étape modifiant le plus la composition osidique du MIA. Ces changements peuvent être attribués à la perte de l'épiderme et des zones des carpelles lors de cette étape. L'augmentation de la teneur en oses totaux traduit en effet la perte préférentielle de composés non polysaccharidiques, comme la cutine ou les lignines constitutives des tissus retirés. Par ailleurs, la composition du mélange de pommes devient représentative du parenchyme et non plus d'un mélange chair/épidermes/carpelles. Selon Massiot et al. (1994; 1997), le parenchyme de pomme est plus riche en composants non cellulosiques (rhamnose, arabinose galactose et acide galacturonique), dont les teneurs augmentent généralement ici au raffinage.

Au **sucrage** et à la **pasteurisation**, peu de changements sont visibles, la perte la plus marquée étant celle en arabinose accompagnée d'une légère diminution de l'acide galacturonique. Le degré de méthylation diminue également. Ces variations pourraient refléter une dégradation thermique des polysaccharides pectiques à ces étapes, comme le laissent supposer les variations en SDF et IDF. Le pH acide de la compote (3,5-4,0) et la température appliquée (85-90 °C) laissent supposer une perte des résidus méthyles par désestérification plutôt que sous l'action des PME, probablement inactivées à de telles températures (*Sajjaanantakul et al., 1989; Kravtchenko et al., 1992; Ng et Waldron, 1997*). Les modifications étant peu marquées sur la composition du MIA, il est également possible qu'une redistribution entre les fractions solubles et insolubles ait lieu.

Conclusion

Le MIA est principalement constitué de pectines et de glucanes et sa composition est peu modifiée au cours du procédé. Les changements majeurs sont observés après raffinage suite au départ des constituants polysaccharidiques et non polysaccharidiques de l'épiderme. Au sucrage, une dégradation pectique peut être visible, la perte des résidus méthyles laissant supposer une désestérification de ces polysaccharides suite au traitement thermique.

La dégradation de certains composés constitutifs des pectines entre le lot A et le lot B laisse par ailleurs entrevoir une différence de l'état de maturité post-récolte entre ces deux lots, les fruits du lot B étant plus mûrs que ceux du lot A. Cette observation concorde avec leur durée de stockage, plus longue dans le cas du lot B.

La composition du MIA évoluant peu au cours du procédé, l'analyse des fractions solubles et insolubles pourra indiquer si des redistributions ont en réalité lieu entre ces deux fractions.

II.2.2.ii) Impact du procédé sur la composition des fibres solubles (SDF)

Effet général du procédé et de la matière première

Comme dans le cas des résidus MIA, des ANOVA à deux facteurs (étape du procédé, matière première et interactions) sont appliquées sur l'ensemble des composés dosés sur les fractions SDF, récupérées après dosage AOAC. Le Tableau 36 présente les résultats de ces analyses.

A nouveau, l'effet du procédé est significatif pour l'ensemble des composés analysés et s'accompagne d'un effet important de la matière première, surtout dans le cas du fucose, de l'arabinose, du galactose et du mannose. Des interactions significatives sont également visibles entre matière première et procédé pour certains composés.

Tableau 36 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la composition des SDF brutes (non corrigées du blanc).

Composition des SDF (mg/g)	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
Rha	12,1	< 0,0001	0,3	0,9	2,1	0,07
Fuc	6,9	0,001	17,8	< 0,0001	1,0	0,5
Ara	38,8	< 0,0001	14,1	< 0,0001	4,9	0,0009
Xyl	25,8	< 0,0001	5,3	0,007	2,0	0,08
Man	193,6	< 0,0001	11,0	0,0002	9,7	< 0,0001
Gal	34,2	< 0,0001	28,5	< 0,0001	4,9	0,0009
Glc	14,1	< 0,0001	1,8	0,2	0,8	0,6
Gal A	53,5	< 0,0001	5,7	0,01	2,2	0,06
Total oses	23,6	< 0,0001	7,4	0,002	2,9	0,02
Méthanol ^A	11,2	< 0,0001	0,02	0,9	2,7	0,050
DM ^B	2,2	0,1	0,2	0,7	3,5	0,049

A : dosé uniquement sur le lot A (n = 40) ; B : en %, calculé à partir des moyennes en Gal A et méthanol par résidu SDF (lot A) (n = 20).

Le Tableau 37 présente l'évolution de la composition moyenne des SDF brutes (non corrigées du blanc) au cours du procédé. Les interactions mentionnées précédemment seront détaillées par la suite.

Tableau 37 : évolution de la composition des SDF brutes (non corrigées de la teneur en blanc) au cours du procédé de transformation compote.

Etape du procédé	Composition osidique moyenne (mg/g SDF)									Méthanol (mg/g) ^A	DM (%) ^B
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	GalA	Total		
Tri	6 ^a	2 ^{ab}	28 ^b	5 ^a	69 ^b	17 ^a	15 ^b	283 ^c	423 ^c	27 ^{bc}	55
Cuisson	7 ^b	1 ^{ab}	33 ^c	5 ^{ab}	62 ^a	21 ^c	13 ^a	278 ^c	421 ^c	32 ^c	64
Raffinage	8 ^c	2 ^c	40 ^d	8 ^c	61 ^a	28 ^d	15 ^b	298 ^c	459 ^d	27 ^b	52
Sucrage	6 ^{ab}	2 ^b	27 ^b	6 ^b	97 ^d	20 ^{bc}	19 ^c	204 ^b	380 ^b	19 ^a	64
Pasteurisation	5 ^a	1 ^a	24 ^a	5 ^b	91 ^c	18 ^{ab}	17 ^c	178 ^a	340 ^a	16 ^a	50
SD ^c	1,0	0,5	5,4	0,8	7,5	4,4	1,8	27,9	39,3	6,0	11,5

DM : degré de méthylation ; A : dosé uniquement sur le lot A ; B : calculé à partir des moyennes en Gal A et méthanol par résidu MIA (lot A) ; C : 35 ddl, sauf pour le DM (15 ddl).

Le total d'oses ne constitue qu'une petite moitié des fibres solubles récupérées, le reste provenant essentiellement des résidus de préparation des fibres par la méthode AOAC (essentiellement les enzymes ajoutées), quantifiés grâce aux « blancs ». Le poids moyen de blanc par échantillon est en effet de 38,5 mg (moyenne sur 26 mesures), soit environ 50 % du poids récupéré. Les données présentées précédemment sur les rendements en SDF sont d'ailleurs corrigées de ce poids. Des dosages sur ces blancs révèlent toutefois des teneurs en mannose d'environ 130 mg/g et en glucose d'environ 20 mg/g. Ces sucres proviennent

probablement des enzymes ajoutées (mannoprotéines). Les blancs apportant des quantités variables en ces sucres, il a paru plus prudent d'exprimer la composition des SDF en « brut » et non corrigées de ces blancs. A ce titre, l'évolution des teneurs en mannose et en glucose ne sera pas discutée, ces composés provenant en grande part des résidus de dosage et non des échantillons. L'évolution de la teneur en oses totaux, sans comptabiliser ces deux composants, reste cependant la même et pourra donc être discutée.

Parmi les oses dosés, le composé principal est l'acide galacturonique (28 à 29 % du poids des fibres solubles), suivi de l'arabinose et du galactose (2 à 3 %). De faibles quantités de fucose, rhamnose et xylose sont également trouvées, le glucose étant également présent en faibles proportions malgré l'apport des blancs. Les SDF sont donc majoritairement composés de substances pectiques et de certaines hémicelluloses solubles.

La **cuisson** provoque une légère augmentation de l'arabinose, du galactose et du rhamnose sans que cela ait toutefois d'impact sur la teneur en oses totaux. Au **raffinage** la teneur de ces composés augmente à nouveau et s'accompagne d'une augmentation de la teneur en oses totaux. L'étape de **sucrage** marque une diminution de l'ensemble de ces composés suivie d'une chute de la teneur en acide galacturonique (et en oses totaux). Ces tendances se poursuivent dans une moindre mesure après **pasteurisation**. Le degré de méthylation (mesuré sur le lot A) varie de 50 à 64 % au cours du procédé mais cette évolution n'est pas significative, probablement suite à la forte variabilité observée dans les mesures.

Ces tendances se retrouvent malgré les interactions mentionnées précédemment et visibles Figure 50. L'augmentation à la cuisson des teneurs en galactose et en arabinose (non représenté ici) et leur chute au sucrage est plus marquée pour le lot A, pour lequel ces composés sont présents en quantités plus importantes, que pour le lot B. Ces différences entre lots se retrouvent pour la teneur en oses totaux (Figure 50), la chute après raffinage étant plus marquée pour le lot A et même peu visible pour le prélèvement LBH1 (pour lequel une chute est visible après pasteurisation cependant).

Cet effet de la **matière première** concerne également l'acide galacturonique, pour lequel les teneurs des prélèvements LBH2 sont inférieures à celles du lot A. La fraction soluble des fibres du lot B est donc moins riche en arabinose, galactose et acide galacturonique que celle du lot A. Ces résultats confirment ceux observés pour le MIA : **la fraction pectique des fruits du lot B est donc moins importante que celle du lot A, suite à une solubilisation de ces substances, liée au temps de stockage post-récolte des fruits.**

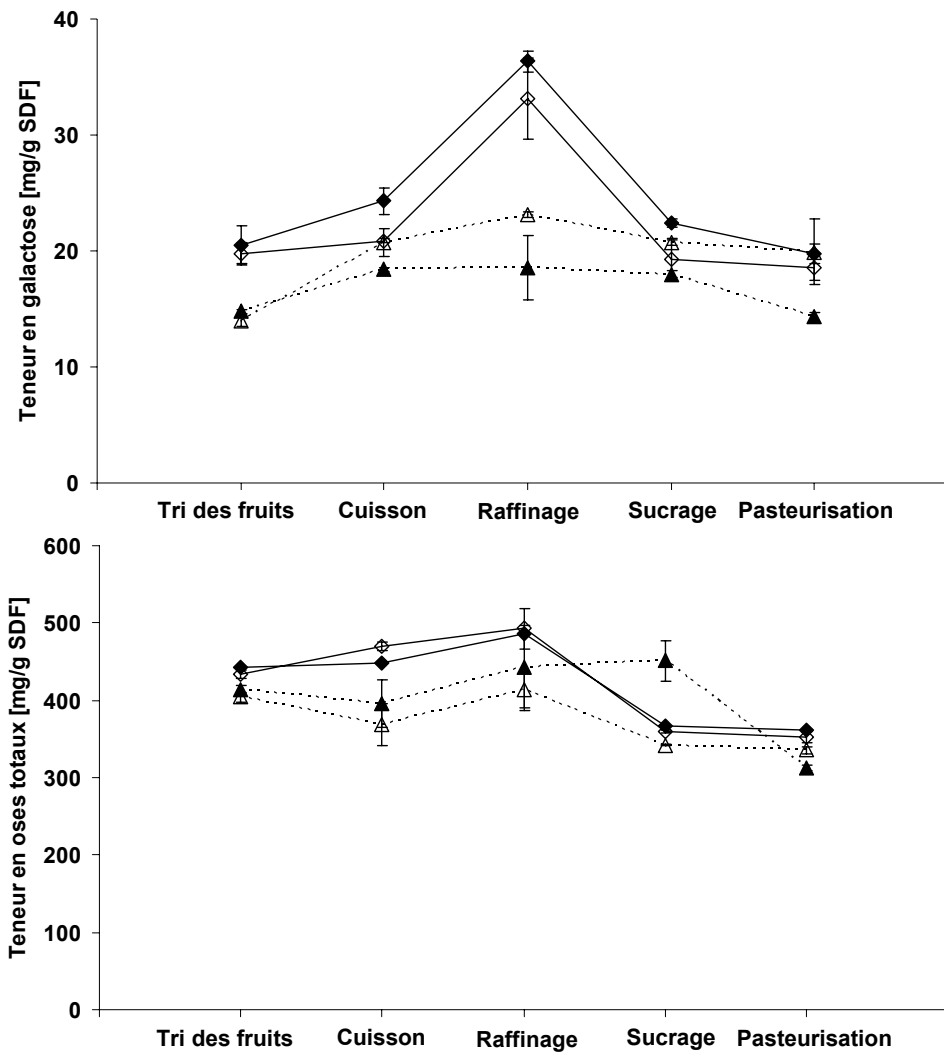


Figure 50 : évolution des teneurs de quelques composants des SDF au cours du procédé.
 (—◆—) : LAH1 ; (—◇—) : LAH2 ; (---▲---) : LBH1 ; (---△---) : LBH2.

Discussion

La **cuisson** augmente les teneurs en arabinose et galactose trouvées dans les fibres solubles (mais de façon peu marquée). Ce constat renforce la possibilité d'une solubilisation des composants pectiques des parois végétales à la cuisson, contribuant à l'augmentation de la teneur en SDF. Un appauvrissement des fractions insolubles en ces composés permettra de confirmer ou non cette hypothèse.

Les effets du procédé sont nettement plus marqués au **raffinage** où l'ensemble des teneurs en oses neutres constitutifs des pectines (arabinose, galactose, rhamnose) augmente. Comme le précisent Massiot *et al.* (1994), ces oses sont plus abondants dans le parenchyme, tissu constitutif de la purée après raffinage. Il n'est donc pas étonnant de les retrouver dans la fraction soluble.

Le **sucrage** (stockage en cuve tampon) est source de modifications importantes de la composition des fibres solubles. Cette fraction s'appauvrit en effet en polysaccharides. Une telle dégradation était également visible sur les résidus de MIA. Ces observations seraient cohérentes avec l'hypothèse d'une dégradation thermique accrue des composés pectiques à cette étape. Les polysaccharides ainsi dégradés pourraient former des fractions trop petites pour être retenues avec les fibres solubles, provoquant l'appauvrissement constaté. Cette dégradation se poursuivrait dans une moindre mesure à la **pasteurisation**.

Conclusion

Les résidus SDF sont essentiellement composés de polysaccharides pectiques et de certaines hémicelluloses solubles. Leur composition évolue après cuisson et surtout après raffinage, ces deux étapes marquant un apport en arabinose, galactose et acide galacturonique. Cet apport accru en substances pectiques peut être lié d'une part à une solubilisation de ces composés à la cuisson, et d'autre part à une augmentation du pourcentage de parenchyme, riche en substances pectiques, après raffinage. Au sucrage et à la pasteurisation ces composés diminuent dans la fraction SDF, le stockage à température élevée provoquant probablement une dégradation des substances pectiques. Les oligomères formés seraient alors trop petits pour être récupérés avec la fraction SDF.

II.2.2.iii) Impact du procédé sur la composition des fibres insolubles (IDF)

Effet général du procédé et de la matière première

Pour terminer cette étude, une ANOVA à deux facteurs est réalisée sur l'ensemble des composés dosés sur la fraction IDF (Tableau 38). La concentration de ces composés est corrigée des teneurs en protéines et en cendres dosées sur les résidus IDF.

D'après les résultats de l'ANOVA, la composition des IDF, comme celle des résidus MIA et SDF, est modifiée de façon significative par le procédé mais également par la matière première. A nouveau, des interactions significatives entre effet du procédé et matière première sont visibles pour quatre composés, le poids de cette interaction étant particulièrement marqué pour l'acide galacturonique.

Le Tableau 39 présente l'évolution moyenne de la composition des IDF au cours du procédé. Les interactions mentionnées précédemment seront explicitées par la suite.

Tableau 38 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la composition des IDF (corrégées de la teneur en protéines et en cendres).

Composition des IDF (mg/g)	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
Rha	7,0	0,001	1,6	0,2	2,2	0,06
Fuc	46,7	< 0,0001	21,9	< 0,0001	2,0	0,08
Ara	48,2	< 0,0001	17,8	< 0,0001	4,6	0,001
Xyl	12,9	< 0,0001	4,6	0,01	1,3	0,3
Man	39,5	< 0,0001	21,2	< 0,0001	4,8	0,001
Gal	11,1	0,0001	29,6	< 0,0001	2,9	0,02
Glc	42,8	< 0,0001	11,2	0,0002	1,9	0,09
Gal A	74,9	< 0,0001	114,1	< 0,0001	21,0	< 0,0001
Total oses	21,1	< 0,0001	4,2	0,02	1,7	0,1

Tableau 39 : évolution de la composition des IDF (corrégée de la teneur en protéines et en cendres) au cours du procédé de transformation compote.

Etape du procédé	Composition osidique moyenne (mg/g IDF) (valeurs corrégées de la teneur en cendres et en protéines)								
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	GalA	Total
Tri	12 ^{bc}	10 ^a	85 ^d	56 ^a	34 ^b	75 ^{bc}	344 ^a	96 ^d	712 ^a
Cuisson	11 ^b	11 ^a	76 ^c	63 ^b	28 ^a	67 ^a	374 ^b	90 ^c	719 ^{ab}
Raffinage	11 ^{bc}	13 ^c	65 ^b	69 ^c	40 ^c	79 ^{cd}	460 ^d	87 ^c	825 ^c
Sucrage	12 ^c	14 ^d	63 ^b	71 ^c	51 ^d	85 ^d	489 ^e	79 ^b	863 ^c
Pasteurisation	10 ^a	13 ^b	51 ^a	62 ^b	49 ^d	74 ^b	433 ^c	68 ^a	758 ^b
SD ^A	1,0	1,3	10,3	5,7	8,9	11,0	38,5	14,8	50,6

A : 35 ddl.

La teneur en oses totaux des résidus IDF de pomme non pelée dépasse les 700 mg/g. Cette fraction est donc composée à environ 70 % de polysaccharides. Le glucose en est l'ose constitutif majeur (34 % du résidu), l'arabinose, le galactose et l'acide galacturonique étant également trouvés en quantités importantes (de 8 à 10 %). Le xylose et le mannose sont présents en quantités plus faibles (6 % et 3%, respectivement). Cette composition est proche de celle trouvée sur pomme par Gheyas *et al.* (1997). Les IDF sont donc majoritairement composées de glucanes, dont la cellulose mais également les xyloglucanes, comme l'indique en partie la présence de xylose. Une proportion non négligeable de ces résidus provient également de pectines « insolubles ».

La **cuisson** marque une diminution des teneurs en arabinose, galactose, mannose et acide galacturonique, compensée toutefois par une augmentation du glucose et du xylose. Les teneurs en arabinose et en acide galacturonique continuent de diminuer au **raffinage**.

Cependant, une augmentation simultanée des teneurs en fucose, xylose, galactose, mannose et glucose aboutit à une augmentation générale de la teneur en oses totaux à cette étape. Au **sucrage** ces évolutions se stabilisent, malgré une légère augmentation en fucose, mannose et glucose. La teneur en acide galacturonique diminue encore également à cette étape. Enfin, après **pasteurisation**, une diminution générale des teneurs en oses est visible, le mannose étant le seul composé non touché.

Cette évolution générale varie toutefois en fonction des matières premières pour certains composés (Figure 51). Ainsi, la diminution en **galactose** à la cuisson est bien visible pour le lot A mais pas pour le lot B. La diminution des concentrations après pasteurisation n'est pas non plus observable dans le cas du prélèvement LAH1. Par ailleurs, la diminution des teneurs en **arabinose** au raffinage n'est pas visible pour le lot LBH1.

Dans le cas de l'**acide galacturonique**, les prélèvements du lot A et du lot B suivent également des évolutions différentes. Pour le lot A, la cuisson provoque une augmentation des teneurs, suivie par une diminution au raffinage et au sucrage. Pour le lot B, les teneurs diminuent à la cuisson mais augmentent au raffinage avant de diminuer à nouveau au sucrage et à la pasteurisation. La principale différence provient de la cuisson et du raffinage, dont les effets sont opposés selon les lots.

Enfin, pour le **mannose** (non représenté ici), les évolutions suivent la tendance générale observée pour ce composé au cours du procédé, l'augmentation au raffinage et au sucrage étant toutefois peu marquée pour le prélèvement LBH2.

Les évolutions par matière première diffèrent donc de l'évolution globale en fonction du lot impliqué. Ainsi les tendances générales de diminution de l'arabinose et du galactose à la cuisson ne sont pas visibles pour le lot B. Dans le cas de l'acide galacturonique les effets de la cuisson et du raffinage sont inversés selon le lot considéré

Cet effet **matière première** se retrouve sur l'ensemble des composés. Les fractions IDF issus des prélèvements du lot A sont essentiellement plus riches en arabinose, galactose et mannose. Des teneurs supérieures en fucose et en acide galacturonique sont par contre trouvées pour le lot B. Ces résultats concordent avec ceux mentionnés pour le MIA et la fraction SDF : les prélèvements du lot B sont appauvris en arabinose et galactose, signe d'un état de maturité plus avancé, lié à une durée de stockage plus longue des fruits.

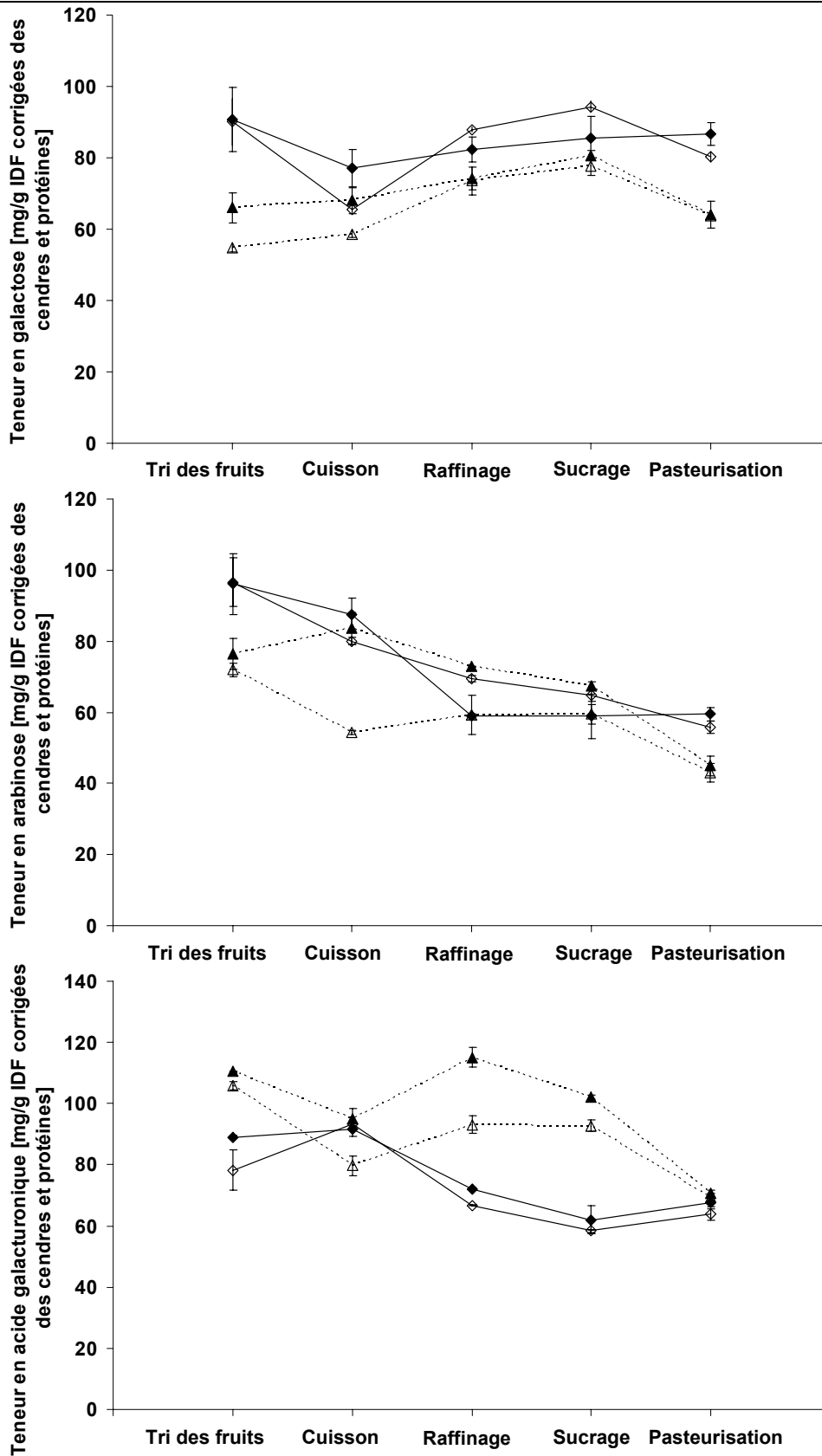


Figure 51 : évolution des teneurs de quelques composant des IDF au cours du procédé.
 (—◆—) : LAH1 ; (—◇—) : LAH2 ; (---▲---) : LBH1 ; (---△---) : LBH2.

Discussion

A la **cuisson**, les teneurs en arabinose, galactose (cas du lot A) et acide galacturonique (cas du lot B) diminuent. Cette diminution se fait en parallèle à une augmentation de la teneur en xylose et glucose. Ces observations concordent avec l'hypothèse d'une solubilisation d'une partie des pectines « insolubles » à la cuisson, augmentant le rendement SDF. Le gain en xylose et glucose de la fraction IDF pourrait également confirmer ici un gain en polysaccharides issus des carpelles et de l'épiderme. Ces tissus sont en effet riches en cellulose et xylogucanes (*Massiot et al., 1994; Massiot et Renard, 1997*).

Au **raffinage**, l'augmentation de la teneur en oses totaux pourrait traduire le départ de composés insolubles non polysaccharidiques issus de l'épiderme et des zones des carpelles, comme les lignines ou les cires. La composition des IDF devient alors probablement représentative d'une fraction IDF de parenchyme de pomme.

Peu de changements sont observables dans la composition de la fraction IDF après **sucrage**, en dehors d'une diminution de la teneur en acide galacturonique. A nouveau, cette évolution pourrait refléter une solubilisation des composés pectiques de cette fraction. La diminution globale observée pour les teneurs de l'ensemble des composés après **pasteurisation** traduit un appauvrissement polysaccharidique général des IDF. Cet appauvrissement peut également traduire la dégradation thermique amorcée dès la cuisson et se poursuivant à cette étape.

Conclusion

La fraction IDF est majoritairement composée de glucanes (cellulose et, dans une moindre mesure, xylogucanes) mais également d'une fraction pectique « insoluble ». Cette fraction est progressivement dégradée, d'abord à la cuisson mais également au sucrage. A l'étape de cuisson, une augmentation des teneurs en xylose et glucose pourrait confirmer un apport en épiderme et carpelles dans le mélange de pommes cuites. L'augmentation des teneurs en oses totaux au raffinage témoigne par ailleurs de la disparition des constituants non polysaccharidiques (cires et lignines) de ces tissus. Enfin, la pasteurisation marque un appauvrissement polysaccharidique des IDF, semblable à celui observé pour la fraction SDF.

II.2.2.iv) Bilan sur l'évolution de la composition des fibres

L'étude des compositions du MIA et des fractions IDF et SDF au cours du procédé permet d'appuyer les hypothèses proposées pour expliquer l'évolution de la teneur en fibres. Les principaux résultats sont résumés ci-après, étape par étape.

- **Cuisson**

La cuisson provoque une augmentation de la teneur en fibres solubles (SDF) suivie (lot A) ou non (lot B) d'une augmentation de la teneur en fibres insolubles (IDF). L'augmentation de la teneur en SDF pourrait être le résultat d'une solubilisation accrue de certains polysaccharides.

L'augmentation des teneurs en arabinose, galactose et rhamnose dans la fraction SDF va dans le sens d'une solubilisation des composants pectiques de la paroi.

Cette solubilisation se fait au détriment de la fraction insoluble mais cette perte en IDF pourrait être compensée par un apport en carpelles et en épiderme plus important dans le mélange de pommes cuites. **Une augmentation dans les résidus MIA et IDF des teneurs en glucose et xylose, constitutifs des glucanes concentrées dans les carpelles, confirmerait cette hypothèse.**

- **Raffinage**

Au raffinage, la perte de l'épiderme et des carpelles, tissus riches en fibres insolubles, aboutit à une diminution de cette fraction. La composition du mélange devient celle du parenchyme. Les compositions du MIA et des fractions IDF et SDF à cette étape sont caractéristiques du parenchyme. **Elles attestent d'une perte en xyloglucanes (concentrés dans les carpelles) et d'un gain en polysaccharides non cellulosiques, concentrés dans le parenchyme.**

- **Sucrage (stockage en cuve tampon)**

Après sucrage, la teneur en IDF diminue à nouveau et s'accompagne d'une perte en MIA malgré un gain en SDF. Ces tendances pourraient résulter d'une solubilisation accrue des composés pectiques sous l'action de la température. **La diminution des teneurs en arabinose et galactose et du degré de méthylation du MIA traduit bien à cette étape une dégradation pectique.** La légère perte en acide galacturonique visible dans la fraction IDF témoigne aussi d'une solubilisation pectique. Cette solubilisation pourrait également se poursuivre en une dégradation des composés pectiques, les fractions résultantes, de faible poids moléculaire, échappant au dosage AOAC. **Dans les résidus SDF, un appauvrissement généralisé en polysaccharides indiquerait également une dégradation des pectines suffisante pour que ces composés ne soient pas retenus au dosage.**

- **Pasteurisation**

Enfin, l'étape de pasteurisation marque essentiellement une diminution de la teneur en SDF plus ou moins compensée par un gain en IDF suite à la concentration du produit. La diminution de la teneur en fibres solubles pourrait être à nouveau le résultat d'une dégradation

des composés pectiques qui ne seraient plus pris en compte au dosage. **L'appauvrissement des fractions IDF et SDF à cette étape pourrait confirmer cette perte en polysaccharides par dégradation thermique.**

Les compositions des résidus MIA, SDF et IDF montrent par ailleurs des différences significatives entre les lots A et B, attestant de différences dans le degré de maturité des fruits issus de ces lots. Les résidus de fibres du lot B sont en effet appauvris en arabinose et en galactose, signe d'un état de maturité post-récolte plus avancé. Ces observations concordent avec les temps de stockage respectifs des fruits.

Le suivi des propriétés d'hydratation au cours du procédé complète cette étude par une caractérisation de l'évolution des propriétés physiques des fibres.

II.2.3. Modifications des propriétés d'hydratation au cours du procédé

II.2.3.i) Choix des échantillons

Les propriétés physiologiques des fibres dépendent de leurs propriétés physiques et chimiques, et notamment de leur capacité à s'hydrater. Ces propriétés peuvent être mesurées directement sur des échantillons de fibres, souvent d'origine industrielle (*Guillon et al., 1992; Robertson et al., 2000*), ou sur des préparations de fibres, notamment sur le MIA (*Renard et Thibault, 1991*). Elles sont toutefois dépendantes de nombreux facteurs, dont la taille des particules (*Renard et Thibault, 1991; Lopez et al., 1996*) et le mode de séchage des échantillons (*Cloutour, 1995*).

Pour que l'effet du procédé soit visible parmi ces autres facteurs, les échantillons doivent être préparés de façon identique. Dans cette optique, **les échantillons de MIA du lot A, obtenus à partir de poudres micronisées, sont donc utilisés pour mesurer les propriétés d'hydratation.** Ces échantillons ont subi, en dehors des traitements appliqués au cours du procédé, un premier séchage par lyophilisation suivi d'un autre par échange solvant lors de la préparation du MIA. Tous les échantillons subissant ce traitement, seul l'effet du procédé devrait donc *a priori* les différencier. Pour s'assurer par ailleurs d'une taille homogène des particules et ainsi limiter l'effet de la taille des particules, les poudres utilisées pour préparer le MIA sont micronisées. La mesure des propriétés d'hydratation sur ces résidus devrait donc essentiellement refléter l'effet du procédé (et de la matière première). Les données obtenues ne seront toutefois pas représentatives des réelles propriétés d'hydratation des produits, puisque ces échantillons ont été lyophilisés et séchés par échange de solvant.

La mesure de propriétés d'hydratation est ainsi réalisée sur les résidus MIA des poudres micronisées du lot A (prélèvements LAH1 et LAH2). Deux tests sont employés : le gonflement et la capacité de rétention d'eau (ou **Water Retention Capacity WRC**).

II.2.3.ii) Impact du procédé sur les propriétés d'hydratation

Pour visualiser l'impact du procédé sur les propriétés d'hydratation, des ANOVA à deux facteurs (étape du procédé, matière première et interaction) sont réalisées sur les données de gonflement et de WRC obtenues sur les résidus de MIA (Tableau 40).

Tableau 40 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur les propriétés d'hydratations des résidus MIA du lot A (prélèvements LAH1 et LAH2).

Propriétés d'hydratation	Effet étape du procédé		Effet matière première		Interaction étape x matière	
	F	p	F	p	F	p
Gonflement (mL/g)	170,2	< 0,0001	6,7	0,01	4,3	0,005
WRC (g/g)	9,7	0,002	0,4	0,5	2,3	0,1

Le procédé modifie de façon significative le gonflement et la capacité de rétention d'eau. Cet effet du procédé est par ailleurs dépendant de la matière première dans le cas du gonflement. La Figure 52 présente donc l'évolution du **gonflement** au cours du procédé pour chacun des deux prélèvements.

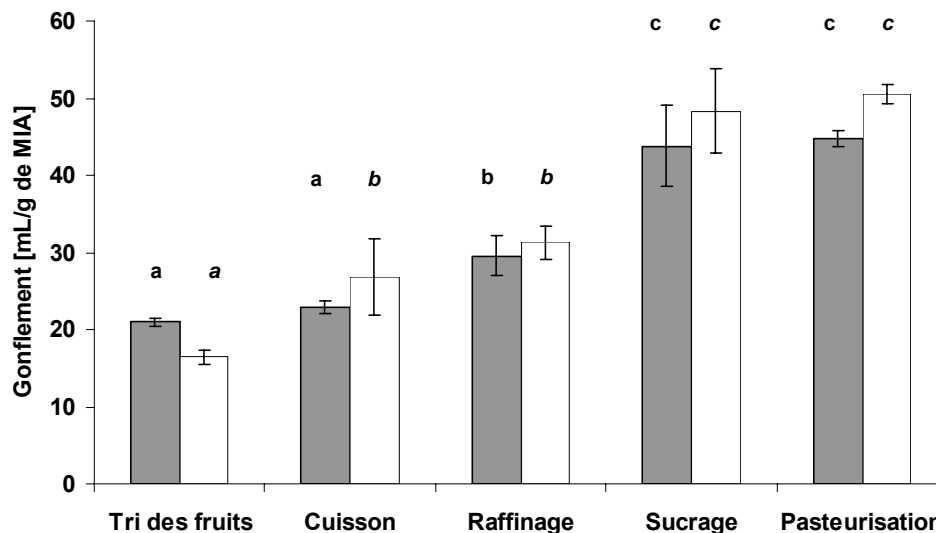


Figure 52 : évolution de la capacité de gonflement des résidus MIA du lot A au cours du procédé.
 ■ : LAH1; □ : LAH2 ; les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (ANOVA à un facteur, complétée par un test LSD, n = 60).

La capacité de gonflement des résidus de MIA de pomme non pelée est similaire à celle trouvée par Renard et Thibault (1991) sur fibres de pommes micronisées et préparées selon la méthode du MIA (21 mL/g). Dans le cas du prélèvement LAH2, la cuisson provoque une

augmentation de la capacité de gonflement des résidus de fibres, cette capacité restant ensuite stable au raffinage. Pour le prélèvement LAH1, l'effet de la cuisson n'est pas visible, mais la capacité de gonflement augmente en revanche au raffinage. Les étapes suivantes du procédé ont le même effet pour les deux matières premières considérées, à savoir une nouvelle augmentation de la capacité de gonflement après sucrage et un maintien de cette capacité après pasteurisation.

Dans le cas de la **capacité de rétention d'eau (WRC)** (Figure 53), l'évolution au cours du procédé est la même pour les deux matières premières : une augmentation après cuisson puis une stabilisation. Les valeurs trouvées pour le fruit non pelée sont par ailleurs cohérentes avec celles de la littérature (8,1 g/g) (Renard et Thibault, 1991).

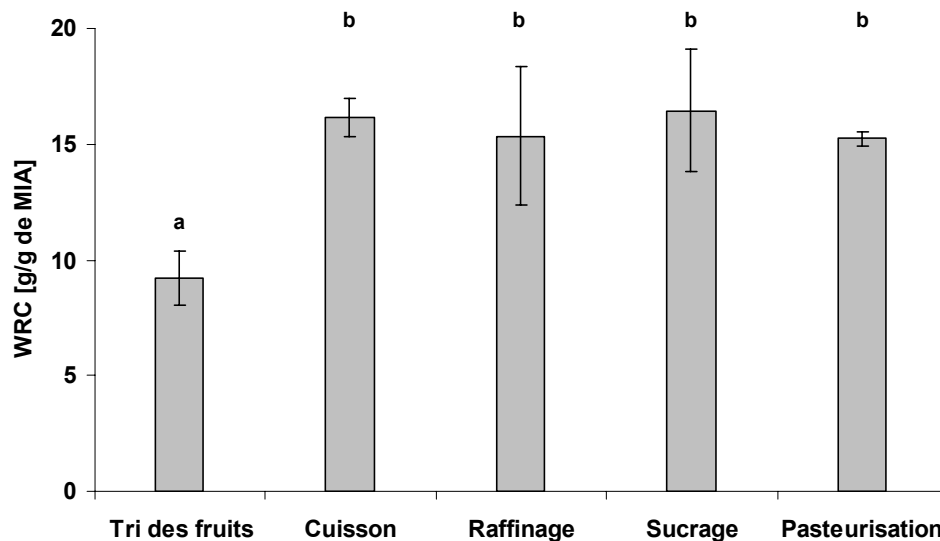


Figure 53 : évolution de la capacité de rétention d'eau (WRC) pour l'ensemble des prélèvements du lot A. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (ANOVA à 2 facteurs, complétée par un test LSD ; n = 20).

La capacité de rétention d'eau évolue peu par rapport au gonflement. Plusieurs auteurs ont déjà fait ce constat (Guillon et al., 1992; Massiot et Renard, 1997). Il n'est donc pas surprenant que la WRC discrimine moins l'effet du procédé que le gonflement.

La mesure du gonflement prend en compte l'eau retenue dans les pores de l'échantillon par des tensions de surface. Bien que la lyophilisation et la micronisation soient ici susceptibles d'avoir provoqué un effondrement de la structure des échantillons, la microstructure a pu être préservée. En effet, selon Cloutour (1995), le broyage diminue essentiellement la macroporosité des fibres végétales. Les macropores sont également touchés par le séchage, sans que ce soit le cas des micropores. La préservation de la microstructure expliquerait les différences entre les étapes du procédé observées ici pour le gonflement.

L'augmentation du gonflement (cas du prélèvement LAH2) et de la capacité de rétention d'eau à la **cuisson** pourrait provenir de la solubilisation des substances pectiques évoquée à cette étape. Guillon *et al.* (1992) constatent ainsi une augmentation des capacités de gonflement des fibres de betterave après autoclavage à 122 et 136 °C. Cet effet est attribué à la solubilisation importante de pectines et d'arabinanes sous l'action de ce traitement thermique. Au **raffinage**, le retrait des tissus de l'épiderme et des carpelles a pu provoquer une diminution de la capacité de gonflement pour le prélèvement LAH1. Le parenchyme, seul tissu composant la purée après raffinage, possède en effet des propriétés d'hydratation supérieures à celles de l'épiderme et des carpelles (Massiot et Renard, 1997). De façon similaire à l'effet observé pour la cuisson, la dégradation des composés pectiques au sucrage peut être à l'origine de la capacité de gonflement accrue après **sucrage**. Un appauvrissement de la fraction SDF en polysaccharides est par ailleurs observé à cette étape. Comme le rapportent Guillon *et al.* (1992), cette dégradation peut être à l'origine d'une augmentation de la surface de contact avec l'eau dans la matrice de l'échantillon. Elle peut aussi rendre la structure plus accessible aux molécules d'eau. Dans les deux cas, l'eau est mieux retenue dans l'échantillon, augmentant ainsi le gonflement. Après **pasteurisation**, les dégradations polysaccharidiques ne sont probablement pas assez marquées pour modifier à nouveau la capacité de gonflement.

Les propriétés d'hydratation semblent donc augmenter au cours du procédé, bien que celles mesurées ici ne soient pas représentatives des propriétés intrinsèques des produits. Cette évolution concorde avec les changements observés pour la teneur et la composition des fibres : une solubilisation accrue des substances pectiques au cours du procédé et une modification de l'apport tissulaire au raffinage.

II.2.4. Bilan sur l'impact du procédé

L'évolution des teneurs en fibres, de leur composition polysaccharidique et de leurs propriétés d'hydratation au cours du procédé de transformation de la pomme à la compote est résumée Figure 54.

Deux étapes-clé du procédé peuvent à nouveau être distinguées : **le raffinage et le sucrage**. Ces étapes sont en effet à l'origine de l'appauvrissement en fibres de la compote en comparaison au fruit frais, mais aussi en partie responsables de l'augmentation de la fraction des fibres solubles (la cuisson participe toutefois également à cette augmentation).

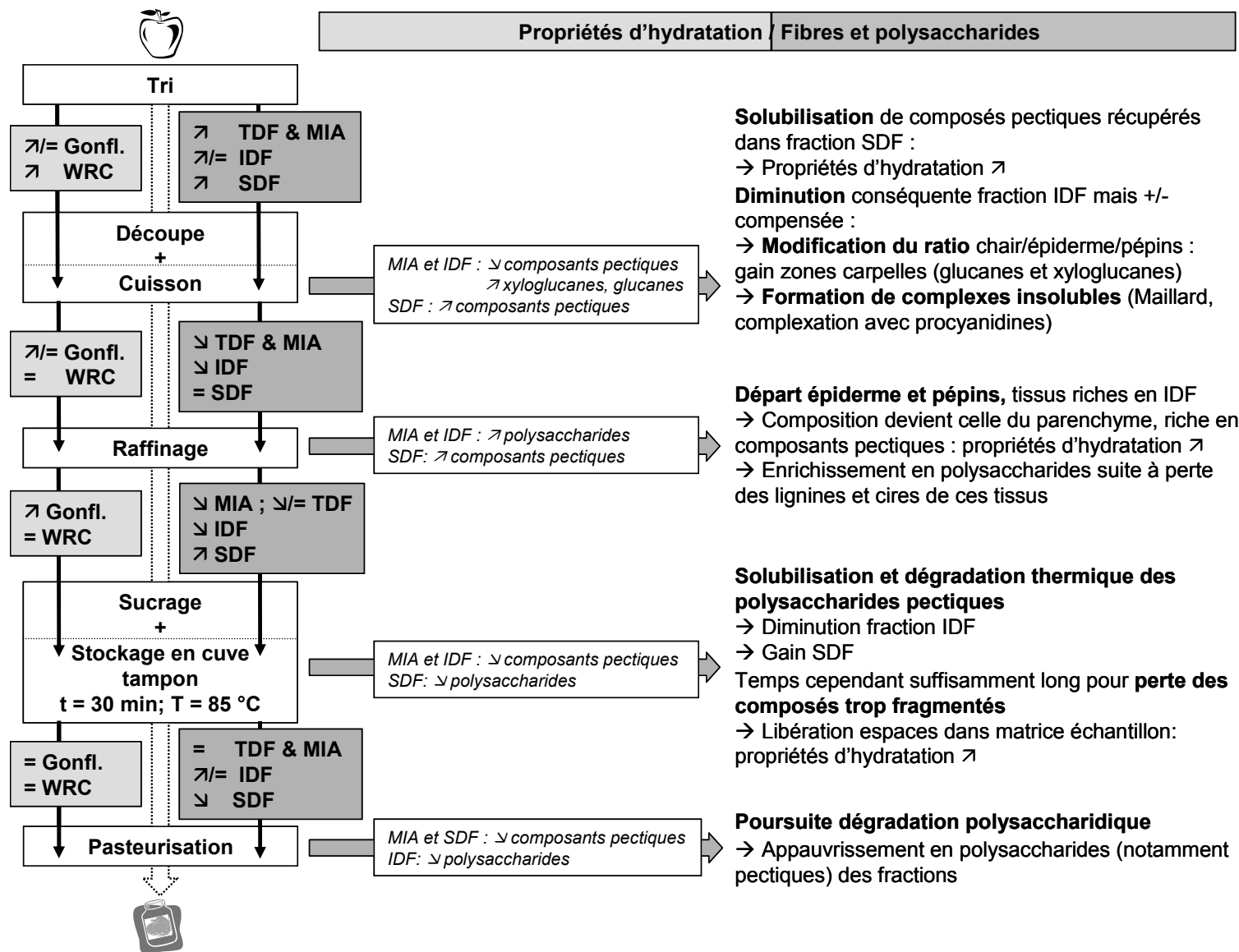


Figure 54 : schéma récapitulatif sur l'impact du procédé sur les fibres, leurs polysaccharides constitutifs et leur propriétés d'hydratation.

Les modifications de la teneur en fibres au cours du procédé font intervenir différents mécanismes. Un premier mécanisme est visible à la cuisson : la **précipitation** des polyphénols et des protéines (suite à la réaction de Maillard). Ce mécanisme contribue à une augmentation de la teneur en fibres insolubles. Un deuxième mécanisme compense toutefois cette augmentation : l'**hydrolyse** (et la **β-élimination** au cours du dosage AOAC) des composés pectiques. Ce mécanisme conduit tout d'abord à une conversion des fibres insolubles en fibres solubles à la cuisson. Sa poursuite lors du sucrage et de la pasteurisation provoque toutefois une conversion des fragments pectiques des fibres solubles en oligomères non détectables. Au cours du procédé ce mécanisme provoque donc une perte en fibres insolubles à la cuisson et au sucrage. Il contribue également à une augmentation des fibres solubles à ces deux étapes mais également à leur appauvrissement en pectines au sucrage et à la pasteurisation. Enfin, un effet **mécanique**, l'élimination de l'épiderme et des carpelles, est à la base d'une diminution des teneurs en fibres insolubles (et totales) au raffinage.

Les propriétés d'hydratation suivent les évolutions des composés pectiques (hydrolyse et β-élimination). L'augmentation des fibres solubles contribuerait à augmenter les capacités de gonflement des produits.

Le procédé de transformation utilisé a donc provoqué une perte en fibres alimentaires mais cette perte s'accompagne d'une augmentation de la fraction soluble des fibres.

Cette augmentation est susceptible de modifier les effets physiologiques des fibres. A ce titre, l'augmentation relative de la capacité d'hydratation pourrait en être une première manifestation.

Comme précisé dans le chapitre sur les polyphénols, l'agencement des étapes du procédé est également important : ainsi un épluchage des fruits avant cuisson ne permettrait pas la solubilisation pectique observée à cette étape, à la base d'un gain en fibres solubles. Les paramètres du raffinage pourraient toutefois être ré-évalués, de façon à maintenir une partie des tissus de l'épiderme et des carpelles dans le produit, sans en modifier l'acceptabilité.

Le stockage en cuve tampon se révèle être une étape critique aussi bien pour les fibres que pour les polyphénols, et reste à optimiser pour un meilleur maintien des qualités nutritionnelles du produit

II.3. CONCLUSION

Le suivi de la teneur en fibres alimentaires de la pomme, de leur composition et de leurs propriétés d'hydratation au cours de la transformation en compote a permis de confirmer l'impact de certaines étapes du procédé mais également d'en révéler de nouveaux.

Les deux méthodes utilisées pour l'estimation de la teneur en fibres se sont généralement révélées concordantes. La préparation du MIA, méthode plus simple à mettre en œuvre que le dosage AOAC a l'avantage d'être une procédure plus douce pour la préservation des composés pectiques. La méthode AOAC reste toutefois la méthode de dosage officielle et permet de séparer une fraction soluble et une fraction insoluble. Les parois de pomme ainsi récupérées sont essentiellement composées de glucanes et de pectines. Les glucanes se concentrent dans la partie insoluble et les pectines dans la partie soluble. Toutefois, une quantité non négligeable de substances pectiques est également présente dans la fraction insoluble.

Au cours du procédé les fractions soluble, insoluble et totale augmentent à la cuisson puis les parts insoluble et totale diminuent au raffinage. Après sucrage, une augmentation de la teneur en fibres solubles ne compense pas tout à fait une perte en fibres insolubles. La pasteurisation enfin marque une chute de la teneur en fibres solubles.

Comme dans le cas des polyphénols, la cuisson n'aboutit pas à la dégradation attendue. Les pectines y sont en partie solubilisées et se retrouvent dans la fraction soluble. Toutefois, la fraction insoluble ne diminue pas, probablement suite à une compensation tissulaire (apport en glucanes et xyloglucanes). Le raffinage, à l'inverse des polyphénols, marque en revanche une perte en fibres insolubles et en fibres totales suite au départ de tissus riches en composants polysaccharidiques insolubles. Au sucrage, soit lors du stockage de la purée en bac tampon à 85 °C, et après pasteurisation, un effet de dégradation thermique est visible. Il provoque une solubilisation mais également une perte des composés pectiques de masse moléculaire trop faible pour être retenus au dosage.

Un effet du temps de stockage des fruits est également visible : les fruits du lot B présentent des teneurs en arabinose et galactose plus réduites que ceux du lot A, témoins d'un état de maturité (post-récolte) plus avancé.

Les propriétés d'hydratation sont mesurées par la capacité de gonflement et de rétention d'eau sur le lot A. Les changements les plus marqués sont visibles pour le gonflement, dont les variations suivent essentiellement celles de la teneur en fibres solubles.

La compote est ainsi un produit plus pauvre en fibres que la pomme dont elle est issue mais proportionnellement plus riche en fibres solubles. Les propriétés d'hydratation de ces fibres semblent ainsi être maintenues voire augmentées au cours du procédé.

La perte en fibres pourrait être compensée par un ajustement des paramètres du procédé. D'une part, comme dans le cas des polyphénols, le stockage en bac tampon se révèle déterminant pour la qualité nutritionnelle du produit. Cette étape pourrait être optimisée, notamment par une diminution des paramètres temps/température. D'autre part, le raffinage est ici la principale source des pertes en fibres insolubles. Un maintien d'une partie des composés de l'épiderme pourrait se révéler bénéfique pour la teneur en fibres du produit. L'ajustement conséquent de la taille de tamis doit cependant être optimisée pour maintenir une l'acceptabilité sensorielle du produit.

III. Evolution des fibres et des polyphénols au cours de la conservation quatrième gamme

Les fruits quatrième gamme sont le sujet de nombreux travaux visant à améliorer la préservation de leurs qualités physiques et microbiologiques après la découpe et tout au long de la conservation. L'évaluation de la qualité nutritionnelle de ces produits reste toutefois marginale. Néanmoins, certains composés d'intérêt nutritionnel se dégradent après découpe, comme les polyphénols, impliqués dans le brunissement oxydatif. L'utilisation complémentaire de traitements antibrunissement et d'atmosphères modifiées permet de maintenir une qualité organoleptique (et notamment la couleur) proche du fruit frais. **Cette préservation peut probablement garantir en parallèle une conservation des bienfaits nutritionnels.**

D'après les résultats de l'étude de faisabilité industrielle, présentée dans la première partie de résultats du manuscrit (§ II), **la variété Braeburn possède un potentiel de conservation en quatrième gamme supérieur aux autres variétés sélectionnées.** En effet, elle conserve sa fermeté après 12 jours de stockage, quelle que soit l'atmosphère sélectionnée, et sa couleur n'évolue pas sous N₂/CO₂ et N₂. En outre, au moins la moitié des dégustateurs la trouve encore acceptable après 8 jours de stockage sous N₂.

L'objectif de cette dernière partie est donc de dresser un bilan sur le maintien des composés d'intérêt nutritionnel dans la Braeburn quatrième gamme, conservée 12 jours sous Air, N₂ et N₂/CO₂. Cette approche va permettre de confirmer ou non l'intérêt nutritionnel de la pomme quatrième gamme et de faire un parallèle avec la compote, dont le procédé modifie les teneurs en fibres et polyphénols.

Pour réaliser ce suivi des composés d'intérêt nutritionnel, les teneurs en polyphénols et fibres, la composition polysaccharidique et la capacité antioxydante sont mesurées, selon les méthodes décrites dans les deux chapitres précédents.

III.1. METHODES

III.1.1. Préparation des échantillons

Le suivi des fibres et des polyphénols sur pomme quatrième gamme a porté sur la variété Braeburn conservée sous les trois atmosphères testées (N₂, N₂/CO₂, Air). Les mesures sont réalisées aux dates J1, J7 et J12 et sur fruits frais non transformés. Une aliquote des échantillons, congelés à -20 °C après la caractérisation physique, est lyophilisée puis micronisée dans l'azote liquide avec un broyeur à billes (MM200, Retsch, France). Les poudres obtenues sont préparées en double pour chaque échantillon différent, donnant un total de 20 poudres (3 atmosphères x 3 dates de conservation x 2 poudres et 2 poudres pour fruits frais non transformés). Ces poudres sont stockées dans un dessiccateur sous vide avant analyse. Leur teneur en eau résiduelle est estimée après une nuit de séchage à 105 °C.

III.1.2. Dosage et caractérisation des fibres alimentaires

D'après les résultats de l'étude sur le procédé compote, les variations de la teneur en fibres estimée par la préparation du MIA suivent assez généralement celles de la teneur en fibres estimée par la méthode AOAC. Dans un premier temps, la teneur en MIA est donc déterminée sur chaque double d'échantillon en poudre, aux trois dates de conservation choisies (J1, J7, J12) et sur fruit frais, selon la méthode décrite dans le chapitre précédent (§ II.1.3). Les valeurs obtenues montrent une stabilité de la teneur en MIA au cours de la conservation. Les déterminations des teneurs en IDF, SDF et TDF sont donc uniquement réalisées sur les dates J1 et J12 et sur fruits frais, selon la méthode AOAC modifiée décrite dans le chapitre précédent (§ II.1.2). Au total, deux estimations des teneurs en MIA, TDF, IDF et SDF sont obtenues par échantillons (correspondant aux deux poudres par échantillon).

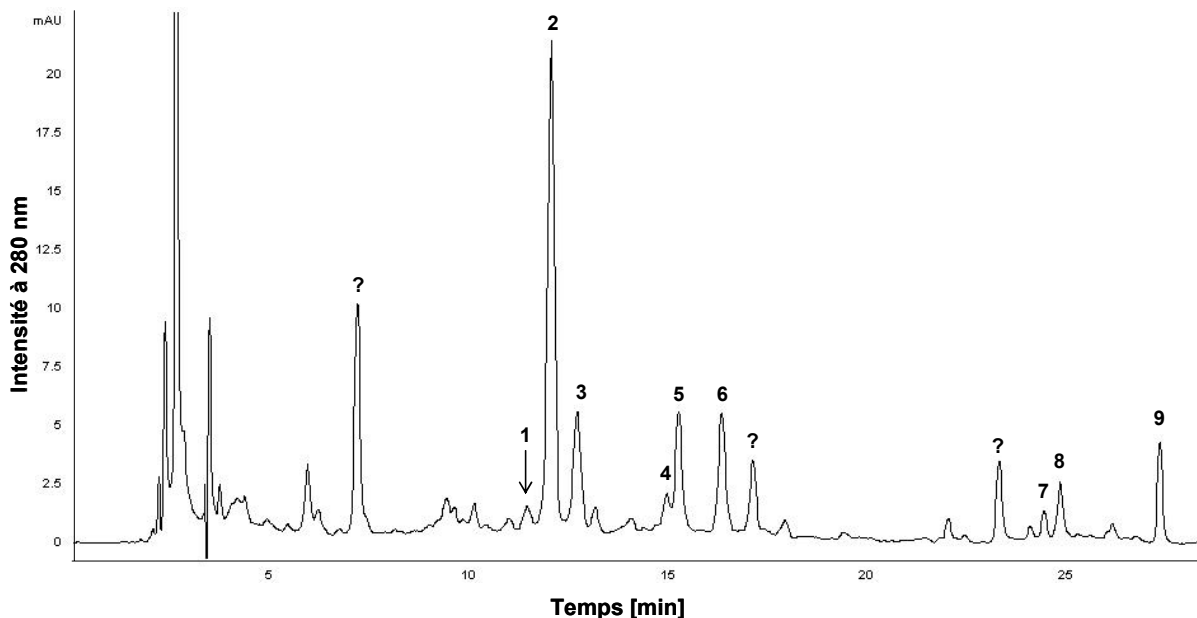
L'hydrolyse des résidus fibres et MIA et le dosage des oses neutres et des acides uroniques sont réalisés dans les conditions décrites dans le chapitre précédent (§ II.1.4).

Les modifications de la teneur en fibre et de la composition polysaccharidique étant mineures, le dosage du degré de méthylation et la mesure des propriétés d'hydratation ne sont pas effectués.

III.1.3. Dosage et caractérisation des polyphénols

Les poudres de pommes sont extraites par ASE selon la méthode décrite dans le premier chapitre (§ I.1.2), aux trois dates de conservation et sur fruit frais. Les polyphénols totaux sont dosés sur ces extraits par la méthode de Folin-Ciocalteu. Des analyses CLHP sont également

réalisées sur les extraits obtenus, selon la méthode analytique et la calibration explicités dans le premier chapitre (§ I.1.4). La Figure 55 présente le profil chromatographique typique obtenu à 280 nm sur chair de pomme et les pics identifiés.



1 : (+)-catéchine ; 2 : acide 5'-cafféoylquinique ; 3 : procyanidine B2 ; 4 : (-)-épicatéchine ; 5* : isomère de l'acide 5'cafféoylquinique ; 6* : acide para-coumaroylquinique ; 7 : avicularine (Q3ARA) ; 8* : xyloglucoside de quercétine ; 9 : phloridzine ; (*) : identification hypothétique

Figure 55 : profil chromatographique à 280 nm des extraits phénoliques de chair de pomme. Conditions chromatographiques A (solvant A : H₂O : CH₃COOH (97,5 : 2,5) (v/v) ; solvant B: acétonitrile).

Enfin, la capacité antioxydante est mesurée suivant le test DPPH (3 répétitions par extrait), dans les conditions décrites dans le premier chapitre (§ I.1.5.i).

III.1.4. Traitements statistiques

Les données sont traitées par ANOVA et les différents groupes statistiques différenciés par le test LSD de Fisher. Les ANOVA sont réalisées sur les jours 1, 7 et 12 de stockage mais ne prennent pas en compte le fruit frais, dans la mesure où celui-ci a été préparé différemment. Il sert de valeur de « référence ».

III.1.5. Bilan sur l'ensemble des mesures

Les différentes analyses réalisées pour la caractérisation des fibres et des polyphénols au cours de la conservation à 4°C de la pomme quatrième gamme sont résumées Tableau 41.

Tableau 41 : caractérisation des fibres et des polyphénols réalisée sur pomme quatrième gamme.

Variété	Atmosphère	Jour de conservation	Etat du produit	Mesure effectuée
Braeburn	Fruit frais non transformé	J-1 : Préparation veille de la transformation	Lyophilisat en poudre ultrabroyé	Dosage IDF, SDF, TDF : 1 mesure x 2 poudres Extraction MIA : 1 extraction x 2 poudres Extraction ASE : 1 extraction x 2 poudres
Braeburn	Fruit frais non transformé	J-1 : Préparation veille de la transformation	MIA IDF SDF	Oses neutres : 2 mesures par MIA, 1 mesure par SDF et IDF Acides uroniques : 2 mesures par MIA, 1 mesure par SDF et IDF
Braeburn	Fruit frais non transformé	J-1 : Préparation veille de la transformation	Extrait ASE	Dosage Folin : 2 mesures Dosage HPLC : 1 mesure Dosage DPPH : 3 mesures
Braeburn	Toutes	J1 ; J7 ; J12	Lyophilisat en poudre ultrabroyé	Extraction ASE : 1 extraction x 2 poudres Dosage Folin : 2 mesures
Braeburn	Toutes	J1 ; J7 ; J12	Extrait ASE	Dosage HPLC : 1 mesure Dosage DPPH : 3 mesures
Braeburn	Toutes	J1 ; J12	Lyophilisat en poudre ultrabroyé	Extraction MIA : 1 extraction x 2 poudres Dosage IDF, SDF, TDF : 1 mesure x 2 poudres
Braeburn	Toutes	J1 ; J12	MIA IDF SDF	Oses neutres : 1 mesure Acides uroniques : 1 mesure

III.2. RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.1. Impact de la conservation sur la teneur et la composition des fibres

III.2.1.i) Modifications de la teneur en fibres

La caractérisation instrumentale des tranches de Braeburn quatrième gamme a mis en évidence un maintien de la fermeté de cette variété au cours de la conservation, quelle que soit l'atmosphère. Comme précisé dans le premier chapitre de l'étude bibliographique (§ I.3), les parois cellulaires constituent un véritable squelette du tissu végétal, gouvernant en partie la cohésion des tissus du fruit. Une solubilisation des pectines de la lamelle moyenne est notamment susceptible d'entraîner une perte de cohésion des cellules et ainsi de diminuer la fermeté (*Harker et Hallet, 1992*). A ce titre, l'étude des variations de la teneur en fibres

(majoritairement représentées par les parois cellulaires) et des fractions solubles et insolubles pourra confirmer si ce maintien de la fermeté correspond à une absence de dégradation des parois végétales.

Pour suivre l'évolution de la teneur en fibres entre le premier et le 12^{ème} jour de conservation, des ANOVA à deux facteurs (atmosphère, date et interaction) sont réalisées sur l'ensemble des données obtenues en poids sec corrigé de la teneur en eau résiduelle des poudres. Une expression en matière sèche est préférée, suite à des problèmes d'hétérogénéité de lyophilisation pour certains échantillons.

D'après les résultats de ces analyses, seules les teneurs en TDF et SDF évoluent de façon significative avec la durée de conservation ($p = 0,03$ et $p = 0,02$ pour les teneurs en TDF et en SDF, respectivement). La Figure 56 présente donc l'évolution des teneurs en fibres moyennées sur les trois atmosphères de conservation.

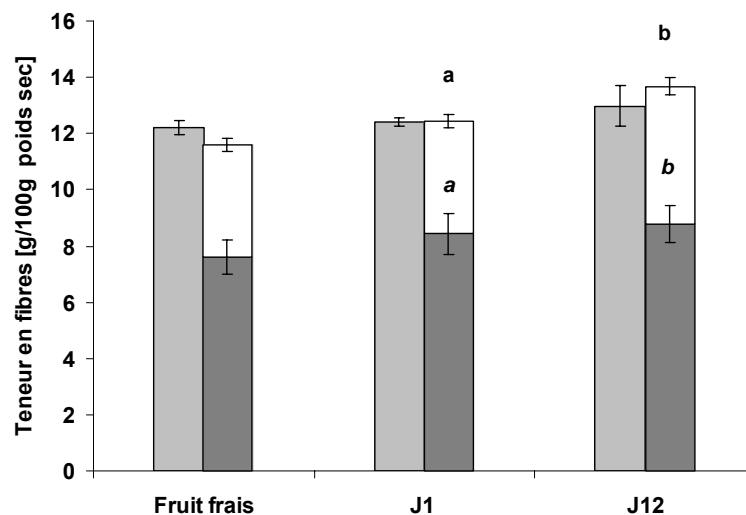


Figure 56 : évolution de la teneur en fibres des tranches quatrième gamme sur l'ensemble des trois atmosphères de conservation (n = 6) et pour le fruit frais (n = 2).

Les lettres indiquent des différences significatives au seuil de 5 % (test LSD) ;

□ : MIA ; ■ : IDF ; □ : SDF; TDF = IDF + SDF.

La teneur en fibres alimentaires totale (TDF) et en MIA du fruit frais est de 12 g/100g de matière sèche, soit environ 1,6 g/100g de matière fraîche. Ces valeurs sont conformes à celles trouvées dans la littérature sur chair de pomme (*Massiot et al., 1994; Renard, 2005b*) et largement à celles trouvées dans le chapitre précédent sur Golden non pelée (2,4 g/100g).

Au cours de la conservation, la teneur en MIA n'est pas modifiée mais la teneur en fibres totales augmente d'environ 10 %. Cette augmentation est liée à une augmentation de la teneur en fibres solubles (+ 22 %) sans que la teneur en fibres insolubles ne soit modifiée de façon significative. Ces résultats sont étonnants dans la mesure où une solubilisation des pectines

augmenterait la teneur en fibres solubles mais se ferait au détriment de la teneur en fibres insolubles. Les variations observées pourraient alors témoigner d'une réponse du fruit au stress de la préparation quatrième gamme. En effet, comme explicité dans l'étude bibliographique, la préparation des tranches quatrième gamme s'accompagne chez les végétaux d'un métabolisme de stress, lié à la blessure des tissus après découpe (Varoquaux, 2002a). Ce métabolisme se traduit notamment par une augmentation de la respiration des tissus et l'activation de différentes voies métaboliques, dont celle de restauration de l'intégrité membranaire. Ces voies de réponse du fruit à la blessure sont nombreuses et encore mal connues. Toutefois, elles impliquent généralement l'accumulation de protéines au niveau du site de la blessure mais également dans le reste des tissus (Saltveit, 1996). Ces protéines néo synthétisées se retrouveraient alors précipitées avec la fraction des fibres solubles, et en augmenterait artificiellement la teneur, au même titre que les résidus enzymatiques de la préparation AOAC.

Une mesure de la teneur en protéines du résidu SDF pourrait permettre de confirmer en partie cette hypothèse mais n'a pas pu être mise en place dans le cadre de cette étude.

Les 12 jours de conservation sous atmosphère modifiée n'ont donc pas modifié la teneur en parois végétales, estimée par la préparation du MIA, mais une augmentation de la teneur en fibres solubles (et de la teneur en fibres totales) est visible en fin du stockage. Cette augmentation est par ailleurs décelée sous les trois atmosphères de conservation. Ces résultats traduiraient cependant une réponse du fruit au stress de découpe et non une dégradation de la paroi végétale.

La teneur en fibres du fruit est donc conservée lors de sa préparation et sa conservation en quatrième gamme. Ces observations coïncident avec le maintien de la fermeté observé pour la Braeburn au cours du stockage, quelle que soit l'atmosphère de conservation.

III.2.1.ii) Modifications de la composition osidique des fibres

Composition du MIA

La conservation 12 jours sous atmosphère ne modifie pas la teneur en fibres des tranches de Braeburn quatrième gamme mais elle a pu avoir une influence sur leur composition polysaccharidique. Dans un premier temps les compositions du MIA entre le 1^{er} et le 12^{ème} jour de conservation sous atmosphère sont donc comparées. Pour cela des ANOVA à deux facteurs (atmosphère, jour de conservation et interaction) sont réalisées sur l'ensemble des teneurs en oses dosés sur ces résidus.

Selon les résultats de ces analyses, seule la teneur en acide galacturonique est modifiée de façon significative au cours des 12 jours de conservation ($p = 0,009$ pour l'effet date). A nouveau, ces évolutions sont identiques pour toutes les atmosphères (sauf dans le cas de l'arabinose, mentionné ci-après). La composition osidique du MIA sur fruits frais, au 1^{er} et au 12^{ème} jour de conservation est donc présentée moyennée sur les trois atmosphères, Tableau 42.

Les concentrations en arabinose sont également présentées moyennées (Tableau 42) mais la teneur de ce composé est cependant significativement plus élevée ($p = 0,04$) dans les MIA de tranches conservées sous Air (81 mg/g MIA) que sous N₂/CO₂ (71 mg/g MIA). La teneur trouvée sous N₂ est intermédiaire entre ces deux valeurs (78 mg/g MIA).

Tableau 42 : évolution de la composition du MIA au cours du stockage sous atmosphère modifiée.

Jour de conservation	Composition osidique moyenne (mg/g MIA)								
	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Gal A	Total
Fruit frais	12 (0,5)	9 (0,3)	80 (7,2)	57 (3,4)	18 (1,3)	72 (7,4)	320 (9,8)	240 (15,9)	808 (35,1)
J1	12 (0,8)	9 (0,4)	78 (9,4)	59 (6,3)	18 (1,5)	74 (7,0)	318 (12,9)	229 (6,9)	798 (32,8)
J12	12 (1,0)	9 (0,6)	75 (6,5)	58 (4,9)	17 (1,4)	69 (6,2)	319 (16,0)	238 (7,8)	798 (31,7)

Les lettres entre parenthèses présentent l'écart type p calculé (n= 2 pour le fruit frais et n= 6 pour J1 et J12).

La composition moyenne présentée est comparable à celle rapportée dans la littérature sur chair de pomme (*Massiot et Renard, 1997; Renard, 2005b*) (Figure 3) : la chair de Braeburn est riche en glucanes (32 % de glucose) et en substances pectiques (22 à 24 % d'acide galacturonique). Les compositions moyennes aux jours 1 et 12 sont très proches de celle du fruit frais. La teneur en acide galacturonique diminue entre le 1^{er} et au 12^{ème} jour de conservation mais elle reste comparable à celle du fruit frais.

La conservation ne semble donc pas avoir modifié la composition polysaccharidique des parois, quelle que soit l'atmosphère. Des redistributions polysaccharidiques ont toutefois pu prendre place entre les fractions solubles (SDF) et insolubles (IDF) des fibres alimentaires.

Composition des SDF et des IDF

L'effet de la conservation des tranches de Braeburn sous atmosphère sur la composition des fibres solubles (SDF) et insolubles (IDF) est mise en évidence par des ANOVA à deux facteurs (atmosphère, jour de conservation et interaction). Le Tableau 43 présente les résultats de ces analyses.

Tableau 43 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la composition des IDF et des SDF au cours de la conservation sous atmosphère.

Paramètre mesuré	Effet atmosphère		Effet jour de conservation		Interaction atmosphère x jour	
	F	p	F	p	F	p
Composition brute des SDF (mg/g)						
Rha	1,9	0,2	0,6	0,5	2,4	0,2
Fuc	4,1	0,08	0,0	0,9	0,6	0,6
Ara	23,8	0,001	17,7	0,006	7,8	0,02
Xyl	4,6	0,06	6,3	0,045	4,1	0,1
Man	0,7	0,5	0,0	0,9	0,5	0,6
Gal	4,0	0,08	1,2	0,3	0,9	0,5
Glc	0,7	0,5	0,6	0,5	0,3	0,8
Gal A	16,9	0,003	27,2	0,002	16,2	0,004
Total oses	19,3	0,002	23,5	0,003	12,5	0,007
Composition des IDF (mg/g) (corrigée de la teneur en cendres et protéines)						
Rha	6,0	0,04	5,5	0,06	5,3	0,048
Fuc	0,6	0,6	1,0	0,4	1,3	0,3
Ara	1,6	0,3	1,2	0,3	7,9	0,02
Xyl	3,7	0,09	2,8	0,1	2,6	0,2
Man	5,9	0,04	98,7	0,0001	5,4	0,045
Gal	0,1	0,9	5,4	0,06	8,0	0,02
Glc	1,2	0,4	1,2	0,3	0,4	0,7
Gal A	15,1	0,005	51,4	0,0004	12,2	0,008
Total oses	0,4	0,7	0,1	0,8	1,7	0,3

Peu d'évolutions significatives (au seuil de 5 %) de la composition des fractions fibres solubles et insolubles sont visibles entre le 1^{er} et le 12^{ème} jour de stockage sous atmosphère modifiée. L'arabinose et l'acide galacturonique sont les principaux sucres dont la teneur est modifiée au cours du stockage, pour les deux fractions étudiées. Leur évolution dépend par ailleurs de l'atmosphère de conservation. Dans le cas des fibres insolubles, les teneurs en rhamnose et en mannose sont également modifiées de façon significative. Enfin, un effet temps de stockage est visible pour la teneur en xylose des fibres solubles.

Le stockage sous atmosphère modifiée a donc un effet sur la composition des fibres et semble surtout concerner les oses constitutifs des composés pectiques. Cette évolution étant dépendante du jour et de l'atmosphère de conservation, les compositions moyennes sont présentées pour chaque jour et chaque atmosphère, Tableau 44.

Tableau 44 : évolution de la composition des fibres insolubles (IDF) et solubles (SDF) au cours du stockage sous atmosphère modifiée.

Composition osidique moyenne des SDF brutes (mg/g) (valeurs non corrigées de la teneur en blanc)

Atmosphère	Jour de conservation	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Gal A	Total
	Fruit frais	7 (0,2)	1 (0,2)	31 (3,7)	5 (0,4)	80 (0,8)	24 (2,7)	13 (0,6)	279 (2,8)	441 (4,2)
Air	J1	7 (0,0) ^b	1 (0,0)	27 (0,2) ^b	7 (0,2)	74 (1,6)	22 (0,1)	15 (0,8)	284 (6,2) ^b	437 (5,3) ^a
	J12	4 (0,2) ^a	1 (0,1)	16 (1,0) ^a	4 (0,9)	78 (5,1)	19 (1,5)	15 (0,5)	222 (2,4) ^a	358 (17,0) ^b
N ₂	J1	7 (0,2)	1 (0,1)	27 (1,8)	6 (0,6)	76 (2,0)	23 (1,5)	14 (2,0)	279 (6,0)	432 (6,4)
	J12	7 (0,4)	1 (0,1)	25 (2,3)	6 (0,8)	75 (3,2)	22 (2,4)	15 (0,5)	297 (7,2)	448 (4,4)
N ₂ /CO ₂	J1	5 (0,5)	1 (0,3)	17 (0,9)	5 (0,1)	74 (0,2)	18 (1,3)	15 (0,2)	273 (5,6)	408 (14,2)
	J12	6 (1,5)	1 (0,0)	16 (0,6)	4 (0,4)	72 (2,6)	18 (1,3)	18 (5,0)	218 (14,2)	353 (2,7)

Composition osidique moyenne des IDF (mg/g) (valeurs corrigées des teneurs en cendres et en protéines)

Atmosphère	Jour de conservation	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Gal A	Total
	Fruit frais	10 (0,3)	12 (0,6)	77 (6,3)	88 (3,7)	53 (1,9)	102 (11,3)	588 (27,4)	67 (1,9)	997 (49,6)
Air	J1	11 (0,4) ^a	12 (0,5)	72 (3,1)	89 (0,7)	46 (2,4) ^b	92 (2,7)	569 (4,9)	73 (4,3) ^a	964 (8,9)
	J12	13 (0,1) ^b	12 (0,3)	89 (0,0)	87 (3,2)	29 (1,5) ^a	103 (3,5)	554 (14,2)	123 (1,6) ^b	1011 (28,0)
N ₂	J1	12 (0,6)	12 (0,4)	82 (4,1) ^b	80 (1,9)	48 (3,4)	108 (6,6)	560 (12,8)	78 (0,7) ^a	980 (14,1)
	J12	11 (0,2)	12 (0,1)	71 (6,4) ^a	83 (2,7)	39 (0,1)	85 (4,6)	560 (7,3)	89 (7,0) ^b	951 (29,6)
N ₂ /CO ₂	J1	13 (0,2)	12 (0,2)	81 (1,3)	81 (0,9)	49 (0,5) ^b	106 (5,1)	553 (25,2)	99 (2,8) ^a	994 (30,7)
	J12	14 (0,7)	13 (0,5)	85 (2,6)	90 (3,0)	29 (0,9) ^a	91 (3,8)	523 (25,1)	114 (5,6) ^b	958 (31,0)

Les chiffres entre parenthèses présentent l'écart type p calculé (n= 2 pour le fruit frais et n= 6 pour J1 et J12) ; les lettres désignent les différences significatives au seuil de 5 % entre les deux dates, pour une même atmosphère (ANOVA à un facteur complétée par un test LSD).

La composition en **fibres solubles** du fruit frais est similaire à celle trouvée sur fruit non pelé dans le chapitre précédent (Tableau 37). Les SDF sont composées d'environ 45 % d'oses, dont 28 % proviennent de l'acide galacturonique et environ 6 % de l'arabinose et du galactose. Les fibres solubles sont donc majoritairement composées de substances pectiques. Les résidus de la préparation des fibres solubles selon la méthode AOAC (quantifiés par le blanc) occupent une part importante de cette fraction (38,5 mg de blanc en moyenne soit environ 50 % du poids de fibres récupérées). La teneur élevée en mannose provient également de ces blancs (130 mg/g de blanc en moyenne) au même titre que le glucose (20 mg/g). L'évolution de ces composés ne sera donc pas considérée. L'apport des blancs et donc de la teneur en mannose et glucose étant cependant relativement constant, la part de ces sucres ne change pas l'évolution générale de la teneur en oses totaux, qui pourra donc être discutée.

Les **fibres insolubles** ont également une composition similaire à celle mentionnée sur fruit non pelé (Tableau 39). Elles sont majoritairement constituées de glucose (59 %). L'arabinose, la galactose et le xylose composent également chacun environ 8 à 10 % de ces résidus. Enfin 7 % proviennent de l'acide galacturonique. Les fibres insolubles sont donc riches en glucanes (cellulose et xyloglucanes) mais présentent une proportion non négligeable de composés pectiques.

Une diminution des teneurs en acide galacturonique, rhamnose et arabinose est visible pour la fraction SDF des tranches conservées sous Air, les compositions restant stables sous les autres atmosphères. **Les composés pectiques se dégradent donc au cours du stockage sous cette atmosphère.** Curieusement, elle coïncide avec une augmentation des teneurs pour ces sucres dans la fraction IDF (l'augmentation en arabinose n'étant toutefois pas significative).

Les tranches conservées sous Air sont les seules à être restées au contact d'O₂ pendant le stockage, au moins les premiers jours. Les enzymes pectinolytiques, libérées à la découpe, ont donc pu agir et participer à cette dégradation pectique (*Varoquaux et Wiley, 1994*). En présence d'O₂, le fruit a également pu développer une réponse métabolique « normale » au stress de blessure. Selon Saltweit (*1996*), les fragments pectiques issus de la dégradation des parois pourraient d'ailleurs eux-mêmes être les précurseurs d'un signal de réponse. L'activation consécutive de mécanismes de réparation a pu permettre une synthèse accrue de certains constituants pariétaux et ainsi la restauration des parois cellulaires, visible par une augmentation des teneurs en oses constitutifs des pectines dans la fraction IDF.

Au niveau de la fraction IDF, les trois atmosphères montrent par ailleurs une tendance similaire : une augmentation des teneurs en acide galacturonique et en arabinose et une

diminution des teneurs en mannose (Tableau 44). Il est plus difficile de conclure sur cette observation commune aux trois atmosphères, les métabolismes impliqués pouvant être différents en présence ou non d'O₂. L'augmentation de la teneur en fibres solubles, mentionnée précédemment et potentiellement liée à une synthèse accrue de protéines suite au stress, est visible sous les trois atmosphères. Une réponse au stress a donc également pu être amorcée sous les atmosphères N₂ et N₂/CO₂. De même, les enzymes pectinolytiques ont également pu agir peu après la découpe. Une diminution de la teneur en acide galacturonique est d'ailleurs visible pour la fraction SDF issue des tranches conservées sous N₂/CO₂ mais n'est pas significative. L'absence d'oxygène au cours du stockage sous N₂ et N₂/CO₂ a alors pu modifier le type de réponse métabolique au stress. L'augmentation moins prononcée des teneurs en arabinose et en acide galacturonique sous ces atmosphères que sous Air pourrait témoigner de cette réponse incomplète.

Conclusion

Si la composition du MIA reste globalement inchangée au cours de la conservation, des modifications apparaissent sur les fractions SDF et IDF, et ce surtout pour les tranches conservées sous Air. Après découpe, la libération des enzymes pectinolytiques a pu contribuer à une dégradation des substances pectiques des parois. En présence d'oxygène, le fruit a cependant pu développer une réponse métabolique à ce stress de blessure, permettant l'activation de mécanismes de réparation des parois cellulaires. Cette activation pourrait avoir été plus limitée sous atmosphères privées d'oxygène.

III.2.1.iii) Conclusion

La teneur en fibres des tranches de pommes quatrième gamme reste relativement constante et comparable à celle du fruit frais, même après 12 jours de stockage sous atmosphère modifiée. Une augmentation de la teneur en fibres solubles est toutefois visible mais elle serait liée à une augmentation de la teneur en protéines du produit, suite à l'activation d'une réponse métabolique à la découpe. Cette réponse pourrait également avoir provoqué de légères variations dans la composition des fractions solubles et insolubles des fibres, mais ces variations se compensent, comme l'indique la stabilité de la composition du MIA. L'absence de dégradations marquées de la paroi végétale coïncide ici avec un maintien de la fermeté de cette variété, sous les trois atmosphères considérées.

Une étude plus poussée des réponses physiologiques du fruit à la découpe aurait permis de confirmer les hypothèses formulées. Il aurait notamment été intéressant d'effectuer un suivi

de la respiration et de la synthèse d'éthylène, ainsi qu'une mesure des teneurs en protéines des fractions SDF.

La préparation quatrième gamme préserve donc une partie des qualités nutritionnelles du fruit, à savoir sa richesse en fibres. Le suivi des polyphénols, autre composé d'intérêt nutritionnel de la pomme, va compléter cette première approche.

III.2.2. Impact de la conservation sur les polyphénols et la capacité antioxydante

III.2.2.i) Effet général de l'atmosphère et de la durée de stockage

Les mesures de couleur effectuées sur les tranches de Braeburn au cours de la conservation ont mis en évidence un brunissement rapide (en moins de 24 h) des tranches conservées sous Air et une préservation de la couleur sous les atmosphères N₂ et N₂/CO₂. Comme cela a été précisé dans le deuxième chapitre de l'étude bibliographique (§ III.3.3.i), les polyphénols sont les principaux substrats du brunissement enzymatique des fruits après découpe et en présence d'O₂. La composition phénolique des tranches conservées sous Air est donc susceptible d'avoir évolué de façon différente de celle des tranches conservées sous atmosphères privées d'O₂. Pour mieux prendre en compte ces changements, la teneur en polyphénols est mesurée sur les tranches conservées sous les trois atmosphères, et à trois dates : J1, J12 mais également J7. Une mesure de la capacité antioxydante (test DPPH) est réalisée en parallèle.

Le profil chromatographique typiquement obtenu sur fruit quatrième gamme (Figure 55) diffère essentiellement de celui présenté sur pomme non pelée ((Figure 43) par l'absence de quantités détectables de flavonols. Ce n'est pas surprenant dans la mesure où environ 90 % de ces composés sont concentrés dans l'épiderme (*Price et al., 1999*). Un composé flavonol est toutefois détectable sur chair de Braeburn, l'avicularine (Q3ARA), et intégré dans la suite des analyses.

Pour suivre l'évolution de la teneur en polyphénols et de la capacité antioxydante au cours de la conservation, des ANOVA à deux facteurs (atmosphère, date et interaction) sont réalisées sur l'ensemble des données obtenues en poids sec corrigé de la teneur en eau résiduelle des poudres (comme dans le cas de l'analyse de la teneur en fibres, une expression en matière sèche est préférée). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des analyses de variance à deux facteurs sur la composition phénolique et la capacité antioxydante au cours de la conservation sous atmosphère.

Paramètre mesuré	Effet atmosphère		Effet jour de conservation		Interaction atmosphère x jour	
	F	p	F	p	F	p
Composition phénolique (mg/kg poids sec)						
(+)-catéchine (CAT)	0,5	0,6	1,9	0,2	0,3	0,9
(-)-épicatéchine (EC)	3,3	0,08	1,7	0,2	2,7	0,1
Procyanidine B2 (B2)	3,1	0,1	0,9	0,5	2,1	0,2
Xyloglucoside de phlorétine* (XPL)	0,5	0,6	3,5	0,07	1,0	0,4
Phloridzine (PLZ)	6,4	0,02	3,2	0,09	1,3	0,3
Acide 5'caféoylquinique (CQ)	12,5	0,003	1,3	0,3	2,3	0,1
Isomère de l'acide 5'caféoylquinique*(iCQ)	4,7	0,04	1,3	0,3	1,2	0,4
Acide p-coumaroylquinique* (pCQ)	10,0	0,005	13,7	0,00	2,9	0,1
Avicularine (Q3ARA)	11,7	0,003	0,8	0,4	3,8	0,045
Total CLHP	5,2	0,03	1,2	0,3	1,8	0,2
Total FC (Eq. CQ)	2,0	0,2	4,6	0,04	2,0	0,2
Total FC (Eq. acide gallique)	2,0	0,2	4,6	0,04	2,0	0,2
Capacité antioxydante (DPPH) (mmol trolox/kg poids sec)						
	1,0	0,4	1,1	0,4	0,8	0,5

FC : Folin-Ciocalteu ; Eq. : équivalent ; (*) : ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés, leur nature reste hypothétique.

Ni la durée du stockage ni l'atmosphère de conservation n'ont d'effet significatif sur la teneur en catéchines mono et oligomériques (CAT, EC et B2). Parmi les dihydrochalcones, un effet de l'atmosphère est par contre visible pour la teneur en phloridzine. Les acides hydroxycinnamiques (CQ, iCQ et pCQ) sont les composés les plus touchés : leur concentration au cours du stockage dépend de l'atmosphère de conservation. Un effet de la durée de stockage est également visible pour l'acide *para*-coumaroylquinique (pCQ). L'atmosphère de conservation a par ailleurs un impact sur la teneur en avicularine (Q3ARA), mais un effet significatif apparaît avec la durée de stockage. Enfin, si l'atmosphère semble également influencer la teneur en polyphénols totaux dosés par CLHP, un effet de la durée de conservation est par contre visible pour la teneur en polyphénols totaux dosés par Folin-Ciocalteu (FC). La capacité antioxydante n'évolue quant à elle pas de façon significative au cours de la conservation.

L'atmosphère de conservation a donc un effet sur la teneur d'une partie des composés dosés, sans qu'il ait d'interactions avec l'effet de la durée de conservation, à l'exception de l'avicularine. L'effet de l'atmosphère de conservation sera donc présenté par la suite en

moyennant les valeurs sur l'ensemble des trois dates de conservation. Un point sera ensuite fait sur les composés pour lesquels un effet de la durée de stockage est visible.

III.2.2.ii) Bilan sur le profil phénolique

Composition du fruit frais

Dans un premier temps, et à titre indicatif, la composition du fruit frais avant sa transformation est comparée à celle trouvée dans la littérature (une seule étude portant sur la chair de Braeburn a toutefois été trouvée ici) (Tableau 46).

Tableau 46 : compositions phénoliques moyennes de la chair de Braeburn mesurée sur le fruit frais avant transformation et trouvée dans la littérature.

Composition phénolique (mg/kg poids frais)	Fruit frais	Chair de Braeburn (Guyot et al., 2002b)
(+)-catéchine (CAT)	4,6 (0,4)	8
(-)-épicatéchine (EC)	9,1 (0,4)	124
Procyanidine B2 (B2)	48,5 (6,2)	67
Xyloglucoside de phlorétine* (XPL)	5,0 (0,7)	9
Phloridzine (PLZ)	5,4 (0,2)	7
Acide 5'caféoylquinique (CQ)	54,0 (6,7)	71
Isomère de l'acide 5'caféoylquinique*(iCQ)	9,2 (0,3)	-
Acide p-coumaroylquinique* (pCQ)	14,8 (1,4)	20
Avicularine (Q3ARA)	0,6 (0,1)	-
Total CLHP	151,3 (14,9)	550 (dont 378 de procyanidines)
Total FC (Eq. CQ)	951,9 (162,6)	-
Total FC (Eq. acide gallique)	291,7 (49,8)	-

Les chiffres entre parenthèse indiquent l'écart type p calculé (n= 2); FC : Folin-Ciocalteu; Eq. : équivalent; (*) ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés.

Les teneurs déterminées sur fruit frais sont globalement plus faibles que celles trouvées par Guyot et al. (2002b). La teneur en (-)-épicatéchine est notamment dix fois inférieure à celle attendue. Cette tendance a déjà été observée sur pomme non pelée dans le premier chapitre (§ I.2.2.ii). Lors du gradient appliqué en CLHP, la (-)-épicatéchine est co-éluee partiellement avec l'isomère de l'acide 5'-coumaroylquinique (Figure 55). Les valeurs d'intégration obtenues sont donc probablement sous-estimées et pourraient être à l'origine des écarts trouvés avec la littérature.

Impact de l'atmosphère de conservation

Le Tableau 47 présente les données moyennées sur les trois dates de conservation pour chaque atmosphère et sur le fruit frais.

Tableau 47 : évolution de la composition phénolique et de la capacité antioxydante de la Braeburn quatrième gamme au cours de la conservation sous atmosphère.

Paramètre mesuré	Atmosphère			Fruit frais
	Air	N ₂	N ₂ /CO ₂	
Composition phénolique (mg/kg poids sec)				
CAT	33,3 (7,1)	30,8 (6,4)	36,4 (10,8)	33,9 (3,3)
EC	40,0 (6,3)	52,3 (10,2)	51,7 (13,8)	66,2 (2,7)
B2	397,8 (56,0)	345,2 (37,3)	338,1 (44,8)	355,5 (46,6)
XPL*	29,5 (4,1)	27,9 (7,3)	26,6 (3,6)	36,4 (5,3)
PLZ	40,6 (4,2) ^b	31,0 (7,0) ^a	31,5 (5,3) ^a	39,3 (1,6)
CQ	394,8 (34,4) ^b	304,0 (44,0) ^a	311,2 (33,8) ^a	395,4 (50,7)
iCQ*	73,3 (10,8) ^b	54,6 (12,7) ^a	60,0 (7,2) ^{ab}	64,5 (2,0)
pCQ*	77,0 (5,6) ^b	59,5 (16,0) ^a	66,1 (9,2) ^a	113,8 (11,0)
Q3ARA	6,0 (0,9) ^b	4,3 (0,6) ^a	4,6 (0,8) ^a	4,7 (0,8)
Total CLHP	1077,8 (112,8) ^b	905,6 (118,9) ^a	922,0 (105,3) ^a	1006,6 (102,6)
Total FC (Eq. CQ)	7159,1 (715,8)	6237,3 (852,7)	6561,1 (1248,5)	6972,1 (1220,4)
Total FC (Eq. acide gallique)	2193,5 (219,3)	1911,1 (261,3)	2010,3 (382,5)	2136,2 (373,9)
Capacité antioxydante (DPPH) (mmol trolox/kg poids sec)				
	12,2 (2,3)	10,9 (2,5)	10,2 (1,9)	11,3 (1,3)

Les chiffres entre parenthèse indiquent l'écart type p calculé (n= 2 pour le fruit frais et n= 6 pour chaque atmosphère) ; FC : Folin-Ciocalteu ; Eq. : équivalent ; (*) ces composés n'ont pas pu être formellement identifiés.

Le profil phénolique trouvé sous Air se distingue principalement de ceux trouvés sous les atmosphères N₂ et N₂/CO₂ : les teneurs en phloridzine (PLZ), avicularine (Q3ARA) et acides hydroxycinnamiques (CQ, pCQ et iCQ), et ainsi le total CLHP, sont plus élevées pour les tranches conservées sous Air. Dans le seul cas de l'avicularine, et pour le premier jour de stockage uniquement, les teneurs mesurées sous N₂/CO₂ sont équivalentes à celles trouvées sous Air.

Ce résultat est plutôt surprenant dans la mesure où les polyphénols, et particulièrement l'acide caféoylquinique et les catéchines sont les substrats majeurs du brunissement enzymatique (catalysé par les PPO) et donc *a priori* les premiers composés à disparaître (Nicolas, 1994). Des teneurs plus faibles seraient donc attendues sur les tranches ayant brunies, c'est-à-dire celles conservées sous Air. Cocci *et al.* (2006) observent d'ailleurs une diminution de la teneur en composés phénoliques totaux sur tranches de pomme quatrième gamme laissées à brunir. Cependant, dans le cas présent l'atmosphère Air est comparée à des atmosphères privées d'O₂, et, comme cela a été mentionné pour les fibres, des différences de réponse métabolique ont pu prendre place. **La réponse à la blessure**, notamment, a pu être plus importante pour les tranches conservées sous O₂. Or la voie de synthèse des composés phénoliques fait partie des voies métaboliques activées lors du stress de blessure des végétaux

(Saltveit, 1996). En effet, d'une part ces composés sont des métabolites secondaires, susceptibles de jouer un rôle protecteur contre la perte d'eau ou les attaques de pathogènes après une blessure (Fernando Reyes et al., 2007). D'autre part ils sont également impliqués dans la synthèse de la lignine, susceptible de renforcer les parois végétales lésées. Une augmentation de la teneur en composés phénoliques après découpe est ainsi observée sur la carotte et la laitue (Kang et Saltveit, 2003; Fernando Reyes et al., 2007). La consommation des composés phénoliques sous Air a donc pu être (largement) compensée par ce mécanisme de synthèse accrue.

Les teneurs en polyphénols trouvées sous N₂ et N₂/CO₂ sont par ailleurs généralement plus faibles que sur le fruit frais, les valeurs sous Air en étant relativement proches. Ces écarts pourraient également traduire des **différences de métabolisme**, et ce dès les premiers jours de stockage, entre les tranches conservées avec ou sans O₂. Le métabolisme des composés phénoliques pourrait ainsi être « ralenti » sous ces atmosphères anoxiques. Ces différences pourraient avoir creusé l'écart entre l'atmosphère Air et les autres, et contribuer à l'augmentation marquée pour certains composés.

L'étude bibliographique a également permis de préciser que l'acide caféoylquinique pouvait être en partie régénéré lors du brunissement oxydatif (Oszmianski et Lee, 1990; Marquès et al., 2003). Cette **capacité de régénération** pourrait donc aussi avoir contribué à une augmentation globale de sa concentration sur tranches conservées sous Air.

Enfin, même si les polyphénols sont les substrats du brunissement enzymatique, il n'existe pas nécessairement de **relation claire entre teneur en composés phénoliques et brunissement**. Cet aspect a déjà été précisé dans la première partie de résultats de ce manuscrit (§ II.2.1.i). Les variations de la teneur en polyphénols ne traduisent donc pas forcément l'intensité du brunissement. Elles pourraient d'ailleurs plutôt traduire ici un niveau de réponse métabolique au stress. Cette hypothèse pourrait expliquer en partie pourquoi les teneurs en phloridzine et en avicularine évoluent alors que ces composés ne sont pas de bons substrats de la PPO. Il en va de même pour l'acide *para*-coumaroylquinique, susceptible de jouer un rôle d'inhibiteur de la PPO et dont la teneur est supérieure sous Air, au même titre que les autres acides hydroxycinnamiques.

Impact de la durée de stockage

L'acide *para*-coumaroylquinique se distingue des autres polyphénols car un **effet de la durée de stockage** est visible pour ce composé (Tableau 45) : sa concentration diminue sous les trois atmosphères étudiées, passant en moyenne de 79 mg/kg de poids sec au 1^{er} jour à 63

mg/kg au 7^{ème} jour et 61 mg/kg au 12^{ème} jour de stockage. Ce composé est donc plus concentré dans les tranches conservées sous Air mais est également dégradé au cours du stockage, quelle que soit l'atmosphère. A nouveau un effet de la réponse métabolique au stress pourrait être visible, l'acide *para*-coumaroylquinique pouvant être impliqué dans certaines voies métaboliques, notamment celle de la synthèse de la lignine.

Une tendance similaire est observée pour les polyphénols totaux déterminés par la méthode de Folin-Ciocalteu (FC) : leur teneur diminue entre le 1^{er} et le 7^{ème} jour puis se stabilise ensuite. Ces teneurs ne sont toutefois pas affectées par l'atmosphère de stockage, alors qu'un effet de l'atmosphère, mais non de la durée de stockage, est visible pour le total CLHP. Comme cela a été supposé dans le premier chapitre, les différences observées entre total FC et total CLHP pourraient traduire en partie la réponse des procyanidines polymériques. Toutefois, la vitamine C (acide ascorbique) est également un des principaux facteurs susceptible d'influencer le dosage FC et ainsi de contribuer à une surestimation des valeurs mesurées (Georgé *et al.*, 2005). L'évolution du total FC pourrait donc indiquer une diminution de la teneur en procyanidines mais également de la teneur en vitamine C au cours du stockage. Selon Fernando-Reyes *et al.* (2007), la blessure des tissus végétaux provoque d'ailleurs une diminution de la teneur en acide ascorbique. La diminution du total FC au cours du stockage pourrait donc être représentative d'une diminution de la teneur en vitamine C.

III.2.2.iii) Bilan sur la capacité antioxydante

La capacité antioxydante, est déterminée comme potentiel à piéger les radicaux libres par le test DPPH, plus simple et moins coûteux que le test ORAC. Elle n'évolue pas pendant les 12 jours de conservation sous atmosphère modifiée (Tableau 47). Les valeurs mesurées au cours du stockage sont toutes proches de celles du fruit frais et de l'ordre de celles trouvées dans la littérature sur chair de pomme (Kim *et al.*, 2002; Leong *et Shui*, 2002).

Dans le premier chapitre de cette partie les multiples facteurs pouvant jouer sur la capacité antioxydante ont été précisés (§ I.1.5.i). Ainsi, la teneur en polyphénols, mais également la nature chimique de ces composés et leur degré d'oxydation peuvent l'influencer. La présence d'antioxydants autres que les polyphénols, comme la vitamine C, va également moduler la capacité antioxydante mesurée. Par ailleurs, lors de la découpe des végétaux, la capacité antioxydante tend à augmenter mais cette augmentation diffère selon la nature du tissu végétal (Fernando Reyes *et al.*, 2007). Ces différents facteurs ont donc pu influencer ensemble la capacité antioxydante pour finalement aboutir à son maintien au cours du stockage. Un

constat similaire est fait par Cocci *et al.* (2006) sur tranches de Golden quatrième gamme conservées à l'air ambiant : la capacité antioxydante, évaluée par test DPPH, n'évolue pas pendant 8 jours de stockage à 4 °C, et ce malgré une chute de la teneur en polyphénols totaux.

Le test DPPH n'est cependant pas le plus précis pour la détermination de la capacité antioxydante. L'application d'un test plus spécifique comme le test ORAC pourrait à ce titre révéler des différences non visibles avec le test DPPH.

III.2.2.iv) Conclusion

La composition phénolique des tranches de Braeburn quatrième gamme évolue au cours du stockage. Pour les tranches conservées sous Air, les teneurs mesurées sont finalement proches de celles obtenues sur fruit frais, mais supérieures à celles déterminées sous N₂ et N₂/CO₂. La réponse métabolique du fruit à la blessure et le niveau de cette réponse par rapport à la composition de l'atmosphère pourraient être à l'origine de ces résultats. Pour les tranches conservées sous Air, cette réponse métabolique pourrait également avoir compensé une consommation des polyphénols suite au brunissement oxydatif. La teneur en polyphénols totaux déterminée par dosage de Folin-Ciocalteu diminue au cours du stockage, quelle que soit l'atmosphère considérée. Cette tendance n'est pas visible pour les composés individuels dosés par CLHP mais peut en partie provenir de la dégradation de la vitamine C après découpe. Enfin la capacité antioxydante n'est pas modifiée de façon significative au cours de la conservation des tranches de quatrième gamme, probablement suite aux interactions entre teneur en polyphénols et en vitamine C nées de la réponse du fruit à la découpe.

La conservation des tranches sous Air permet donc un maintien de ces composés d'intérêt nutritionnel, mais celle-ci s'accompagne d'une dégradation de la qualité alimentaire du produit suite au brunissement des tranches. La conservation sous N₂ et N₂/CO₂ n'entraîne pas une dégradation très marquée de l'ensemble des composés phénoliques et permet de préserver la capacité antioxydante (mesurée en tant que potentiel à piéger les radicaux libres). La conservation sous ces atmosphères, et particulièrement sous N₂, permet donc globalement de préserver ces composés d'intérêt nutritionnel en conservant couleur et fermeté du produit.

III.3. CONCLUSION

Les 12 jours de stockage des tranches de Braeburn quatrième gamme sous atmosphère modifiée n'ont pas modifié de façon très marquée les teneurs en fibres et en polyphénols. De légères variations restent toutefois visibles.

La teneur en fibres évolue peu au cours du stockage. Une augmentation des fibres solubles apparaît entre le 1^{er} et le 12^{ème} jour, sous les trois atmosphères considérées, mais elle serait à relier à une accumulation de protéines néo-synthétisées après découpe. Le stockage sous Air semble par ailleurs modifier la composition polysaccharidique des fibres solubles et insolubles. Ces variations locales peuvent être attribuées à la réponse métabolique du fruit au stress de la découpe. Cette réponse activerait notamment des voies de synthèse impliquées dans la réparation des parois cellulaires. Le niveau de réponse sous Air diffère de celui sous N₂ et N₂/CO₂, probablement suite au passage du fruit en catabolisme fermentaire sous atmosphères privées d'oxygène.

La composition phénolique est sujette à des variations plus marquées que la composition polysaccharidique. Les tranches conservées sous Air présentent à nouveau un comportement distinct de celles conservées sous N₂ et N₂/CO₂. La teneur en polyphénols est en effet plus proche de celle du fruit frais lorsque les tranches sont conservées sous Air. Cette réponse peut surprendre dans la mesure où cette atmosphère conduit au brunissement des tranches et donc potentiellement à la consommation des substrats phénoliques. Toutefois, une réponse du fruit au stress de découpe peut à nouveau être mentionnée. Cette réponse active en effet de nombreuses voies métaboliques dont celle de l'acide shikimique, voie de synthèse des polyphénols. Les teneurs plus faibles en polyphénols enregistrées sous N₂ et N₂/CO₂ peuvent témoigner d'un niveau de réponse différent du fruit à la découpe en l'absence d'oxygène.

Une mesure de la respiration du produit au cours du stockage aurait permis de consolider ces hypothèses. Par ailleurs, le suivi de conservation des fruits quatrième gamme sous atmosphères modifiées (et notamment atmosphère à faibles teneurs en oxygène) se révèle important non seulement pour la qualité sensorielle du produit mais également pour sa qualité nutritionnelle. La préservation des qualités nutritionnelles du fruit découpé sous atmosphères modifiées est en effet encore mal connue et pourrait faire l'objet d'études physiologiques plus complètes, impliquant paramètres physiques, respiration mais aussi composés d'intérêt nutritionnel.

Dans son ensemble, l'atmosphère composée à 100 % d'azote permet le maintien de la couleur et de la fermeté des tranches de Braeburn, mais aussi leur acceptabilité par au moins la moitié des dégustateurs pendant 8 jours. Elle préserve également les fibres et une grande partie des polyphénols. **Conservée sous cette atmosphère, la Braeburn quatrième gamme est donc un produit à qualité alimentaire satisfaisante et relativement proche du fruit frais.**

IV. Conclusion de la deuxième partie

Le suivi des composés d'intérêt nutritionnel au cours de la préparation de la compote et de la conservation des tranches de Braeburn quatrième gamme permet de faire un bilan sur l'évolution de la qualité nutritionnelle du fruit frais.

Dans le cas de la compote, un impact du procédé de transformation sur les composés d'intérêt nutritionnel est bien visible. Il diffère en revanche entre les polyphénols et les fibres alimentaires.

La teneur en polyphénols détectée dans la compote est plus élevée que dans le fruit frais non épluché. Cette augmentation est pour l'essentiel due à une libération facilitée de ces composés des tissus du fruit à la cuisson. Cette extraction permet le maintien des composés phénoliques dans la compote après raffinage, malgré le départ des tissus riches en polyphénols. Le stockage en bac tampon (30 min, 85 °C) de la compote après sucrage diminue toutefois les teneurs en composés phénoliques. Un véritable effet de dégradation thermique est donc visible à cette étape alors qu'il était compensé à la cuisson. Les paramètres temps/température appliqués au niveau du bac tampon sont suffisants pour observer une dégradation équivalente de tous les composés. La pasteurisation n'induit en revanche pas de modifications supplémentaires marquées. La capacité antioxydante est maintenue voire augmentée tout au long du procédé.

La cuisson provoque également une augmentation de la teneur en fibres totales, plus ou moins marquée selon les lots. Cette augmentation peut être attribuée à une solubilisation des composés pectiques à cette étape, augmentant la proportion des fibres solubles. La diminution consécutive de la teneur en fibres insolubles est alors plus ou moins compensée par des variations dans le ratio tissulaire entre pomme fraîche et pomme cuite (apport notamment en xyloglucanes par les carpelles). Le raffinage aboutit en revanche à une diminution de la teneur en fibres, visible sur le produit fini. Le retrait de l'épiderme et des carpelles à cette étape est donc préjudiciable à la qualité nutritionnelle de la compote. Comme dans le cas des polyphénols, un effet de dégradation thermique est visible lors du stockage en bac tampon. Une solubilisation pectique apparaît à nouveau à cette étape mais elle s'accompagne également d'un fractionnement de ces composés, alors perdus au dosage. Cet effet est probablement amplifié par le dosage AOAC dont les conditions sont favorables à la β -élimination des pectines. Un effet de la méthode de dosage expliquerait pourquoi la teneur en

MIA diminue de façon plus nette à cette étape que la teneur en fibres totales AOAC. Le fractionnement pectique se poursuit à la pasteurisation. Ces effets du procédé conduisent à une diminution de la teneur en fibres totales du produit mais celle-ci s'accompagne toutefois d'une augmentation de la fraction soluble et des propriétés d'hydratation du produit, en lien avec la solubilisation pectique.

La préparation et la conservation en quatrième gamme répondent en revanche aux attentes nutritionnelles pour ce type de transformation. Les plus grandes modifications sont enregistrées pour les tranches de Braeburn conservées sous Air : un maintien de la teneur en polyphénols malgré le brunissement marqué des tranches et des modifications polysaccharidiques entre fibres solubles et insolubles. Ces variations marquent essentiellement les réponses du fruit au stress de la découpe. Ce niveau de réponse semble par ailleurs plus faible sous les atmosphères dépourvues d'oxygène, N₂ et N₂/CO₂. Dans l'ensemble, malgré une teneur en polyphénols plus réduite, les tranches conservées sous N₂ maintiennent leur qualité nutritionnelle et donnent les meilleurs résultats en terme de qualité sensorielle.

L'impact du procédé de transformation de la compote soulève ici l'importance de l'agencement et du contrôle des étapes de ce procédé. Ainsi la cuisson du fruit intact (non étrogé et non pelé) permet d'extraire à la fois pectines et polyphénols de l'épiderme et des carpelles. Elle limite donc les pertes de ces composés au raffinage. Cet agencement contribue à rendre le procédé moins dégradant que prévu. Le stockage en bac tampon illustre en revanche l'importance du contrôle des paramètres temps/température sur ce genre d'étape. Ainsi une diminution du temps de stockage de la compote dans ces cuves ou un refroidissement à ce niveau pourrait limiter les pertes observées en pectines et en polyphénols.

Conclusion générale



Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de mettre en évidence l'impact des procédés de transformation alimentaires sur les composés d'intérêt nutritionnels des fruits et légumes frais, en s'appuyant sur l'exemple de la pomme. Les composés d'intérêt nutritionnels choisis sont les fibres alimentaires et les polyphénols, naturellement présents dans ce fruit.

Pour répondre à cet objectif, deux produits transformés à base de pomme ont été étudiés : la pomme quatrième gamme et la compote. La pomme quatrième gamme a été choisie comme modèle de transformation « douce », susceptible de préserver les polyphénols et les fibres du fruit. La compote est à l'inverse supposée être un modèle de transformation « dure », dégradant ces composés. Dans le cas du procédé compote, l'originalité de l'approche adoptée ici est le suivi étape par étape des composés d'intérêt nutritionnel. Ce suivi a par ailleurs porté sur deux jours de production différents, mettant en jeu des lots de pommes conservés plus ou moins longtemps sous atmosphère contrôlée. Pour la quatrième gamme, ce suivi a été effectué sur trois variétés, pour trois atmosphères de conservation différentes et sur 12 jours.

Le suivi des composés d'intérêt nutritionnel a par ailleurs été doublé d'une caractérisation physique et sensorielle des produits transformés. Dans le cas de la compote, cette approche a permis de mettre en évidence les spécificités des produits étudiés par rapport aux autres produits du commerce. Pour la quatrième gamme, cette caractérisation a pris place dans le cadre d'une étude de faisabilité industrielle pour la quatrième gamme. Trois variétés (Braeburn, Gala et Jonagold) et trois atmosphères de conservation (100 % N₂, 80/20 % N₂/CO₂ et Air) ont été comparées pour leurs effets sur la préservation des qualités physiques, microbiologiques et sensorielles des fruits. Les tranches quatrième gamme ont été préparées dans des conditions industrielles, sur une ligne spécialement adaptée pour cette étude.

Parmi les trois variétés de pomme quatrième gamme évaluées, la Braeburn donne les meilleurs résultats. Cette variété est en effet la plus ferme et le reste pendant un stockage de 12 jours à 4 °C, quelle que soit l'atmosphère de conservation. Conditionné sous atmosphères privées d'O₂, ce fruit ne brunit pas tout au long du stockage mais accumule plus d'éthanol que les autres variétés. Ce phénomène est le signe d'une entrée en fermentation du produit mais également le témoin d'une contamination par les levures. Néanmoins, cette accumulation d'éthanol tissulaire n'implique pas un rejet systématique du produit. En effet, d'après les résultats de tests informels d'acceptabilité sensorielle sur ces tranches, au moins la moitié des dégustateurs acceptent la Braeburn conservée jusqu'à 8 jours sous 100% N₂. Le défaut majeur de ces tranches semble plutôt être leur « goût fade ». Un goût « moisi/terreux » est mentionné

pour ces tranches, comme sur les autres variétés conservées sous N₂ et N₂/CO₂, mais a moins limité leur acceptabilité, contrairement aux autres produits testés.

L'utilisation de la variété Braeburn et d'une atmosphère à 100 % N₂ semble donc être le meilleur compromis pour la préparation industrielle des tranches de pomme quatrième gamme (dans les conditions appliquées ici). Seule cette variété est donc conservée pour le suivi des fibres et des polyphénols au cours des 12 jours de stockage sous les trois atmosphères modifiées.

Fibres et polyphénols ne sont que peu modifiés au cours de la conservation quatrième gamme. Les changements les plus marqués sont observés sous l'atmosphère Air mais ils vont dans le sens d'un maintien de ces composés dans le fruit après découpe. La décompartmentation cellulaire provoquée par la découpe permet de nombreuses réactions enzymatiques, notamment celles impliquant la PPO, enzyme du brunissement et la PME, enzyme pectinolytique. Ces réactions peuvent dégrader couleur et texture. Cependant, le stress provoqué par la découpe active lui-même différentes voies métaboliques de réparation. Sous Air, le niveau de réponse à ce stress est élevé et conduit à un maintien des composés phénoliques et une redistribution polysaccharidique. Sous atmosphères privées d'O₂ cette réponse est moins marquée. Il convient toutefois de souligner l'absence ici d'une mesure de la respiration du produit au cours de la conservation. Cette mesure aurait permis de visualiser l'entrée en fermentation du fruit et d'avoir une indication sur son état physiologique, une réponse au stress s'accompagnant d'une augmentation de l'intensité respiratoire.

En définitive, les qualités nutritionnelles de fruit quatrième gamme restent préservées, en dehors d'une diminution d'environ 10 % (en poids sec) de la teneur en polyphénols sous 100 % N₂ et sous le mélange N₂/CO₂.

Dans l'ensemble, l'atmosphère 100 % N₂ préserve les qualités physiques de la Braeburn, est la moins limitante pour son acceptabilité et maintient une grande partie de sa qualité nutritionnelle. Préparée dans de telles conditions, la pomme quatrième gamme est donc un produit à qualité nutritionnelle proche du fruit frais. Néanmoins, ce produit pourtant « prêt à l'emploi » reste peu adapté à une consommation en « nomade ». Par rapport au fruit frais, sa durée de vie est en effet très limitée et il doit être conservé au froid. Ce produit présente donc encore à l'heure actuelle peu d'intérêt en comparaison avec le fruit frais. Son utilisation en association avec d'autres fruits à bénéfice « santé », comme les fruits rouges, riches en polyphénols (*Kähkönen et al., 1999*), ou le kiwi, riche en vitamine C (*Gil et al., 2006*) pourrait toutefois augmenter son intérêt nutritionnel. Ce type de salades de fruits pourrait ainsi

concentrer les composés d'intérêt nutritionnel et présenter en outre un plus grand attrait organoleptique que le fruit découpé seul. Leur réalisation industrielle pose toutefois des problèmes similaires à ceux de la pomme quatrième gamme, ces fruits étant autant voire bien plus fragiles après découpe (Varoquaux, 2002a). Ces contraintes expliquent sans doute le faible développement du fruit quatrième gamme à l'heure actuelle.

A l'inverse de la quatrième gamme, la compote est un produit stable et de longue durée de conservation. La caractérisation physique et sensorielle a porté sur quatre lots de compote, correspondant à deux jours de fabrication chez l'industriel (début, lot A, et fin, lot B, de stockage des pommes sous atmosphère contrôlée) et deux heures de prélèvement par jour. Pour en dégager les spécificités rhéologiques et sensorielles, ces produits ont été comparés à sept compotes du commerce. Les compotes C se démarquent par une odeur et un arôme confit et leur onctuosité en bouche. Ils sont en outre parmi les plus rhéo-fluidifiants et présentent une répartition concave des tailles de particules : ces compotes sont concentrées en petites particules (diamètre inférieur à 200 μm). **Des différences texturales apparaissent également au sein des compotes C.** Une des compotes du lot A présente des propriétés rhéologiques plus marquées (elle est moins rhéo-fluidifiante) et une texture plus épaisse et granuleuse. Ces différences peuvent provenir d'une différence dans le degré de maturité post-récolte des fruits utilisés, les fruits du lot A étant probablement dans un état de maturité moins avancé que ceux du lot B. La caractérisation des polysaccharides pariétaux confirme cette hypothèse : les fruits du lot B sont plus pauvres en arabinose et en galactose, composés typiquement dégradés au cours de la maturation et du stockage des pommes.

Comme pouvait le laisser supposer la nature des opérations unitaires mises en jeu, **le procédé de transformation de la compote a un impact sur les fibres alimentaires et les polyphénols.** Celui-ci n'est toutefois pas toujours celui attendu

En facilitant l'extraction des polyphénols des tissus et en solubilisant les pectines, la cuisson permet la rétention de ces composés dans le produit après raffinage, et ce malgré le départ de l'épiderme et des carpelles. Cuire le fruit non étrogé et non épluché est donc essentiel pour le maintien d'une partie de ses composés d'intérêt nutritionnel. Cela ne suffit toutefois pas à compenser la perte en fibres insolubles à cette étape. Le stockage en cuve tampon à 85 °C pendant 30 minutes en moyenne après sucrage du produit est également une étape déterminante pour la qualité du produit. Les conditions temps/température appliquées provoquent en effet une dégradation thermique des polyphénols. Elles poursuivent également la solubilisation pectique mais entraînent par ailleurs la dégradation des fragments solubilisés

(formation d'oligomères). La capacité antioxydante du produit reste constante, voire augmente au cours du procédé mais les propriétés d'hydratation évoluent : leur augmentation coïncide avec la solubilisation pectique.

La compote reste donc un produit à qualité nutritionnelle intéressante. La teneur en polyphénols détectée dans la compote est supérieure à celle du fruits frais mais ce phénomène est du à l'extraction facilitée de composés auparavant liés au constituants cellulaires et donc non détectés. Cette extraction par la cuisson permet toutefois de maintenir les polyphénols dans ce produit malgré la perte de l'épiderme, tissu concentré en composés phénoliques. La teneur en fibres de la compote est inférieure à celle du fruit frais mais sa part de fibres solubles et ses propriétés d'hydratation augmentent. Ces changements pourraient jouer sur l'effet physiologique produit par les fibres, même si il est difficile de conclure sur l'impact physiologique réel de ces changements. A l'inverse de la quatrième gamme, la compote est également un produit se conservant longtemps et dont la consommation nécessite simplement une petite cuillère. **Elle pourrait donc être considérée comme un produit transformé alliant qualité nutritionnelle, qualité sanitaire et praticité.** Toutefois, sa teneur en sucre peut en limiter l'intérêt nutritionnel. Il est donc préférable de consommer des compotes sans sucre ajouté. Par ailleurs, des études plus poussées sont également nécessaires pour vérifier la stabilité de ces composés d'intérêt nutritionnel dans le temps, les compotes pouvant se conserver de nombreux mois à température ambiante.

Une originalité de ce travail repose sur le suivi des composés d'intérêt nutritionnel au cours du procédé étape par étape. **L'impact ainsi mesuré du procédé de transformation de la compote soulève ainsi l'importance de l'agencement et du contrôle des étapes de ce procédé.** L'effet du raffinage est en effet réduit par la cuisson préalable du fruit avec la peau et le trognon. En définitive, le stockage en cuve tampon peut donc être considéré comme l'étape limitante du procédé. C'est en effet une étape non nécessaire en soi à la fabrication du produit et dont l'effet dégradant est marqué.

Un meilleur contrôle de ces étapes est donc souhaitable pour optimiser la qualité nutritionnelle du produit. Au niveau du raffinage, la taille des tamis peut être modifiée pour diminuer les pertes en épiderme et carpelles. Ces changements doivent toutefois se faire en veillant à garder un produit acceptable pour le consommateur. Au niveau du stockage en bac tampon, une modification du profil temps/température pourrait limiter les dégradations thermiques. Ce bac tampon étant mis en place pour réguler les débits de production, le temps

de stockage est moins facilement ajustable que la température. Un refroidissement du produit au niveau de cette cuve pourrait donc être envisageable.

La qualité de la matière première peut également être mise en jeu. L'utilisation de fruits conservés plus longtemps sous atmosphère contrôlée et donc potentiellement dans un état de maturité post-récolte plus avancé, modifie l'apport en pectines et les caractéristiques texturales. Elle ne change toutefois pas fondamentalement l'impact du procédé. Le choix variétal peut en revanche se révéler plus intéressant. Ainsi l'utilisation de variétés riches en fibres, comme la variété York (*Gheyas et al., 1997*), ou riches en polyphénols, comme la majorité des pommes à cidre (*Sanoner et al., 1999*) peut, en augmentant la quantité de polyphénols et de fibres disponibles au départ, contribuer à augmenter leurs teneurs dans le produit fini. A ce titre, les compotes préparées à partir de mélanges de fruits peuvent être très intéressantes d'un point de vue nutritionnel. Mélanger pomme et coing, fruit très riche en fibres (*Aprifel, 2008*) ou pomme et fruits rouges, riches en polyphénols, permet de façonner des produits à « valeur nutritionnelle ajoutée ». Cela reste ensuite une affaire de goût !

Cette première approche sur l'impact des procédés de transformation sur les composés d'intérêt nutritionnel pourrait bien entendu être complétée. Tout d'abord, d'autres composés participent à l'intérêt physiologique des fruits et légumes, notamment les vitamines, les minéraux et les caroténoïdes. Il serait donc intéressant de suivre leur devenir au cours des procédés. Ces composés sont notamment sensibles au traitement thermique et donc susceptibles d'être dégradés au cours des procédés (*Amiot Carlin et al., 2007*).

Par ailleurs, il paraît intéressant de poursuivre ce travail en terme d'approfondissement des relations temps/température sur les composés d'intérêt nutritionnel. Ainsi, un travail en conditions maîtrisées (en pilote instrumenté) permettrait de mieux connaître les paramètres optimaux de temps et de température à appliquer pour préserver ces composés. Il permettrait également de mieux appréhender leur sensibilité aux traitements thermiques. Par exemple, un suivi des polyphénols et de leurs produits de dégradation par spectrométrie de masse dans des conditions temps/température maîtrisées serait pertinent.

L'étude d'autres procédés pourrait également compléter ce bilan. Les jus de fruit, les fruits au sirop ou encore les confitures sont d'autres exemples de produits transformés à base de fruits consommés couramment. A ce titre, cette étude pourrait également être élargie à d'autres fruits. Les agrumes notamment sont des fruits riches en vitamines antioxydantes et largement consommés sous forme de jus.

Ce travail est donc une première approche sur le devenir des composés d'intérêt nutritionnel aux cours de procédés de transformation industriels. Son aspect le plus novateur est le suivi de ces composés étape par étape, lors de la transformation de la pomme en compote. Cette approche, encore à ce jour peu exploitée, permet d'inscrire ce travail au sein des préconisations actuellement souhaitées en matière de recherche sur les fruits et légumes (*Amiot Carlin et al., 2007*).

Le premier bilan établi ici ouvre la voie à de multiples perspectives de recherche, en terme d'approfondissement sur l'impact des procédés (évoqué plus haut) mais également en terme de préservation des composés d'intérêt nutritionnel dans les produits transformés. Ce dernier aspect, ainsi que les méthodologies mises en place au laboratoire GRAPPE au cours de ce travail ont ainsi permis de faire émerger de nouveaux projets au laboratoire, dont un partenariat industriel, une thèse et un post-doctorat. Ces deux derniers projets s'inscrivent par ailleurs dans le pôle végétal spécialisé Vegepolys et participent à une approche « procédé de transformation et qualité nutritionnelle des fruits » mise en place dans ce pôle régional.

En conclusion, la prise de conscience de l'intérêt de manger des fruits et des légumes frais est aujourd'hui relayée par une volonté de produire des aliments transformés préservant au mieux leurs qualités nutritionnelles. Ces tendances ne doivent toutefois pas empêcher le consommateur de croquer la pomme ! Et comme le disait si bien Winston Churchill, « one apple a day keeps the doctor away... if you aim it well enough ».

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A -

- Abbott J. A., Saftner R. A., Gross K. C., Vinyard B. T. et Janick J., 2004.** Consumer evaluation and quality measurement of fresh-cut slices of "Fuji", "Golden Delicious", "Goldrush", and "Granny Smith" apples. *Postharvest Biology and Technology*, 33, 127-140.
- Ackermann J., Fischer M. et Amado R., 1992.** Changes in sugars, acids and amino acids during ripening and storage of apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1131-1134.
- AFNOR, 1991.** Microbiologie des aliments. Dénombrement des microorganismes par comptage des colonies obtenues à 30 degrés Celsius. NF-V08-051.
- AFNOR, 1992.** Analyse sensorielle. Vocabulaire. NF-ISO-5492.
- AFNOR, 1997.** Microbiologie des aliments. Méthode horizontale pour la recherche des *Salmonella spp.* NF-V08-013.
- AFNOR, 2000.** Microbiologie des aliments. Méthode de dénombrement de *Listeria monocytogenes*. NF-V08-062.
- AFNOR, 2002a.** Analyse sensorielle. Vocabulaire. NF-X-50-109.
- AFNOR, 2002b.** Microbiologie des aliments. Dénombrement des levures et moisissures par comptage des colonies à 25° C. NF-V08-059.
- AFNOR, 2002c.** Microbiologie des aliments. Méthode horizontale pour le dénombrement des *Escherichia coli* bêta-glucuronidase positive par comptage des colonies à 44 °C au moyen du 5-bromo-4-chloro-3-indolyl bêta-D-glucuronide. NF-V08-053.
- AFSSA, 2002.** Les fibres alimentaires: définitions, méthodes de dosage, allégations nutritionnelles, Rapport du comité d'experts spécialisé Nutrition humaine, 62 p.
- Ahmed J. et Ramaswamy H. S., 2004.** Response surface methodology in rheological characterisation of papaya puree. *International Journal of Food Properties*, 7, 45-58.
- Ahmed J., Ramaswamy H. S. et Hiremath N., 2005.** The effect of high pressure treatment on rheological characteristics and colour of mango pulp. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 885-895.
- Ahvenainen R., 1996.** New approaches in improving the shelf life of minimally processed fruit and vegetables. *Trends in Food Science and Technology*, 7, 179-187.
- Alandes L., Hernando I., Quiles A., Perez-Munuera I. et Lluch M. A., 2006.** Cell wall stability of fresh-cut Fuji apples treated with calcium lactate. *Journal of Food Science*, 71, S615-S620.
- Amiot Carlin M. J., Caillavet F., Cuasse M., Combris P., Dallongeville J., Padilla M., Renard C. et Soler L. G. (Eds), 2007.** Les fruits et légumes dans l'alimentation. Enjeux et déterminants de la consommation. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA, 80 p.
- Amiot M. J., Tacchini M., Aubert S. et Nicolas J., 1992.** Phenolic composition and browning susceptibility of various apple cultivars at maturity. *Journal of Food Science*, 57, 958-962.
- Andlauer W., Stumpf C., Hubert M., Rings A. et Fürst P., 2003.** Influence of cooking process on phenolic marker compounds of végétales. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 73, 152.
- Anese M., Manzano M. et Nicoli M. C., 1997.** Quality of minimally processed apple slices using different modified atmosphere conditions. *Journal of Food Quality*, 20, 359-370.
- Aprifel, 2008.** Site internet de l'agence des fruits et des légumes frais. Fiches nutritionnelles par produits : la pomme. <http://www.aprifel.com/fiches/produits>.
- Aprikian O., Levrat-Verny M. A., Besson C., Busseroles J., Remesy C. et Demigne C., 2001.** Apple favourably affects cholesterol metabolism and anti-oxidative protection in cholesterol-fed rats. *Food Chemistry*, 75, 445-452.

- Asami D. K., Hong Y.-J., Barrett D. M. et Mitchell A. E., 2003.** Processing -induced changes in total phenolics and procyanidins in clingston peaches. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 56-63.
- Aubert S., Amiot M. J. et Nicolas J., 1992.** Browning criteria of apples. *Sciences des Aliments*, 12, 625-647.
- Awad M. A. et De Jager A., 2000.** Flavonoid and chlorogenic acid concentrations in skin of "Jonagold" and "Elstar" apples during and after regular and ultra low oxygen storage. *Postharvest Biology and Technology*, 20, 15-24.
- Awad M. A. et De Jager A., 2002.** Relationship between fruit nutrients and concentrations of flavanoids and chlorogenic acid in "Elstar" apple skin. *Scientia Horticulturae*, 92, 265-276.
- Awad M. A. et De Jager A., 2003.** Influences of air and controlled atmosphere storage on the concentration of potentially healthful phenolics in apples and other fruits. *Postharvest Biology and Technology*, 27, 53-58.
- Awad M. A., De Jager A., Van der Plas L. H. W. et Van der Krol A. R., 2001a.** Flavonoid and chlorogenic acid changes in skin of "Elstar" and "Jonagold" apples during development and ripening. *Scientia Horticulturae*, 90, 69-83.
- Awad M. A., De Jager A. et van Westing L. M., 2000.** Flavonoid and chlorogenic acid levels in apple fruit: characterisation of variation. *Scientia Horticulturae*, 83, 249-263.
- Awad M. A., Wagenmakers P. S. et De Jager A., 2001b.** Effects of light on flavonoid and chlorogenic acid levels in the skin of "Jonagold" apples. *Scientia Horticulturae*, 88, 289-298.

- B -

- Bandoniene D. et Murkovic M., 2002.** On-line HPLC-DPPH screening method for evaluation of radical scavenging phenols extracted from apples (*Malus domestica* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2482-2487.
- Bartley I. M., 1976.** Changes in the glucans of ripening apples. *Phytochemistry*, 15, 625-626.
- Bastien J., 1992.** La pomme de 4ème gamme: mise au point d'une technologie de fabrication industrialisable, E.S.I.T.P.A., 62 p.
- Bernillon S., 2005.** Stratégie d'étude de produits de l'oxydation de polyphénols par LC/MS : application au jus de pomme. Thèse de doctorat, Université de Rennes, 342 p.
- Bett K. L., Ingram D. A., Grimm C. C., Lloyd S. W., Spanier A. M., Miller J. M., Gross K. C., Baldwin E. A. et Vinyard B. T., 2001.** Flavor of fresh-cut Gala apples in barrier film packaging as affected by storage time. *Journal of Food Quality*, 24, 141-156.
- Bhagwat A. A., Saftner R. A. et Abbott J. A., 2004.** Evaluation of wash treatments for survival of foodborne pathogens and maintenance of quality characteristics of fresh-cut apple slices. *Food Microbiology*, 21, 319-326.
- Brand-Williams W., Cuvelier M. E. et Berset C., 1995.** Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 28, 25-30.
- Bratt P., Georgé S., Bellamy A., Du Chaffault L., Scalbert A., Mennen L., Arnault N. et Amiot M. J., 2006.** Daily polyphenol intake in France from fruit and vegetables. *Journal of Nutrition*, 136, 2368-2373.
- Burda S., Oleszek W. et Lee C. Y., 1990.** Phenolic compounds and their changes in apples during maturation and cold storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 945-948.
- Burkitt D. P., Walker A. R. P. et Painter N. S., 1972.** Effect of dietary fibre on stools and transit times, and its role in the causation of disease. *Lancet*, ii, 1408-1412.
- Buta J. G., Moline H. E., Spaulding D. W. et Wang C. W., 1999.** Extending storage life of fresh-cut apples using natural products and their derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1-6.

- C -

- Cabral R. A. F., Telis-Romero J., Telis V. R. N., Gabas A. L. et Finzer J. R. D., 2007.** Effect of apparent viscosity on fluidized bed drying process parameters of guava pulp. *Journal of Food Engineering*, 80, 1096-1106.
- Cantu-Lozano D., Rao M. A. et Gasparetto C. A., 2000.** Rheological properties of noncohesive apple dispersion with helical and vane impellers: effect of concentration and particle size. *Journal of Food Process Engineering*, 23, 373-385.
- Cao G., Booth S. L., Sadowski J. A. et Prior R. L., 1998.** Increases in human plasma antioxidant capacity after consumption of controlled diets high in fruit and vegetables. *American Journal of Clinical Nutrition*, 68, 1081-1087.
- Carlin F., Nguyen-The C. et Varoquaux P., 1990.** La conservation des produits de la 4ème gamme. *IAA, Octobre*, 931-944.
- Cepeda E. et Gomez R., 2002.** Rheological characteristics of pimento purée: theoretical interpretation. *Journal of Food Science*, 67, 2734-2738.
- Chinnici F., Bendini A., Gaiani A. et Riponi C., 2004.** Radical scavenging activities of peels and pulps from cv. Golden Delicious apples as related to their phenolic composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 4684-4689.
- Cho S., Devries J. W. et Prosky L., 1997.** Dietary fiber analysis and applications; AOAC International: Gaithersburg.
- Cloutour F., 1995.** Caractéristiques de fibres alimentaires: influence sur la fermentation in vitro par la flore digestive alimentaire. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 123 p.
- Cocci E., Rocculi P., Romani S. et Dalla Rosa M., 2006.** Changes in nutritional properties of minimally processed apples during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 39, 265-271.
- Cook N. C. et Samman S., 1996.** Flavanoids-chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources. *Nutritional Biochemistry*, 7, 66-76.
- Corbo M. R., Lanciotti R., Gardini F., Sinigaglia M. et Guerzoni M. E., 2000.** Effects of hexanal, trans-2-hexenal, and storage temperature on shelf life of fresh slices apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2401-2408.
- Coseteng M. Y. et Lee C. Y., 1987.** Changes in apple polyphenoloxidase and polyphenol concentrations in relation to degree of browning. *Journal of Food Science*, 52, 985-989.
- Cummings J. H., 1981.** Dietary fibre. *British Medical Bulletin*, 37, 65-70.
- Cummings J. H. et Englyst H. N., 1987.** Fermentation in the human large intestine and the available substrates. *American Journal of Clinical Nutrition*, 45, 1243-1455.

- D -

- D'Abrosca B., Fiorentino A., Monaco P., Oriano P. et Pacifico S., 2006.** Annurcoic acid: A new antioxidant ursane triterpene from fruits of cv. Annurca apple. *Food Chemistry*, 98, 285-290.
- D'Abrosca B., Pacifico S., Cefarelli G., Mastellone C. et Fiorentino A., 2007.** "Limoncella" apple, an Italian apple cultivar: phenolic and flavonoid contents and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 104, 1333-1337.
- Dangles O., 2003.** Propriétés chimiques des polyphénols. Dans *Les polyphénols en agroalimentaire*; Sarni-Manchado P. et Cheynier V., Eds.; Lavoisier: Paris; pp 29-54.
- Davalos A., Bartolomé B. et Gomez-Cordoves C., 2005.** Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegar. *Food Chemistry*, 93, 325-330.

- Davalos A., Gomez-Cordoves C. et Bartolomé B., 2003.** Commercial dietary antioxidant supplements assayed for their antioxidant activity by different methodologies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2512-2519.
- Del Castillo M. D., Ames J. M. et Gordon M. H., 2002.** Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3698-3703.
- Dewanto V., Wu X., Adom K. K. et Liu R. H., 2002.** Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3010-3014.
- Dragovic-Uzelac V., Pospisil J., Levaj B. et Delonga K., 2005.** The study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their purees by HPLC for the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Food Chemistry*, 91, 373-383.
- Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. et Smith F., 1956.** Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28, 350-356.

- E, F -

- Eberhardt M. V., Lee C. Y. et Liu R. H., 2000.** Antioxidant activity of fresh apples. *Nature*, 405, 903-904.
- Englyst H. N. et Cummings J. H., 1984.** Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates. *Analyst*, 109, 937-942.
- Englyst H. N. et Hudson G. J., 1987.** Colorimetric methods for routine measurement of dietary fiber as non-starch polysaccharides, a comparison with gas-liquid chromatography. *Food Chemistry*, 24, 63-76.
- Escarpa A. et Gonzales M. C., 1998.** High-performance liquid chromatography with diode-array detection for the determination of phenolic compounds in peel and pulp from different apple varieties. *Journal of Chromatography A*, 823, 331-337.
- Ewald C., Fjellner-Modig S., Johansson K., Sjöholm I. et Akesson B., 1999.** Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans and peas. *Food Chemistry*, 64, 231-235.
- Fernando Reyes L., Emilio Villarreal J. et Cisneros-Zevallos L., 2007.** The increase in antioxidant capacity after wounding depends on the type of fruit or vegetable tissue. *Food Chemistry*, 101, 1254-1262.
- Figuerola F., Hurtado M. L., Estevez A. M., Chiffelle I. et Asenjo F., 2005.** Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food Chemistry*, 91, 395-401.
- Fischer M. et Amado R., 1994.** Changes in the pectic substances of apples during development and postharvest ripening. Part 1: Analysis of the alcohol-insoluble residue. *Carbohydrate Polymers*, 25, 161-166.
- Fry S., 1988.** The growing plant cell wall: chemical & metabolic analysis; Backburn Press: Caldwell.

- G -

- Gahler S., Otto K. et Böhm V., 2003.** Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7962-7968.
- Georgé S., Brat P., Alter P. et Amiot M. J., 2005.** Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1370-1373.

- Gheyas F., Blankenship S. M., Young E. et McFeeters R., 1997.** Dietary fibre content of thirteen apple cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75, 333-340.
- Gil M. I., Aguayo E. et Kader A. A., 2006.** Quality changes and nutrient retention in fresh-cut versus whole fruits during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4284-4296.
- Gil M. I., Gorny J. R. et Kader A. A., 1998.** Responses of "Fuji" apple slices to ascorbic acid treatments and low-oxygen atmospheres. *Hortscience*, 33, 305-309.
- Gil-Izquierdo A., Gil M. I. et Ferreres F., 2002.** Effect of processing techniques at industrial scale on orange juice antioxidant and beneficial health compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5107-5114.
- Golding J. B., McGlasson W. B., Wyllie S. G. et Leach D. N., 2001.** Fate of apple peel phenolics during cool storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2283-2289.
- Gorny J. R., Cifuentes R. A., Hess-Pierce B. et Kader A. A., 2000.** Quality changes in fresh-cut pear slices as affected by cultivar, ripeness stage, fruit size, and storage regime. *Journal of Food Science*, 65, 541-544.
- Gorny J. R., Hess-Pierce B., Cifuentes R. A. et Kader A. A., 2002.** Quality changes in fresh-cut pear slices as affected by controlled atmospheres and chemical preservatives. *Postharvest Biology and Technology*, 24, 271-278.
- Gorny J. R., Hess-Pierce B. et Kader A. A., 1998.** Effects of fruit ripeness and storage temperature on the deterioration rate of fresh-cut peach and nectarine slices, 110-113 p.
- Goupy P., Amiot M. J., Richard-Forget F., Duprat F., Aubert S. et Nicolas J., 1995.** Enzymatic browning of model solutions and apple phenolic extracts by apple polyphenoloxidase. *Journal of Food Science*, 60, 497-501.
- Griguelmo-Miguel N. et Martin-Belloso O., 1999.** Comparison of dietary fibre from by-products of processing fruits and greens and from cereals. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 32, 503-508.
- Grotte M., Duprat F., Loonis D. et Pietri E., 2001.** Mechanical properties of the skin and the flesh of apples. *International Journal of Food Properties*, 4, 149-161.
- Guillon F., Barry J.-L. et Thibault J.-F., 1992.** Effect of autoclaving sugar-beet fibre on its physico-chemical properties and its in-vitro degradation by human faecal bacteria. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 69-79.
- Gunes G., Watkins C. B. et Hotchkiss J. H., 2001.** Physiological responses of fresh-cut apple slices under high CO₂ and low O₂ partial pressures. *Postharvest Biology and Technology*, 22, 197-204.
- Guyot S., Doco T., Souquet J.-M., Moutounet M. et Drilleau J.-F., 1997.** Characterisation of highly polymerized procyanidins in cider apple (*Malus sylvestris* var. *Kermerrien*) skin and pulp. *Phytochemistry*, 44, 351-357.
- Guyot S., Du Z. J., Drilleau J.-F. et Renard C. M. G. C., 2002a.** Polyphenols in dessert apples and their stability during cold storage. In *International Apple Symposium*: Taian (China).
- Guyot S., Le Bourvelle C., Marnet N. et Drilleau J.-F., 2002b.** Procyanidins are the most abundant polyphenols in dessert apples at maturity. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 35, 289-291.
- Guyot S., Marnet N. et Drilleau J.-F., 2001.** Thiolytic-HPLC characterisation of apple procyanidins covering a large range of polymerization states. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19, 14-20.
- Guyot S., Marnet N., Laraba D., Sanoner P. et 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 French cider apple variety (*malus domestica* var *Kermerrien*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1698-1705.

Guyot S., Marnet N., Sanoner P. et 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.

- H, I, J -

Halliwell B. et Gutteridge J. M. C., 1995. The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radical Biology and Medicine*, 18, 125-126.

Hamazu Y., Kume C., Yasui H. et Fujita T., 2007. Reddish coloration of Chinese quince (*Pseudocydonia sinensis*) procyanidins during heat treatment and effect on antioxidant and anti-influenza viral activities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1221-1226.

Hamazu Y., Yasui H., Inno T., Kume C. et Omanyuda M., 2005. Phenolic profile, antioxidant property, and anti-influenza viral activity of Chinese quince (*Cydonia oblonga* Mill.), and apple (*Malus domestica* Mill.) fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 928-934.

Harker F. K. et Hallet I. C., 1992. Physiological changes associated with development of mealiness of apple fruit during cool storage. *Hortscience*, 27, 1291-1294.

Harnanan S. W., Tejinder S. et Bains G. S., 2001. Effect of processing, preservation and storage on rheology of guava pulp. *Journal of Texture Studies*, 32, 271-284.

Heinonen I. M., Lehtonen P. J. et Hopia A. I., 1998. Antioxidant activity of berry and fruit wines and liquors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 25-31.

Hellier R., Esnault R. et Lance C., 2000. Formation des fruits et des graines. Dans *Physiologie végétale. 2-Développement*; Dunod, Ed.; pp 220-239.

Janovitz-Klapp A., 1989. Etudes sur le système polyphénoloxydasique isolé de la pomme. Thèse de doctorat, Université de Paris VII, 208 p.

Jimerez-Escrig A. et Sanchez-Muniz F. J., 2000. Dietary fibre from edible seaweeds: chemical structure, physicochemical properties and effects on cholesterol metabolism. *Nutrition Research*, 20, 585-598.

Jonhston J. W., Hewett E. W. et Hertog M. L. A. T. M., 2002. Postharvest softening of apple (*Malus domestica*) fruit: a review. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 30, 145-160.

- K -

Kähkönen M. P., Hopia A. I., Vuorela H. J., Rauha J.-P., Pihlaja K., Kujala T. S. et Heinonen M., 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3954-3962.

Kalamaki M. S., Harpster M. H., Palys J. M., Labavitch J. M., Reid D. S. et Brummell D. A., 2003. Simultaneous transgenic suppression of LePG and LeExp1 influences rheological properties of juice and concentrates from a processing tomato variety. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7456-7464.

Kang H. et Saltveit M. E., 2003. Antioxydant capacity of lettuce leaf tissue increase after wounding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 7536-7541.

Kim D. M., Smith N. L. et Lee C. Y., 1993. Quality of minimally processed apple slices from selected cultivars. *Journal of Food Science*, 58, 1115-1117.

Kim D.-O., Lee K. W., Lee H. J. et Lee C. Y., 2002. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3713-3717.

- Kimball L. B. et Kertesz Z. I., 1952.** Practical determination of size distribution of suspended particles in macerated tomato products. *Food Technology*, 6, 68-71.
- Klavons J. A. et Bennett R. D., 1986.** Determination of methanol using alcohol oxidase and its application to methyl ester content of pectins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34.
- Klopotek Y., Otto K. et Böhm V., 2005.** Processing strawberries to different products alters contents of vitamin C, total phenolics, total anthocyanins, and antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 5640-5646.
- Knee M., 1973.** Polysaccharide changes in cell walls of ripening apples. *Phytochemistry*, 12, 1543-1549.
- Knekt P., Isotupa S., Rissanen H., Heliovaara M., Jarvinen R., Hakkinen S., Aromaa A. et Reunanen A., 2000.** Quercetin intake and the incidence of cardiovascular disease. *European Journal of Clinical Nutrition*, 54, 415-417.
- Kondo S., Tsuda K., Muto N. et Ueda J.-e., 2002.** Antioxidative activity of apple skin or flesh extracts associated with fruit development on selected apple cultivars. *Scientia Horticulturae*, 96, 177-185.
- Kravtchenko T. P., Arnould I., Voragen A. G. J. et Pilnik W., 1992.** Improvement of the selective depolymerisation of pectic substances by chemical beta-elimination in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 19, 237-242.
- Kucznski A. et Varoquaux P., 1996.** A method for estimation of enzymatic browning and its suppression in apple slices. *International Agrophysics*, 10, 43-49.

- L -

- Labelle R. L., Shallenberger R. S., Way R. D., Mattick L. R. et Moyer J. C., 1960.** The relationship of apple maturity to applesauce quality. *Food Technology*, 14, 463-468.
- Lamikanra O. et Watson M. A., 2006.** Mild heat and calcium treatment effects on fresh-cut cantaloupe melon during storage. *Food Chemistry*, 102, 1383-1388.
- Lanciotti R., Belletti N., Patrignani F., Gianotti A., Gardini F. et Guerzoni M. E., 2003.** Application of hexanal, (E)-2-hexenal, and hexyl acetate to improve the safety of fresh-sliced apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2958-2963.
- Lanciotti R., Corbo M. R., Gardini F., Sinigaglia M. et Guerzoni M. E., 1999.** Effect of hexanal on the shelf-life of fresh apple slices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4769-4776.
- Lanza J. et Kramer A., 1967.** Objective measurement of graininess in apple sauce. *Proceedings of The American Society of Horticultural Science*, 90, 491-497.
- Launay B., Doublier J.-L. et Cuvelier G., 1986.** Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. Dans *Fonctional properties of macromolecules*; Mitchell J. R. et Ledward D. A., Eds.; Elsevier applied science: Londres; pp 1-77.
- Lawless H. T. et Heymann H., 1998.** Sensory evaluation of food. Principles and practices; Kluwer Academic & Plenum Publishers: New York.
- Le Bourvellec C., Guyot S. et Renard C. M. G. C., 2004.** Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material: Part I. Effect of some environmental parameters. *Biochimica and Biophysica Acta*, 1672, 192-202.
- Le Marchand L., Murphy S. P., Hankin J. H., Wilkens L. R. et Kolonel L. N., 2000.** Intake of flavonoids and lung cancer. *Journal of the National Cancer Institute (1988)*, 92, 154-160.
- Lee K. W., Kim Y. J., Kim D.-O., Lee H. J. et Lee C. Y., 2003.** Major phenolic in apple and their contribution to the total antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6516-6520.

- Leong Y. K. et Shui G., 2002.** An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. *Food Chemistry*, 76, 69-75.
- Leontowicz M., Gorinstein S., Bartnikowska E., Leontowicz H., Kulasek G. et Trakhtenberg S., 2001.** Sugar beet pulp and apple pomace dietary fibers improve lipid metabolism in rats fed cholesterol. *Food Chemistry*, 72, 73-78.
- Lister C. E., Lancaster J. E., Sutton K. H. et Walker J. R. L., 1994.** Developmental changes in the concentration and composition of flavanoids in skin of red and green apple cultivar. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64, 155-161.
- Lo C.-M., Grun I. U., Taylor T. A., Kramer H. et Fernando L. N., 2002.** Blanching effects on the chemical composition and the cellular distribution of pectins in carrots. *Journal of Food Science*, 67, 3321-3328.
- Lopez G., Ros G., Rincon F., Periago M. J., Martinez M. C. et Ortuno J., 1996.** Relationship between physical and hydration properties of soluble and insoluble fiber artichoke. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 2273-2278.
- Lu Y. et Foo Y. L., 1997.** Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace. *Food Chemistry*, 59, 187-194.
- Luo Y. et Barbosa-Canovas G. V., 1997.** Enzymatic browning and its inhibition in new apple cultivars slices using 4-hexylresorcinol in combination with ascorbic acid. *Food Science and Technology International*, 3, 195-201.

- M -

- Macheix J.-J., Fleuriet A. et Sarni-Manchado P., 2003.** Composés phénoliques dans la plante - Structure, biosynthèse, répartition et rôles. Dans *Les polyphénols en agroalimentaire*; Sarni-Manchado P. et Cheynier V., Eds.; Lavoisier: Paris; pp 1-28.
- Makris D. P. et Rossiter J. T., 2001.** Domestic processing of onion bulbs (*Allium cepa*) and Asparagus spears (*Asparagus officinalis*): effet on flavonol content and antioxidant status. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3216.
- Marlett J. A., 2000.** Changes in content and composition of dietary fiber in yellow onions and Red Delicious apples during commercial storage. *Journal of AOAC International*, 83, 992-996.
- Marlett J. A. et Vollendorf N. W., 1994.** Dietary fiber content and composition of different forms of fruits. *Food Chemistry*, 51, 39-44.
- Marquès L., 1994.** Contribution à l'étude de la polyphénoloxydase et du brunissement enzymatique de la pomme (*Pyrus Malus* L.): Relations structurales entre les différentes formes de l'enzyme. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 197 p.
- Marquès L., Fleuriet A. et Macheix J.-J., 2003.** Brunissement enzymatique - Importance des polyphénols, des polyphénoloxydases et des peroxydases. Dans *Les polyphénols en agroalimentaire*; Sarni-Manchado P. et Cheynier V., Eds.; Lavoisier: Paris; pp 135-172.
- Massiot P., Baron A. et Drilleau J. F., 1996.** Effect of storage of apple on the enzymatic hydrolysis of cell wall polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 29, 301-307.
- Massiot P., Baron A. et Drilleau J.-F., 1994.** Characterisation and enzymatic hydrolysis of cell-wall polysaccharides from different tissue zones of apple. *Carbohydrate Polymers*, 25, 145-154.
- Massiot P., Guiller I., Baron A. et Drilleau J. F., 1992.** Cell wall polysaccharides modifications during heat treatment and enzymatic degradation of carrot tissues. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 25, 559-563.
- Massiot P. et Renard C. M. G. C., 1997.** Composition, physico-chemical properties and enzymatic degradation of fibres prepared from different tissues of apple. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 30, 800-806.

- Mayr U., Treutter D., Santos Buelga C., Bauer H. et Feucht W., 1995. Developmental changes in the phenol concentrations of "Golden Delicious" apple fruits and leaves. *Phytochemistry*, 38, 1151-1155.
- McDougall G. J., Morrison I. M., Stewart D. et Hillman J. R., 1996. Plant cell walls as dietary fibre: range, structure, processing and function. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 70, 133-150.
- McGhie T. K., Hunt M. et Barnett L. E., 2005. Cultivar and growing region determine the antioxidant polyphenolic concentration and composition of apples grown in New Zealand. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 3065-3070.
- McHugh T. H. et Senesi E., 2000. Apple wraps: a novel method to improve the quality and extend the shelf-life of fresh-cut apples. *Journal of Food Science*, 65, 480-485.
- McLellan M. R., Kime R. W. et Lind L. R., 1984. Relationships of objective measurements to sensory components of canned applesauce and apple slices. *Journal of Food Science*, 49.
- McLellan M. R. et Noguera J. N., 1986. Effect of fruit firmness and processing parameters on applesauce processing data from R.I. Greening and Rome cultivars. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 19, 172-175.
- McRae K. B., Lidster P. D., DeMarco A. C. et Dick A. J., 1990. Comparison of the polyphenol profiles of apple fruit cultivars by correspondence analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 50, 329-342.
- Mee K. A. et Gee D., L., 1997. Apple fiber and gum arabic lower total and low-density lipoprotein cholesterol levels in men with mild hypercholesterolemia. *Journal of the American Dietetic Association*, 97, 422-424.
- Mehinagic E., 2004. Recherche de descripteurs objectifs de la qualité sensorielle des pommes (malus domestica). Thèse de doctorat, Université de Nantes Faculté des Sciences et Techniques, 301 p.
- Micard V., 1996. Optimisation de la dégradation enzymatique des pulpes de betterave. Séparation et caractérisation des produits. Thèse de doctorat, Université de Paris VII, Paris XI, ENSIA, p.
- Ministère Français de l'Agriculture et de la Pêche, 2001. Maîtrise des opérations de traitement. Dans *Végétaux crus prêts à l'emploi*; Journaux Officiels: Paris; pp 21-49.
- Mohr W. P., 1989. Influence of cultivar, fruit maturity and fruit anatomy on apple sauce particle size and texture. *International Journal of Food Science and Technology*, 24, 403-413.
- Monsalve-Gonzales A., Barbosa-Canovas G. V., Cavalieri R. P., Mc Evily A. J. et Iyengar R., 1993. Control of browning during storage of apple slices preserved by combined methods. 4-hexylresorcinol as anti-browning agent. *Journal of Food Science*, 58, 797-800,826.
- Monsalve-Gonzales A., Barbosa-Canovas G. V., McEvily A. J. et Iyengar R., 1995. Inhibition of enzymatic browning in apple products by 4-hexylresorcinol. *Food Technology*, 110-118.
- Montigaud J.-C., 2002. Filière fruits: approche technico-économique. Dans *Technologies de transformation des fruits*; Albagnac G., Varoquaux P. et Montigaud J.-C., Eds.; Lavoisier: Paris; pp 1-40.
- Moras P. et Chapon J.-F., 1984. Entreposage et conservation des fruits et légumes frais. Dans *Guide pratique de l'utilisation du froid*; CTIFL (Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes); pp 244.
- Moroney M. A., Alcaraz M. J., Forder R. A., Carey F. et Hoult J. R. S., 1988. Selectivity of neutrophil 5-lipoxygenase and cyclo-oxygenase inhibition by anti-inflammatory flavonoid glycoside and related aglycone flavonol. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 40, 787-792.
- Multon J. L. et Davenas J., 1985. Qu'est ce que la qualité d'un produit alimentaire et quels en sont les opérateurs? Dans *La qualité des produits alimentaires, politique, incitations, gestion et contrôle*; Lavoisier: Paris; pp 1-26.

- N -

- Nagengast F. M., Van den Ban G., Ploemen J. P., Leenen R., Zock P. L., Katan M. B., Hectors M. P. C., De Hann A. F. J. et Van Tongeren J. H. M., 1993.** The effect of natural high-fibre diet on fecal and bile acids, faecal pH and whole-gut transit time in man: a controlled study. *European Journal of Clinical Nutrition*, 47, 631-639.
- Napolitano A., Annunziata C., Graziani G. et Ferracane R., 2004.** Influence of variety and storage on the polyphenol composition of apple flesh. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6526-6531.
- Ng A. et Waldron K. W., 1997.** Effect of cooking and pre-cooking on cell-wall chemistry in relation to firmness of carrot tissues. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 73, 503-512.
- Nguyen-The C. et Carlin F., 1994.** The microbiology of minimally processed fresh fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34, 371-401.
- Nicolas J., 1994.** Enzymatic browning reactions in apple and apple products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34, 109-157.
- Nicoli M. C., Anese M. et Parpinel M., 1999.** Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 94-100.
- Nicoli M. C., Anese M. et Severini C., 1994.** Combined effects in preventing enzymatic browning reactions in minimally processed fruit. *Journal of Food Quality*, 17, 221-229.
- Nindo C. I., Tang J., Powers J. R. et Takhar P. S., 2007.** Rheological properties of blueberry puree for processing applications. *LWT Food Science and Technology*, 40, 292-299.
- Nogueira J. N., McLellan M. R. et Anantheswaran R. C., 1985.** Effect of fruit firmness and processing parameters on the particle size distribution in applesauce of two cultivars. *Journal of Food Science*, 50, 744-746.
- Nyman M., Palsson K.-E. et Asp N.-G., 1987.** Effects of processing on dietary fibre in vegetables. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 20, 29-36.

- O, P -

- Oszmianski J., Wolniak M., Wojdylo A. et Wawer I., 2008.** Influence of apple puree preparation and storage on polyphenol contents and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 107, 1473-1484.
- Oszmianski J. O. et Lee C. Y., 1990.** Enzymatic oxidative reaction of catechin and chlorogenic acid in a model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1202-1204.
- Ozdemir I. S., Varoquaux P.-J., Tournemelle F. et Yildiz F., 2004.** Effect of noble gases, nitrous oxide and nitrogen on the anaerobic metabolism and quality attributes of mushroom (*Agaricus bisporus* L.) and sliced apple (*Malus silvestris* Mil.). *Sciences des Aliments*, 24, 233-245.
- Parr A. J. et Bolwell P. G., 2000.** Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 985-1012.
- Pech J.-C., Bouzayen M. et Latché A., 2002.** Maturation des fruits. Dans *Technologies de transformation des fruits*; Albagnac G., Varoquaux P. et Montigaud J.-C., Eds.; Lavoisier: Paris; pp 79-102.
- Pelegrine D. H., Silva F. C. et Gasparetto C. A., 2002a.** Rheological behavior of pineapple and mango pulps. *LWT Food Science and Technology*, 35, 645-648.
- Pelegrine D. H., Silva F. C. et Gasparetto C. A., 2002b.** Rheological behavior of pineapple and mango pulps. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 35, 645-648.
- Percy A. E., Melton L. D. et Jameson P. E., 1997.** Xyloglucan and hemicelluloses in the cell wall during apple fruit development and ripening. *Plant Science*, 125, 31-39.

- Perez-Illzarbe J., Hernandez M. T., Estrella I. et Vendrell M., 1997.** Cold Storage of apples (cv Granny Smith) and changes on phenolic compounds. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 204, 52-55.
- Perez-Illzarbe J., Hernandez T. et Estrella I., 1991.** Phenolic compounds in apples: varietal differences. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 192, 551-554.
- Pineau N., 2006.** La performance en analyse sensorielle: une approche base de données. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 190 p.
- Piretti M. V., Gallerani G. et Pratella G. C., 1994.** Polyphenol fate and superficial scald in apple. *Postharvest Biology and Technology*, 4, 213-224.
- Pizzocaro F., Torreggiani D. et Gilardi G., 1993.** Inhibition of apple polyphenoloxidase (PPO) by ascorbic acid, citric acid, and sodium chloride. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17, 21-30.
- PNNS, 2008.** Site internet du Programme National Nutrition Santé. <http://www.mangerbouger.fr/pnns>
- Podsdek A., Wilska-Jeszka A., Anders B. et Markowski J., 2000.** Compositional characterisation of some apple varieties. *European Food Research and Technology*, 120, 268-272.
- Portela S. I. et Cantwell M. I., 2001.** Cutting blade sharpness affects appearance and other quality attributes of fresh-cut Cantaloupe melon. *Journal of Food Science*, 66, 1265-1270.
- Price K. R., Bacon J. R. et Rhodes M. J. C., 1997.** Effect of storage and domestic processing on the content and composition of flavonol glucosides in onion (*Allium cepa*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 938-942.
- Price K. R., Colquhoun I. J., Barnes K. A. et Rhodes M. J. C., 1998.** Composition and content of flavonol glycosides in green beans and their fate during processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4898-4903.
- Price K. R., Prosser T., Richetin A. M. F. et Rhodes M. J. C., 1999.** A comparison of the flavonol content and composition in dessert, cooking and cider-making apples; distribution within the fruit and effect of juicing. *Food Chemistry*, 66, 489-494.
- Prior R. L., Hoang H., Gu L., Wu X., Bacchiocca M., Howard L., Hampsch-Woodill M., Huang D., Ou B. et Jacob R., 2003.** Assays for hydrophilic and lipophilic antioxidant capacity (oxygen radical absorbance capacity (ORAC_{FL})) of plasma and other biological and food samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3273-3279.
- Prior R. L., Wu X. et Schaich K., 2005.** Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4290-4302.

- Q, R -

- Qiu C. G. et Rao M. A., 1988.** Role of pulp content and particle size in yield stress of apple sauce. *Journal of Food Science*, 53.
- Quemener B., Thibault J.-F. et Coussement P., 1994.** Determination of Inulin and Oligofructose in Food Products, and Integration in the AOAC Method for Measurement of Total Dietary Fibre. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 27, 125-132.
- Ralet M.-C., 1992.** Traitement des parois végétales par cuisson-extrusion. Structure des polysaccharides solubilisés et conséquences sur les propriétés physico-chimiques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 112 p.
- Rao M. A., Cooley H. J., Nogueira J. N. et Mc Lellan M. R., 1986.** Rheology of apple sauce: effect of apple cultivar, firmness, and processing parameters. *Journal of food science*, 51, 176-179.
- Renard C. M. G. C., 1989.** Etude des polysaccharides pariétaux de la pomme. Extraction et caractérisation par des méthodes chimiques et enzymatiques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 155 p.

- Renard C. M. G. C., 2005a.** Effects of conventional boiling on the polyphenols and cell walls of pears. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 310-318.
- Renard C. M. G. C., 2005b.** Variability in cell wall preparations: quantification and comparison of common methods. *Carbohydrate Polymers*, 60, 515-522.
- Renard C. M. G. C., Baron A., Guyot S. et 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., Crepeau M.-J. et Thibault J.-F., 1995.** Structure of the repeating units in the rhamnogalacturonic backbone of apple, beet and citrus pectins. *Carbohydrate Research*, 275, 155-165.
- Renard C. M. G. C. et Thibault J. F., 1991.** Composition and physico-chemical properties of apple fibres from fresh fruit and industrial by-products. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 24, 523-527.
- Renard C. M. G. C. et Thibault J.-F., 1993.** Structure and properties of apple and sugar-beet pectins extracted by chelating agents. *Carbohydrate Research*, 244, 99-114.
- Rice-Evans C. A., Miller N. J., Bolwell P. G., Bramley P. M. et Pridham J. B., 1995.** The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Radical Research*, 22, 375-383.
- Robards K., Prenzler P. D., Tucker G., Swatsitang P. et Glover W., 1999.** Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66, 401-436.
- Robertson J. A., De Monredon F. D., Dysseler P., Guillon F., Amado R. et Thibault J.-F., 2000.** Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: a European collaborative study. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 33, 72-79.
- Rocculi P., Romani S. et Dalla Rosa M., 2004.** Evaluation of physico-chemical parameters of minimally processed apples packed in non-conventional modified atmosphere. *Food Research International*, 37, 329-335.
- Rocha A. M. C. N., Brochado C. M. et Morais A. M. M. B., 1998.** Influence of chemical treatment on quality of cut-apple (cv. Jonagored). *Journal of Food Quality*, 21, 13-28.
- Rocha A. M. C. N. et Morais A. M. M. B., 2001.** Polyphenoloxidase activity and total phenolic content as related to browning of minimally processed "Jonagored" apple. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 120-126.
- Rocha A. M. C. N. et Morais A. M. M. B., 2003.** Shelf life of minimally processed apple (cv. Jonagored) determined by colour changes. *Food Control*, 14, 13-20.
- Rocha A. M. C. N. et Morais A. M. M. B., 2005.** Polyphenoloxidase activity of minimally processed "Jonagored" apples (*Malus Domestica*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 29, 8-19.
- Rojas-Grau M. A., Grasa-Guillem R. et Martin-Belloso O., 2007.** Quality changes in fresh-cut Fuji apple as affected by ripeness stage, antibrowning agents, and storage atmosphere. *Journal of Food Science*, 72, S036-S043.

- S -

- Saeman J. F., Moore W. E., Mitchell R. L. et Millet M. A., 1954.** Techniques for the determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. *Tappi Journal*, 37, 336-343.
- Saftner R. A., Abbott J. A., Bhagwat A. A. et Vinyard B. T., 2005.** Quality measurements of intact and fresh-cut slices of Fuji, Granny Smith, Pink Lady, and Gold Rush apples. *Journal of Food Science*, 70, 317-324.
- Sajjaanantakul T., J.P. v. B. et Downing D. L., 1989.** Effect of methyl ester content on heat degradation of chelator-soluble carrot pectin. *Journal of Food Science*, 54, 1272-1277.

- Saltveit M. E., 1996.** Physical and physiological changes in minimally processed fruit and vegetables. Dans *Phytochemistry of fruit and vegetables*; Tomas-Barberan F. A., Ed.; Oxford University Press; pp 205-220.
- Sanchez M. C., Valencia C., Gallegos C., Ciruelos A. et Latorre A., 2002.** Influence of processing on the rheological properties of tomato paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 990-997.
- Sanoner P., 2001.** Les polyphénols de la pomme à cidre: diversité variétale et oxydation. Thèse de doctorat, Université de Caen, 316 p.
- Sanoner P., Guyot S., Marnet N., Molle D. et Drilleau J.-F., 1999.** Polyphenol profiles of French cider apple varieties (*malus domestica* sp.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4847-4853.
- Sapers G. M., Miller R. L., Jantschke M. et Mattrazzo A. M., 2000.** Factors limiting the efficacy of hydrogen peroxide washes for decontamination of apples containing *Escherichia Coli*. *Journal of Food Science*, 65, 529-532.
- Sapers G. M., Miller R. L. et Mattrazzo A. M., 1999.** Effectiveness of sanitizing agents in inactivating *Escherichia Coli* in Golden Delicious apples. *Journal of Food Science*, 64, 734-737.
- Schijvens E., Van Vliet T. et Van Dijk C., 1998.** Effect of processing conditions on the composition and rheological properties of applesauce. *Journal of Texture Studies*, 29, 123-143.
- Schols H. A., Bakx E. J., Schipper D. et Voragen A. G. J., 1995.** A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin. *Carbohydrate Research*, 279, 265-279.
- Schweizer T. F. et Würsh P., 1979.** Analysis of dietary fiber. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 30, 613-619.
- Schweizer T. F. et Würsh P., 1991.** The physiological and nutritional importance of dietary fibre. *Experientia*, 47.
- Serafini M., Maiani G. et Ferro-Luzzi A., 1998.** Alcohol-free red wine enhances plasma antioxidant capacity in humans. *The Journal of Nutrition*, 128, 1003-1007.
- Seymour I. J., Burfoot D., Smith R. L., Cox L. A. et A. L., 2002.** Ultrasound decontamination of minimally processed fruits and vegetables. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 547-557.
- Sharma S., Stutzman J. D., Kelloff G. J. et Steele V. E., 1994.** Screening of Potential Chemopreventive Agents Using Biochemical Markers of Carcinogenesis¹. *Cancer Research*, 54, 5848-5855.
- Siddiqui S., Brackmann A., Streif J. et Bangerth F., 1996.** Controlled atmosphere storage of apples: cell wall composition and fruit softening. *Journal of Horticultural Science*, 71, 613-620.
- Sila D. N., Smout C., Elliot F., Loey A. V. et Hendrickx M., 2006.** Non-enzymatic depolymerization of carrot pectin: toward a better understanding of carrot texture during thermal processing. *Journal of Food Science*, 71, E1-E9.
- Sila D. N., Smout C., Vu S. T., Loey A. et Hendrickx M., 2005.** Influence of pretreatment conditions on the texture and cell wall components of carrots during thermal processing. *Journal of Food Science*, 70, E85-E91.
- SNP, 2008.** Site internet de la section nationale pomme. <http://lapomme.org/>
- Soliva-Fortuny R. C., Elez-Martinez P. et Martin-Belloso O., 2004.** Microbiological and biochemical stability of fresh-cut apples preserved by modified atmosphere packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 5, 215-224.
- Soliva-Fortuny R. C., Grigelmo-Miguel N., Odriozola-Serrano I., Gorinstein S. et Martin-Belloso O., 2001.** Browning evaluation of ready-to-eat apples as affected by modified atmosphere packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3685-3690.

- Soliva-Fortuny R. C., Lluch M. A., Quiles A., Grigelmo-Miguel N. et Martin-Belloso O., 2003.** Evaluation of textural properties and microstructure during storage of minimally processed apples. *Journal of Food Science*, 68, 312-317.
- Soliva-Fortuny R. C. et Martin-Belloso O., 2003.** New Advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 14, 341-353.
- Soliva-Fortuny R. C., Oms-Oliu G. et Martin-Belloso O., 2002.** Effects of ripeness stages on the storage atmosphere, colour, and textural properties of minimally processed apple slices. *Journal of Food Science*, 67, 1958-1963.
- Son S. M., Moon K. D. et Lee C. Y., 2001.** Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. *Food Chemistry*, 73, 23-30.
- Song J., Leepipattanawit R., Deng W. et Beaudry R. M., 1996.** Hexanal vapor is a natural, metabolizable fungicide : Inhibition of fungal activity and enhancement of aroma biosynthesis in apple slices. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 121, 937-942.
- Southgate D. A. T., 1969.** Determination of carbohydrates in food. II. Unavailable carbohydrates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 20, 331-335.
- Spanos G. A., Wrolstad R. E. et Heatherbell D. A., 1990.** Influence of processing and storage on the phenolic composition of apple juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1572-1579.
- Steffe J. F., 1992.** Rheological methods in food process engineering. Second edition; Freeman press.
- Stevens B. J. H. et Selvendran R. R., 1984.** Structural features of cell-wall polymers of the apple. *Carbohydrate Research*, 135, 155-166.

- T, U -

- Tarea S., 2005.** Etude de la texture de suspensions de particules molles concentrées. Relation entre la structure, la rhéologie et la perception sensorielle. Thèse de doctorat, Université de Ecole Nationale des Industries Agricoles et Alimentaires de Massy, 312 p.
- Tarea S., Cuvelier G. et Sieffermann J. M., 2007.** Sensory evaluation of the exture of 49 commercial apple and pear purees. *Journal of Food Quality*, in press.
- Thebaudin J. Y., Lefebvre A. C., Harrington M. E. et Bourgeois C. M., 1997.** Dietary fibres: nutritional and technological interest. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 41-48.
- Thibault J.-F., 1979.** Automatisation du dosage des substances pectiques par la méthode au méta-hydroxydiphényl. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 12, 247-251.
- Thomas M., 2001.** Les polysaccharides des parois du cognassier du Japon (*Chaenomeles japonica*). Thèse de doctorat, Université de Nantes, 86 p.
- Thomas M., Crépeau M. J., Rumpunen K. et Thibault J.-F., 2000.** Dietary fibre and cell-wall polysaccharides in the fruits of Japanese quince (*chaenomeles japonica*). *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 33, 124-131.
- Tournier C., Martin C., Guichard E., Issanchou S. et Sulmont-Rossé C., 2007.** Contribution to the understanding of consumers' creaminess concept : a sensory and a verbal approach. *International Dairy Journal*, 17, 555-564.
- Trowell H. C., 1972.** Ischemic heart disease and dietary fibre. *American Journal of Clinical Nutrition*, 25, 926-932.
- Trowell H. C., 1974.** Definition of dietary fiber. *Lancet*, I, 503.
- Trowell H. C., Southgate D. A. T., Wolever T. M. S., Leeds A. R., Gassull M. A. et Jenkins D. J. A., 1976.** Dietary fiber redefined. *Lancet*, I, 967.
- Tsao R., Yang R., Xie S., Sockovie E. et Khanizadeh S., 2005.** Which polyphenolic compounds contribute to the total antioxidant activities of apple. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 4989-4995.

- Tsao R., Yang R., Young J. C. et Zhu H., 2003.** Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance chromatography (HPLC). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 6347-6353.
- Tsen J.-H. et King V. A.-E., 2002.** Density of banana puree as a function of soluble solids concentration and temperature. *Journal of Food Engineering*, 55, 305-308.
- UREN, 2008.** Site internet de l'Unité de Recherche en Epidémiologie Nutritionnelle. Espace SUVIMAX. <http://istna.uren.smbh.univ-paris13.fr/sites/suvimax/>
- Usiak A. M. G., Bourne M. C. et Rao M. A., 1995.** Blanch temperature/time effects on rheological properties of applesauce. *Journal of Food Science*, 60, 1289-1291.

- V -

- Valencia C., Sanchez M. C., Ciruelos A., Latorre A., Franco J. M. et Gallegos C., 2002.** Linear viscoelasticity of tomato sauce products: influence of previous tomato paste processing. *European Food Research and Technology*, 214, 394-399.
- Valencia C., Sanchez M. C., Ciruelos A., Latorre A., Madielo J. M. et Gallegos C., 2003.** Non-linear viscoelasticity modeling of tomato paste products. *Food Research International*, 36, 911-919.
- Vallejo F., Tomás-Barberán F. et García-Viguera C., 2003.** Phenolic compound contents in edible parts of broccoli inflorescences after domestic cooking. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 1511-1516.
- Van Buren J., de Vos L. et Pilnik W., 1976.** Polyphenols in Golden Delicious apple juice in relation to method of preparation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24.
- Van der Sluis A. A., Dekker M., De Jager A. et Jongen W. M. F., 2001.** Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple: effect of cultivar, harvest year and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3606-3613.
- Van der Sluis A. A., Dekker M., Skrede G. et Fongen W. M. F., 2002.** Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 1. Effect of existing production methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 7211-7219.
- Varoquaux P., 2002a.** Fruits frais prêts à l'emploi dits de 4ème gamme. Dans *Technologies de transformation des fruits*; Albagnac G., Varoquaux P. et Montigaud J.-C., Eds.; Lavoisier: Paris; pp 119-156.
- Varoquaux P., 2002b.** Les films à perméabilité aux gaz ajustable : application aux fruits et légumes. Dans *Technologies de transformation des fruits*; Albagnac G., Varoquaux P. et Montigaud J.-C., Eds.; Lavoisier, Tec & Doc: Paris; pp 89-108.
- Varoquaux P. et Mazollier J., 2002.** Overview of the European fresh-cut produce industry. Dans *Fresh-cut Fruits and Vegetables : Science, Technology, and Market*; Lamikanra O., Ed.; CRC Press: Boca Raton; pp 21-43.
- Varoquaux P. et Wiley R. C., 1994.** Biological and biochemical changes in minimally processed refrigerated fruits and vegetables. Dans *Minimally processed refrigerated fruits and vegetables*; Wiley R. C., Ed.; Chapman and Hall: New York; pp 226-268.
- Vikse R., Mjelva B. B. et Klungsoyr L., 1992.** Reversible binding of the cooked food mutagen Mel2X 3,8-dimethyl-3H-imidazo (4,5-f) quinoxaline-2-amine to lignin enriched preparations from wheat bran. *Food and Chemical Toxicology*, 30, 239-246.
- Vincken J.-P., Schols H. A., Oomen R. J. F. J., McCann M. C., Ulvskov P., Voragen A. G. J. et Visser R. G. F., 2003.** If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture. *Plant Physiology*, 132, 1781-1789.

- Viniflor, 2008.** Site internet de l'office national interprofessionnel des fruits, des légumes, des vins et de l'horticulture. Filière fruit et légumes transformés. http://www.oniflor.fr/filiere/legumes_transformes.asp
- Voragen A. G. J., Schols H. A. et Pilnik W., 1986.** Structural features of the hemicellulosic polymers of apples. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 183, 105-110.
- Voragen A. G. J., Thibault J.-F., Axelos M. A. V., Renard C. M. G. C. et Pilnik W., 1995.** Pectins. Dans *Food polysaccharides and their applications*; Stephen A. M., Ed.: New-York; pp 287-339.
- Vrhovsek U., Rigo A., Tonon D. et Mattivi F., 2004.** Quantitation of polyphenols in different apple varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6532-6538.

- W, X, Y, Z -

- Waldron K. W., Smith A. C., Parr A. J., Ng A. et Parker M. L., 1997.** New approaches to understanding and controlling cell separation in relation to fruit and vegetable texture. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 213-221.
- Wang H., Cao G. et Prior R. L., 1996.** Total antioxydant capacity of fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 701-705.
- Wechsler D. E., Strasser G. R. et Amado R., 1996.** Structural features of pectic substances during growth and ripening of apples. Dans *Pectins and Pectinases*; Visser J. et Voragen A. G. J., Eds.; pp 651-656.
- Whistler, 1973.** Solubility of polysaccharides and their behavior in solution. *Advances in Chemistry Series*, 117, 242-254.
- Wiley R. C. et Binkley C. R., 1989.** Applesauce and other canned apple products. Dans *Processed apple products*; Downing D. L., Ed.; pp 215-238.
- Wu Q., Szakács-Dobozi M., Hemmat M. et Hrazdina C., 1993.** Endopolygalacturonase in apples (*Malus domestica*) and its expression during fruit ripening. *Plant Physiology*, 102, 219-225.
- Wu X., Gu L., Holden J., Haytowitz D. B., Gebhardt S. E., Beecher G. et Prior R. L., 2004.** Development of a database for total antioxydant capacity in foods: a preliminary study. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 407-422.
- Xing N., Chen Y., Mitchell S. H. et Young C. Y. F., 2001.** Quercetin inhibits the expression and function of the androgen receptor LNCaP prostate cancer cells. *Carcinogenesis*, 22, 409-414.
- Zava D. T. et Duwe G., 1997.** Estrogenic and antiproliferative properties of genistein and other flavonoids in human breast cancer cells in vitro. *Nutrition and Cancer*, 27, 31-40.

Annexes

Cette courte partie regroupe les rapports d'évaluation de ce travail, rédigés par Monsieur Gérard Cuvelier et Madame Marie-Christine Ralet, ainsi que la présentation réalisée pour la soutenance.

La lecture de ces documents permet de garder en mémoire les perspectives de ce travail ainsi que les principaux résultats obtenus.

■

Gérard CUVELIER

Professeur

Département Sciences et Procédés
des Aliments et Bioproduits

UMR 1211 SCALE (ENSIA-CNAM-INRA)

tel : 01 69 93 51 03

fax : 01 69 93 50 05

email : gerard.cuvelier@agroparistech.fr

Rapport concernant le mémoire de thèse de doctorat
de madame **Muriel COLIN-HENRION**

Ecole doctorale d'Angers

Spécialité Sciences Agronomiques

intitulé

**"De la pomme à la pomme transformée : impact du procédé sur
deux composés d'intérêt nutritionnel"**

Madame Muriel COLIN-HENRION présente son travail de recherche qui a porté sur l'impact des différentes étapes de deux procédés de transformation de la pomme sur la qualité du produit obtenu ; l'un traditionnel et présenté a priori comme « dur », la fabrication de la compote, l'autre, la préparation de produits tranchés dits de 4^{ème} gamme présenté comme un procédé de transformation « doux ». Le travail a porté sur le suivi du devenir de deux types de composés d'intérêt nutritionnel majeurs de la pomme, les composés phénoliques et les fibres, mais également sur les caractéristiques physiques et sensorielles des produits. Le titre du mémoire ne reflète d'ailleurs que partiellement ce contenu.

Ce travail a été réalisé à Angers dans le cadre d'un partenariat entre le Groupe de Recherche en Agroalimentaire sur les Produits et les Procédés (GRAPPE) de l'ESA et le laboratoire Substances d'Origines Naturelles et Analogues Structuraux (SONAS) de l'Université. Il a bénéficié de l'appui scientifique de Catherine Renard, directrice de recherche à l'INRA d'Avignon. Il a également bénéficié d'un partenariat industriel et d'un soutien régional. Il a permis, pour les équipes d'Angers, le démarrage d'un axe de recherche sur la pomme transformée.

L'auteur a présenté son travail en trois grandes parties : une synthèse bibliographique des travaux antérieurs, une partie de transition qui, présente la démarche expérimentale retenue et les grands principes des méthodes utilisées, puis la présentation des résultats en même temps que la discussion de ceux-ci. Cette présentation des résultats est elle-même organisée en deux grandes parties : la première traite de la caractérisation physique et sensorielle des produits transformés, la deuxième du suivi des composés d'intérêt nutritionnels en distinguant d'une part les fibres et d'autre part les composés phénoliques et la capacité antioxydante. A chaque fois les résultats traitent successivement des compotes puis des produits tranchés de 4^{ème} gamme. Les principaux résultats sont repris dans une conclusion générale. L'ensemble est bien articulé.

La partie **bibliographique** est très documentée et fait un point détaillé du sujet

Ce point sur l'état des connaissances introduit bien au sujet lui-même en couvrant l'ensemble des aspects nécessaires, à la fois au plan des données de composition et de structure de la pomme et des constituants qui seront ensuite étudiés (fibres et composés phénoliques), qu'au plan de l'intérêt de ceux-ci et des propriétés attendues. Il aborde également de façon souvent détaillée les méthodes de caractérisation de ces composés ou propriétés. Il traite enfin des modes de transformation industrielle, compote et produit tranchés de 4^{ème} gamme.

Une remarque toutefois concernant les aspects nutritionnels liés aux composés phénoliques. Etant donné le positionnement du travail sur ce plan, il est un peu surprenant que la bibliographie n'aborde pas du tout la question qui fait débat à l'heure actuelle autour du rôle et du mode d'action réel des composés phénoliques sur

la santé de l'homme, en particulier du fait qu'il semble qu'une très faible quantité de ces composés passent la barrière intestinale. Cela aurait mérité une discussion, même brève, tout en n'enlevant rien ni à l'intérêt du sujet ni à la façon dont le travail a été abordé.

La présentation de la **démarche** du travail de thèse part du constat fait des risques de dégradation des deux types de composés, fibres et composés phénoliques, au cours des deux procédés de transformation retenus. Elle annonce bien la logique de la construction du travail expérimental présenté ensuite. Le fait de reporter la présentation du détail des méthodes expérimentales au fil des parties concernées s'avère être un bon choix, facilitant la lecture.

Il a été délibérément choisi de travailler sur des produits transformés industriellement. Ce choix, outre le fait de fournir l'accès aux outils de préparation des produits, présente le clair avantage de permettre de conduire un travail sur des produits réels, avec la volonté d'identifier les étapes clés de la transformation dans un objectif d'évaluer ainsi le procédé de transformation industriel et d'en proposer éventuellement des évolutions. Dans le cas des produits tranchés de 4^{ème} gamme, il s'agit même d'une évaluation de faisabilité de ce mode de transformation.

En contrepartie, cette approche va conduire parfois à une difficulté d'interprétation des résultats observés faute de maîtriser l'ensemble des paramètres de la variabilité expérimentale. Ceci conduit assez souvent à n'émettre que des hypothèses sur les mécanismes, une analyse multifactorielle des effets observés restant le plus souvent difficile à mener. Une des causes majeures de la difficulté d'un tel travail réside évidemment aussi dans la nature même du « substrat » biologique étudié : l'effet variété, la variabilité des lots, l'effet de la maturité, ..., cette variabilité de la matière première ayant été gérée ici au mieux dans le contexte industriel. Ce type d'approche sur produit « réel », quoique difficile, paraît nécessaire, en particulier sur des produits de cette nature.

La **première partie des résultats** concerne la caractérisation physique et sensorielle des produits fabriqués. Elle permet à la fois de les décrire et pour les compotes de les situer dans l'espace des produits industriels équivalents. Cette partie reste logiquement très descriptive. La plupart des résultats observés ont une origine multifactorielle qui rend très difficile une explication de leur origine. Dans certains cas, il aurait été intéressant d'avoir des éléments d'analyse complémentaires, comme par exemple une quantification du taux de pulpe des compotes (par centrifugation douce) qui joue un effet de premier ordre sur la rhéologie du produit et qui aurait peut-être pu par la suite être mise en relation avec l'étude détaillée des fibres, de même qu'une mesure de la viscosité de la phase continue. D'une manière générale assez peu de rapprochements des résultats obtenus dans cette partie seront faits avec les données de la deuxième partie. Pour ce qui est des produits tranchés de 4^{ème} gamme, les résultats montrent une vraie difficulté à obtenir des produits acceptables au plan sensoriel dans les conditions étudiées et une seule des trois variétés, la Braeburn, sera retenue pour la deuxième partie de l'étude. Certes le choix de la Braeburn s'impose aisément, mais peu d'hypothèses sont avancées sur les causes des fortes différences observées entre les variétés. L'auteur souligne lui-même qu'il aurait été intéressant de suivre l'évolution de l'atmosphère gazeuse (respiration, fermentation) au cours de la conservation en emballage, pour tenter de comprendre les évolutions observées et les mécanismes mis en cause. La contamination, subie, par les levures vient aussi considérablement perturber les conditions de conservation. Il reste qu'un objectif serait de comprendre les causes des évolutions pour pouvoir prédire la sensibilité de telle ou telle variété à la dégradation, les conditions d'environnement activant ou retardant celle-ci. Une étude des tissus serait pour cela sans doute nécessaire.

La **deuxième partie** présente les résultats concernant d'une part les composés phénoliques et la capacité antioxydante associée et d'autre part les fibres, d'abord sur la compote en étudiant l'effet des étapes successives du procédé, ensuite pour les produits de 4^{ème} gamme en étudiant l'effet du temps de conservation sous trois atmosphères différentes. Cette deuxième partie est menée de façon approfondie puisqu'elle conduit à analyser non seulement les teneurs globales en fibres solubles et insolubles ainsi qu'en composés phénoliques totaux, mais aussi la composition en oses des deux fractions de fibres et la composition phénolique des extraits étudiés (15 composés sont identifiés et quantifiés). Le pouvoir de gonflement et de rétention d'eau des fibres est également déterminé ainsi que la capacité antioxydante globale des extraits.

Les résultats les plus probants sont obtenus pour la compote, ils conduisent à identifier clairement l'intérêt de l'étape de cuisson conduite sur les fruits broyés entiers : elle entraîne tout d'abord une extraction et donc une augmentation de la teneur en composés phénoliques dosés qui vont ensuite rester dans la compote après tamisage. Certaines hypothèses faites pour expliquer les teneurs en composés phénoliques extraits auraient été plus solides si un bilan global des composés phénoliques avait été réalisé sur l'ensemble de la matière première et sur les parties séparées au raffinage. Une légère dégradation de ces composés est ensuite observée sous l'effet du stockage à température relativement élevée (85°C). Une étude de la cinétique de cette étape de dégradation en fonction des conditions de température aurait été intéressante. L'hypothèse d'un renforcement de la capacité antioxydante par l'apparition des composés de la réaction de Maillard sous l'effet

du traitement thermique est également avancée. L'étape de cuisson s'avère également intéressante par la solubilisation des composés pectiques des parois qu'elle entraîne. Le raffinage tel qu'il est conduit entraîne logiquement des pertes importantes en fibres insolubles. L'auteur propose de limiter ces pertes en modifiant les conditions de cette opération. Les mesures de taux de gonflement des fibres auraient pu être rapprochées des résultats obtenus en rhéologie ou d'une mesure d'un taux de pulpe si celle-ci avait été faite (même si les interprétations auraient probablement été rendues complexes par l'effet de la taille des particules). Le stockage final à 85°C et la pasteurisation entraînent une dégradation des fibres solubles.

L'étude des produits de 4^{ème} gamme est moins fructueuse, elle montre relativement peu d'évolutions majeures. Beaucoup des hypothèses formulées sur les évolutions observées reposent sur des activités métaboliques qui auraient dû être mieux suivies pour pouvoir en tirer d'avantage d'information.

La **conclusion générale** est une bonne synthèse des éléments déjà relevés au fil de la discussion des résultats. A l'image de l'ensemble du travail, elle s'efforce de dégager les principales orientations en terme d'application.

Globalement, les résultats obtenus conduisent presque à un résultat inverse de celui qui était attendu : ils mettent en évidence, pour les composés étudiés, l'intérêt du traitement thermomécanique de transformation des pommes en purée et propose des pistes d'amélioration du procédé à ses différentes étapes, alors qu'ils montrent la difficulté de la transformation 4^{ème} gamme, même si une variété semble bien supporter le traitement sous conditionnement à l'azote.

Parmi les points qui auraient mérité ou mériteraient maintenant d'être approfondis dans une optique de maîtrise des étapes de procédé, on peut principalement retenir l'étude des aspects cinétiques des phénomènes étudiés (extraction des composés, dégradation) en fonction des conditions de traitement (exposition des tissus sous l'effet des traitements mécaniques, température, ...). L'effet variété est certainement complexe à prendre en compte, mais, en particulier pour la transformation 4^{ème} gamme, il paraît indispensable de chercher les causes des grandes variabilités observées dans l'étude. De ce point de vue, l'étude de l'état des tissus est sans doute nécessaire. Enfin, l'étude des relations entre propriétés physiques et sensorielles et la structure et la composition des produits reste à poursuivre.

L'auteur aurait peut-être pu développer plus la discussion de ces points prospectifs.

En conclusion de ce rapport, les résultats présentés par madame Muriel COLIN-HENRION s'appuient sur un très gros travail expérimental bien construit. L'analyse et la discussion des résultats ont été conduites de façon méthodique, cohérente et approfondie.


L'objectif premier du travail a été atteint, en particulier pour l'étude du procédé de fabrication des compotes : il a permis d'en identifier les étapes clés concernant le devenir des fibres et des composés phénoliques. L'approche employée pour étudier les effets produit/procédé/réaction est en elle-même intéressante. Les résultats obtenus ouvrent à la fois des perspectives immédiates pour une amélioration du procédé de transformation industriel et des questions sur les mécanismes et les cinétiques des phénomènes de transformation impliqués.

Le travail a déjà donné lieu à valorisation par 1 publication et 2 communications à des congrès internationaux, 4 publications dans des revues internationales à comité de lecture sont indiquées comme étant en préparation, la valorisation par publication mérite en effet d'être poursuivie.

Enfin, au plan de la forme, l'ensemble du mémoire est très bien présenté. Son organisation générale, la présentation de la problématique et de l'approche expérimentale, la présentation et la discussion des résultats obtenus ainsi que la rédaction en elle-même rendent le document, quoique volumineux, très clair et facile à lire.

J'estime sans aucune réserve que ce travail constitue un ensemble satisfaisant pour être présenté pour l'obtention du doctorat.

à Massy, le 14 mars 2008



Gérard CUVELIER

RAPPORT SUR LA DEMANDE DE SOUTENANCE DE THÈSE

« DE LA POMME À LA POMME TRANSFORMÉE : IMPACT DU PROCÉDÉ SUR DEUX COMPOSÉS D'INTÉRÊT NUTRITIONNEL » présentée par Mme **Muriel COLIN-HENRION**

Un premier Programme National Nutrition Santé a permis d'ancrer fortement l'idée que fruits et légumes sont des « Aliments Santé » devant être largement consommés. Cependant, si l'intérêt nutritionnel des fruits et légumes frais est largement reconnu, le maintien de certains composés d'intérêt nutritionnel dans les produits transformés à base de fruits et légumes n'est pas ou peu connu. Dans ce contexte, les travaux présentés par Mme **Muriel COLIN-HENRION** constituent une réelle avancée dans (i) la caractérisation mécanique et sensorielle de deux produits transformés et (ii) la compréhension du devenir de deux composés d'intérêt nutritionnel de la pomme (les fibres alimentaires et les polyphénols) pendant sa transformation industrielle. Mme **Muriel COLIN-HENRION** a étudié deux types de produits transformés: la pomme quatrième gamme et la compote. Dans le premier cas, trois atmosphères contrôlées et trois variétés de pomme ont été choisies; dans le second, quatre matières premières et cinq étapes clefs du procédé ont été sélectionnées. Différents paramètres ont été suivis au cours du stockage ou du procédé: (i) organoleptiques, (ii) microbiologiques, (iii) mécaniques, (iv) biochimiques, avec un suivi spécifique des fibres alimentaires et des polyphénols, et enfin (v) physiologiques avec un suivi du pouvoir antioxydant.

Une étude bibliographique fournie (le sujet de la thèse impliquait de présenter de nombreux aspects: l'importance économique et nutritionnelle de la pomme, les fibres alimentaires, les polyphénols et les deux produits transformés étudiés) permet au lecteur d'avoir les informations nécessaires (définitions, structures chimiques, méthodes de caractérisation, effets physiologiques, facteurs de variabilité) sur les deux composés d'intérêt choisis et d'avoir également les informations nécessaires sur l'état de l'art des connaissances sur les deux produits transformés étudiés. Cette partie bibliographique permet de bien saisir le contexte de la thèse mais aurait probablement gagné à être un peu plus synthétique.

Le manuscrit comporte ensuite un court chapitre "Démarche expérimentale" qui permet au lecteur de saisir pleinement le contexte expérimental, les objectifs et les enjeux de la thèse.

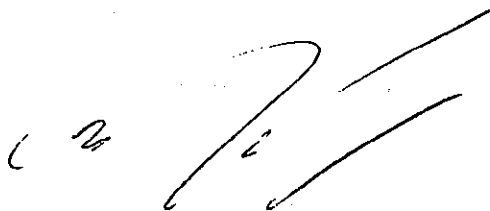
La partie « Résultats et discussion » est divisée en deux parties, chacune d'elles comprenant des sous-parties méthodologiques ciblées, les résultats proprement dit, des bilans

et conclusions intermédiaires et une conclusion globale. Il s'agit d'un travail expérimental colossal qui a permis d'apporter des informations capitales sur plusieurs points parmi lesquels : (i) l'impact de la matière première, que ce soit la variété de pomme utilisée en quatrième gamme ou le temps de stockage pré-process pour la compote ; et (ii) l'importance de l'agencement et du contrôle des différentes opérations unitaires du procédé. Comme dit plus haut, les travaux présentés par Mme **Muriel COLIN-HENRION** constituent une réelle avancée dans (i) la caractérisation mécanique et sensorielle des deux produits transformés et (ii) la compréhension du devenir de deux composés d'intérêt nutritionnel de la pomme (les fibres alimentaires et les polyphénols) pendant sa transformation industrielle. Ces travaux ont permis d'apporter des résultats expérimentaux particulièrement pertinents (du fait de la fabrication effectuée en milieu industriel et des multiples paramètres suivis) sur la faisabilité industrielle pour la quatrième gamme. Le suivi, opération unitaire par opération unitaire, du devenir des fibres alimentaires et des polyphénols ainsi que de la capacité antioxydante au cours du procédé de fabrication de la compote a permis en outre d'identifier les étapes critiques du procédé.

Pour conclure, l'objectif du travail de thèse de Mme **Muriel COLIN-HENRION** était de mettre en évidence l'impact des procédés de transformation alimentaires sur deux composés d'intérêt nutritionnel des fruits et légumes frais. Cet objectif est parfaitement atteint et d'intéressantes perspectives de recherche ont pu être dégagées, démontrant la maturité scientifique de Mme **Muriel COLIN-HENRION**. Il est à noter que le document est très bien structuré, particulièrement bien écrit et très soigné ce qui, vu le nombre impressionnant de résultats expérimentaux, était absolument capital pour permettre une lecture fluide du manuscrit et une pleine compréhension des enjeux et objectifs de la thèse. Je donne donc un **avis très favorable** à la présentation orale par Mme **Muriel COLIN-HENRION** de ses travaux de thèse.

Nantes, le 11 Mars 2008

Dr. Marie-Christine RALET, Chargée de recherche à l'INRA de Nantes, HDR



De la pomme à la pomme transformée

Impact du procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel

Muriel COLIN-HENRION

2 Avril 2008

Soutenance de thèse de doctorat (2004-2008)

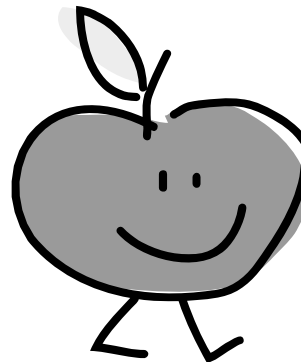
Laboratoire GRAPPE, Ecole Supérieure d'Agriculture, Angers
Laboratoire SONAS, UFR des Sciences Pharmaceutiques, Angers



1

Plan de l'exposé

- × I. Introduction
- × II. Point bibliographique
- × III. Objectifs
- × IV. Résultats et discussion
- × V. Conclusion



2

Contexte et problématique



- × ↗ maladies liées à de mauvaises habitudes alimentaires
- × ↗ études recommandant la consommation de fruits et légumes (ex : SU.VI. MAX)
Eberhardt *et al.*, 2000 ; Aprikian *et al.*, 2002
- × Volonté de consommer des fruits et légumes, relayée par les pouvoirs publics (PNNS)

Modes de vie actuels

- × ↘ temps accordé à la préparation des repas
- × ↗ nombre de repas pris à l'extérieur
- ↗ consommation des produits transformés de fruits et légumes

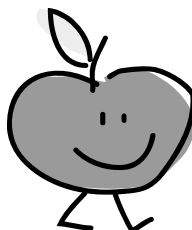
➔ Impact des procédés sur les composés d'intérêt nutritionnel des fruits et légumes ?

Cadre de travail



2 laboratoires
GRAPPE et SONAS

Vegepolys
Pôle de compétitivité à vocation mondiale



Pomme:
Fruit le + consommé en France
Fruit le + produit en France

Maine et Loire 2^{ème} producteur

Enjeu économique

Sujet de recherche régional :
CHU Angers, INH, Grappe

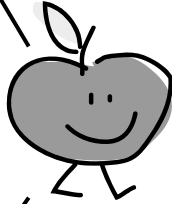
Démarche générale



Pomme

2-3% de fibres
(dont 20% de pectines)

Régulation transit intestinal et rapport bon/mauvais cholestérol



1^{er} fruit source de polyphénols du régime alimentaire (Brat *et al.*, 2006)

Protection contre le vieillissement cellulaire

Transformation +

Transformation -

Compote de pomme



Produit courant

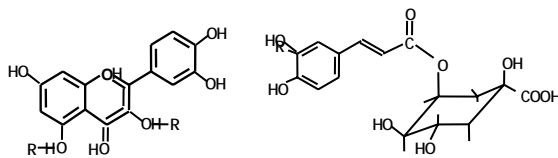
Caractéristiques en lien avec la matière première

Pomme 4^{ème} gamme

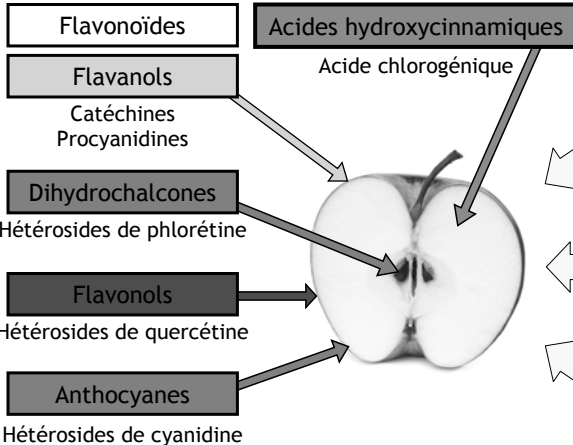


Produit émergent

Les composés phénoliques



Capacité antioxydante
Capture des espèces réactives de l'oxygène
Parr et Bowell, 2000 ; Dangles, 2003

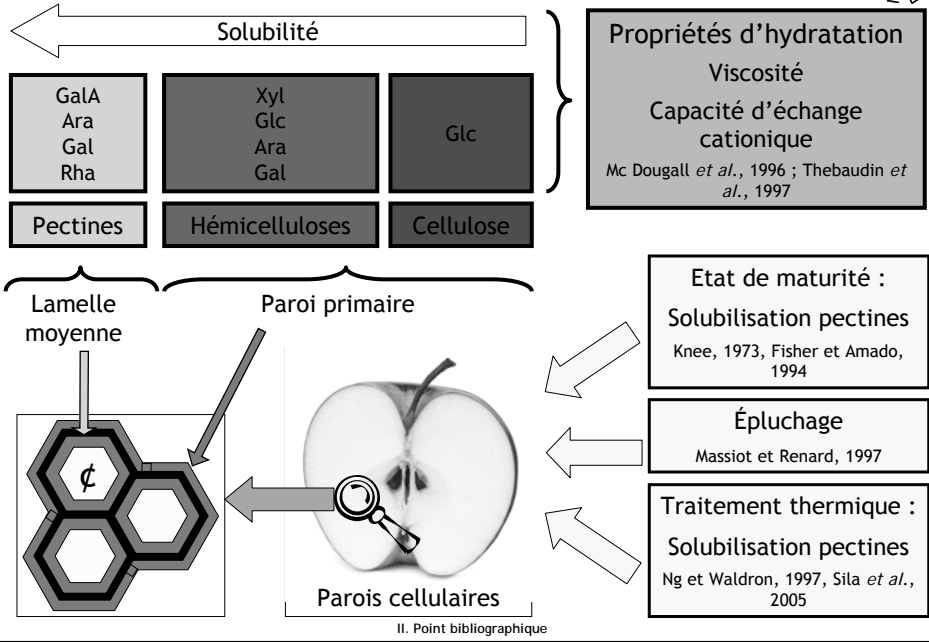


Découpe et broyage
Van Buren *et al.*, 1976 ; Ewald *et al.*, 1999

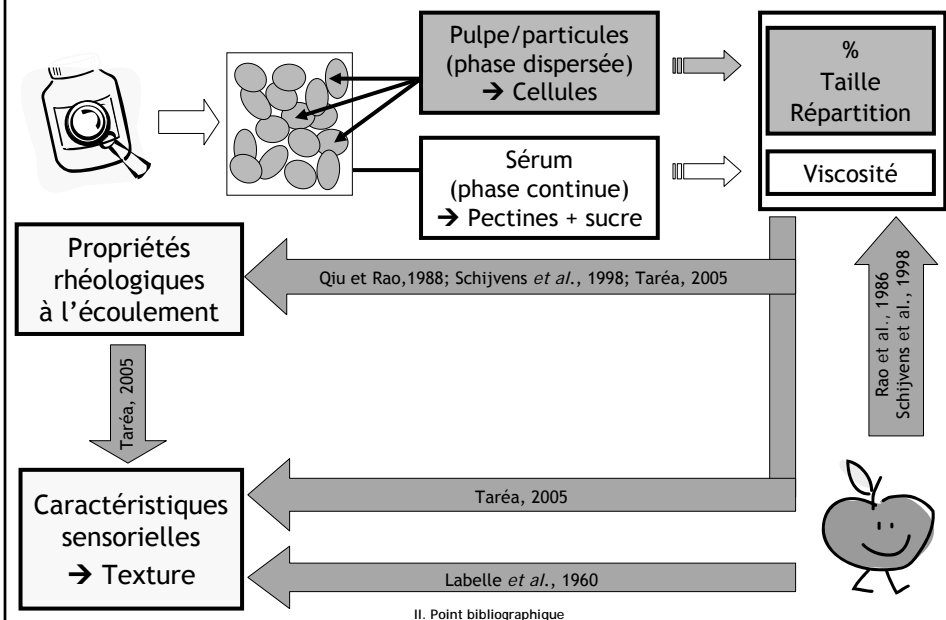
Traitement thermique :
Libération facilitée / dégradation
Price *et al.*, 1998, Gahler *et al.*, 2003

Pressage
Guyot *et al.*, 2003

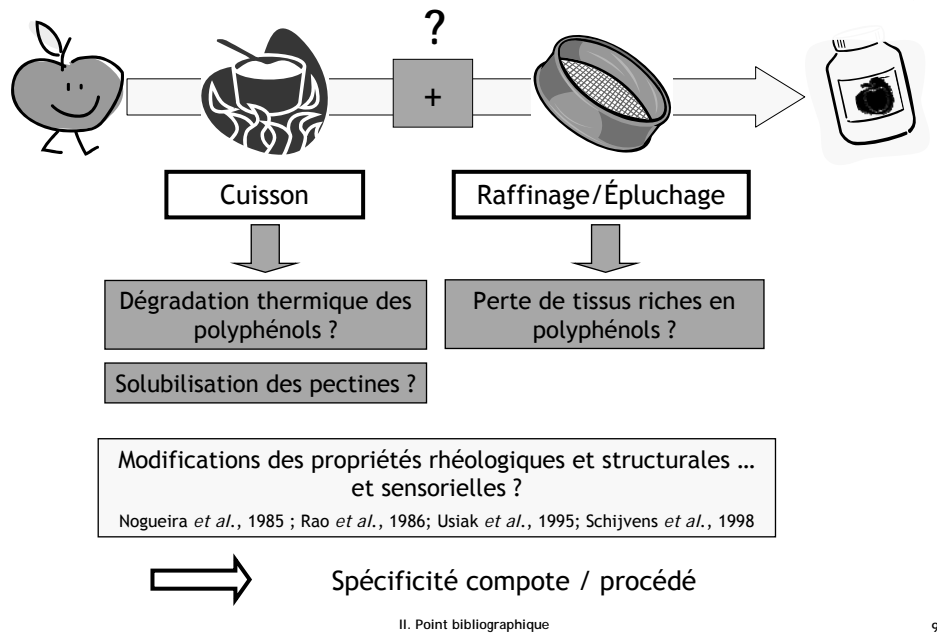
Les fibres alimentaires



Caractéristiques de la compote



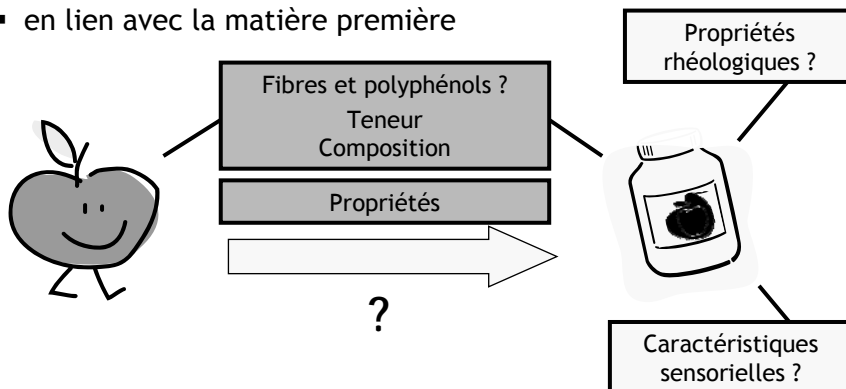
Procédé de transformation compote



Objectifs

× Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote étudiée

- par rapport aux produits du marché
- en lien avec la matière première

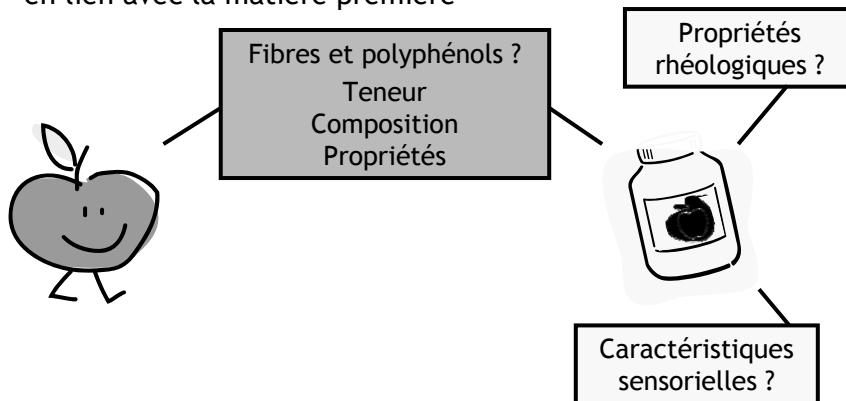


× Objectif 2 : comprendre l'impact du procédé étape par étape sur les fibres et les polyphénols

1. Caractérisation de la compote



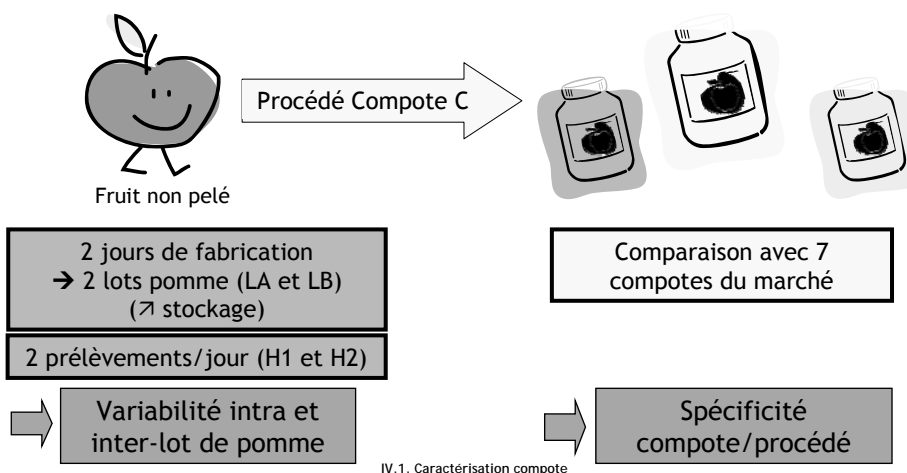
- × Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote étudiée
 - par rapport aux produits du marché
 - en lien avec la matière première



Démarche expérimentale



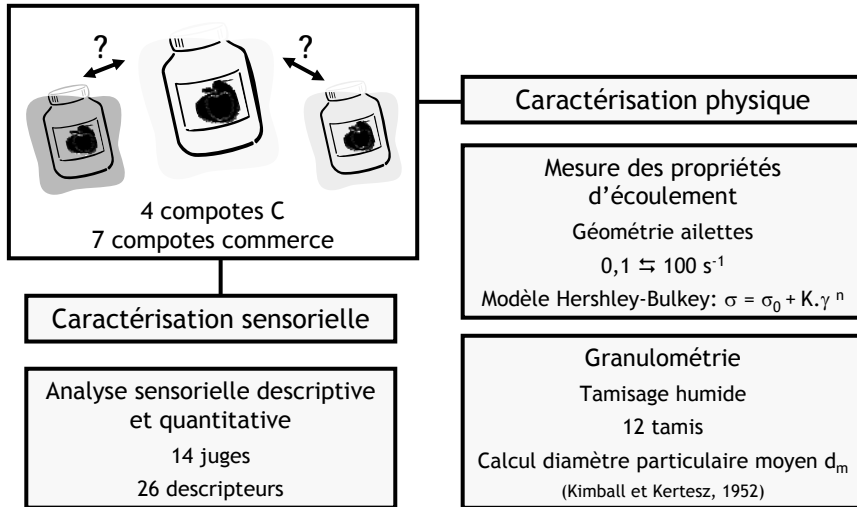
- × Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote C
 - par rapport aux produits du marché
 - en lien avec la matière première



Matériel et Méthodes



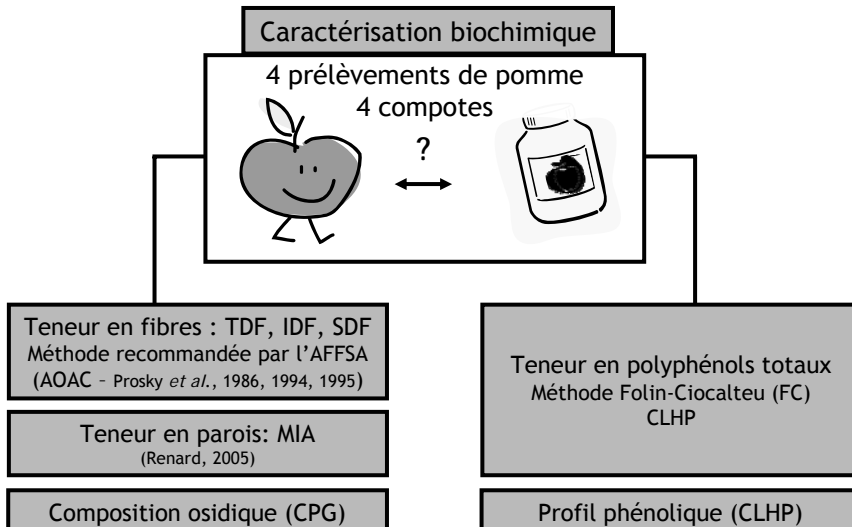
× Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote C



Matériel et Méthodes



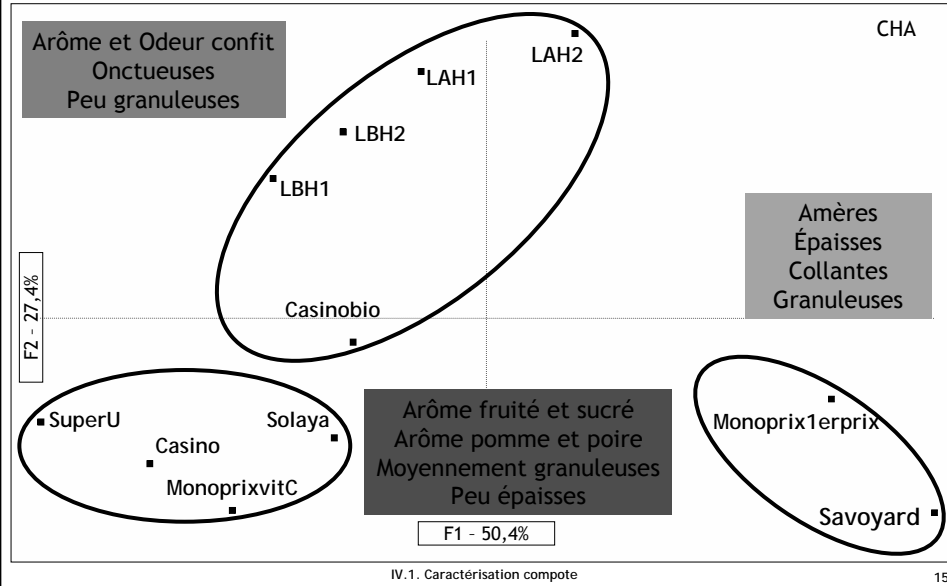
× Objectif 1 : ... en lien avec la matière première



Caractérisation sensorielle



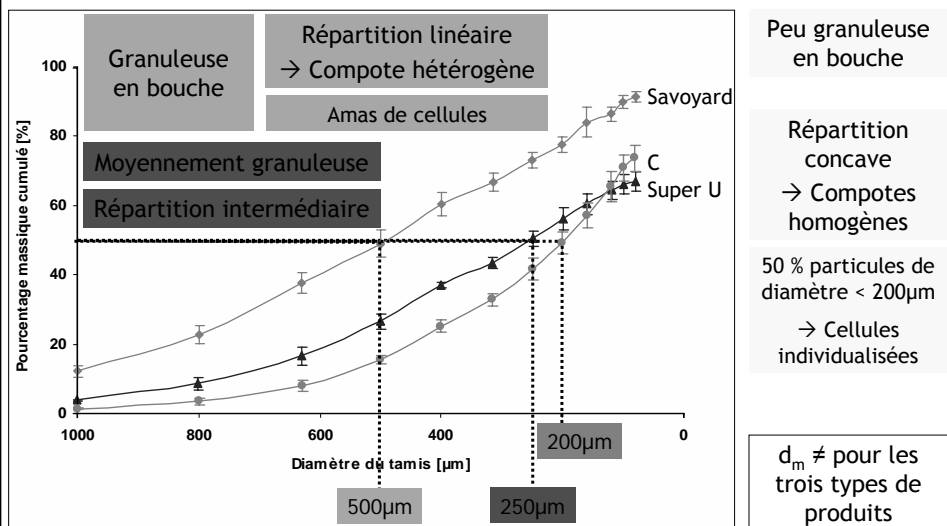
✗ Analyse en composantes principales ; plan factoriel 1-2



Caractérisation physique



✗ Granulométrie : par groupe sensoriel

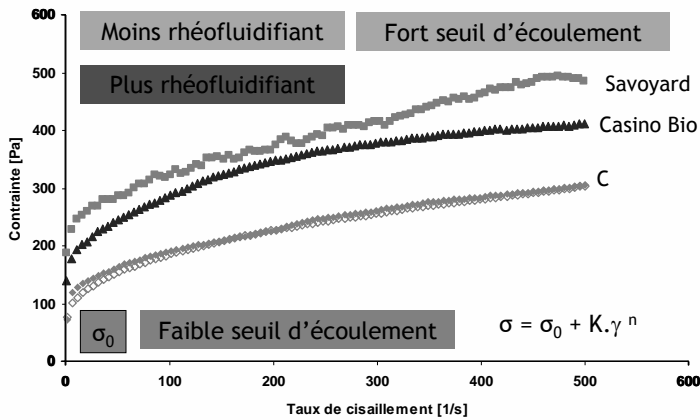


Différences sensorielles s'accompagnent de différences paramétriques

Caractérisation physique



✗ Propriétés d'écoulement: ensemble des compotes



Produits peu thixotropes

Produits à seuil d'écoulement

Produits rhéofluidifiants

Indice d'écoulement n
 \searrow

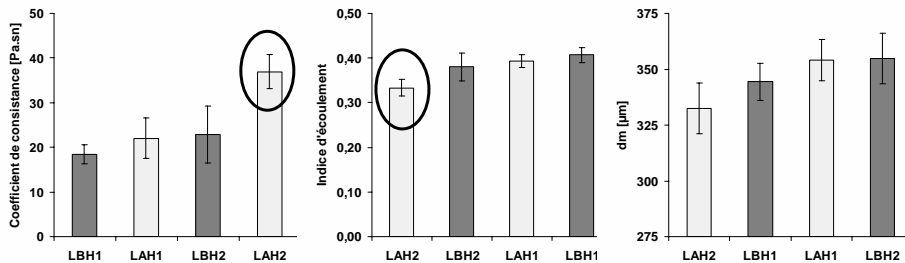
Coefficient de consistance K
 \nearrow

➡ Différences significative (5 %) entre les 11 produits (ANOVA 1 facteur)

Caractérisation physique



✗ Point sur les compotes C (ANOVA 1 facteur)



LAH2 Plus rhéofluidifiante Pas de différence de d_m

↕ Pas de corrélations

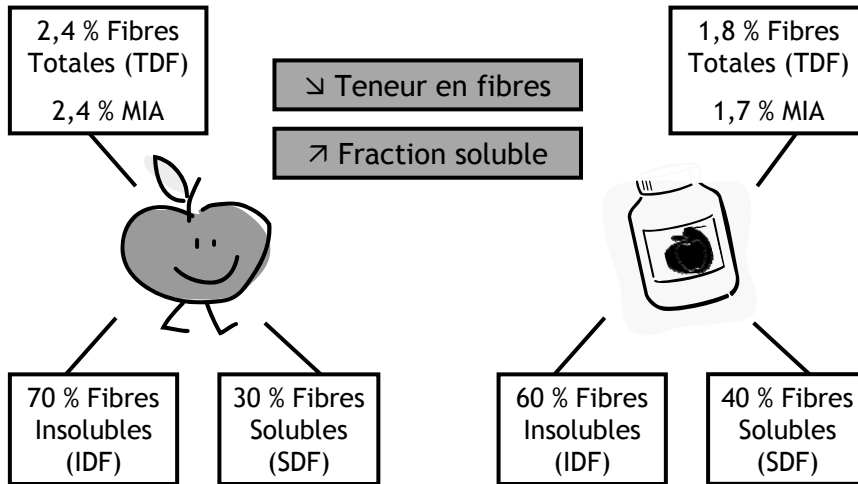
LAH2 (et LAH1) Plus épaisse en bouche et à la cuillère Plus granuleuse en bouche
 Plus collante en bouche

➡ Quel lien avec la matière première ?

Caractérisation biochimique



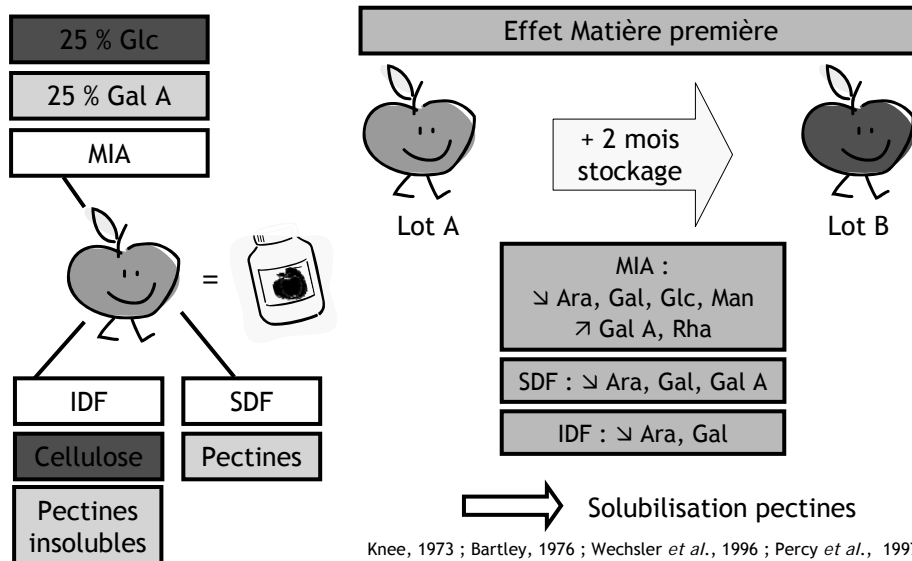
× Teneur en fibres des produits



Caractérisation biochimique



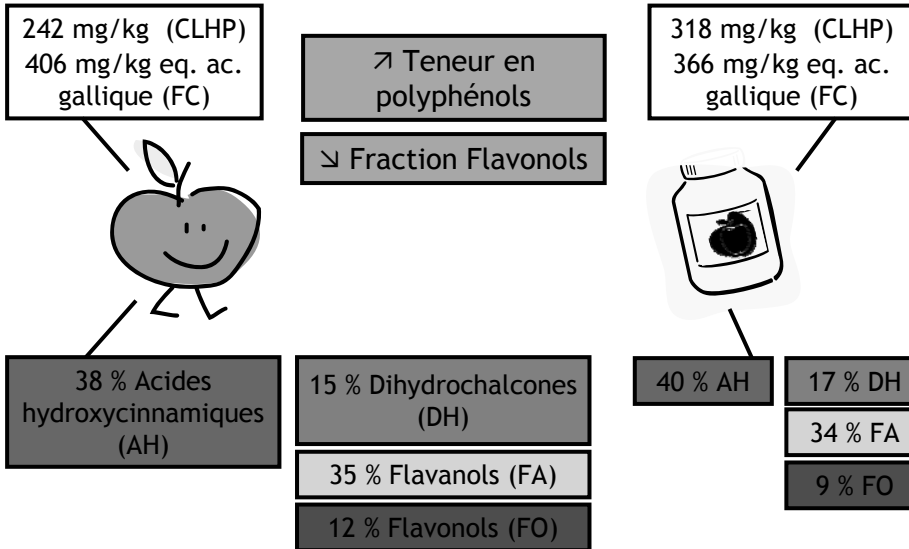
× Composition des fibres



Caractérisation biochimique



× Teneur en polyphénols des produits



IV.1. Caractérisation compote

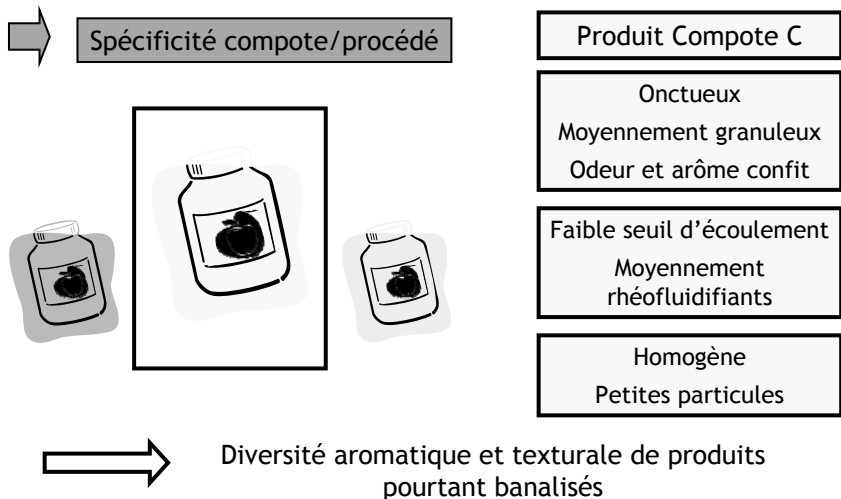
21

Bilan de la caractérisation



× Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote C

- par rapport aux produits du marché



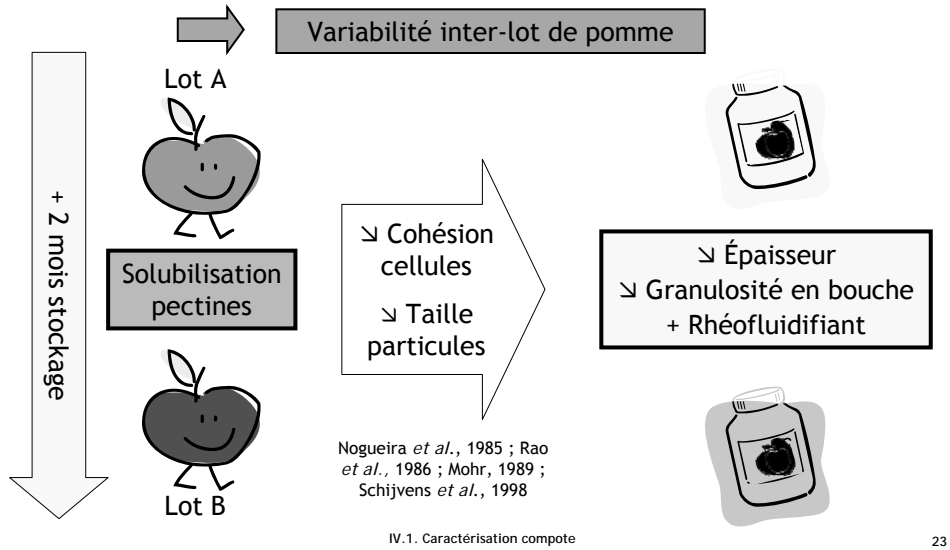
IV.1. Caractérisation compote

22

Bilan de la caractérisation



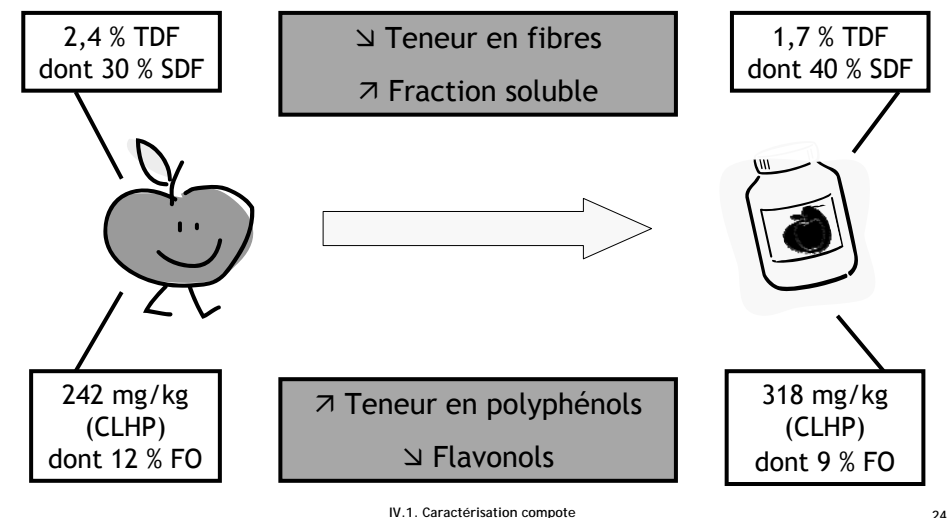
- × Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote C
 - en lien avec la matière première



Bilan de la caractérisation



- × Objectif 1 : dégager les caractéristiques de la compote C
 - en lien avec la matière première



Discussion



× Mesures complémentaires

- Détermination de la teneur en pulpe
- Mesure de la viscosité du sérum



Corrélations avec les données sensorielles



Lien avec les caractéristiques de la matière première

- Dosage des composés d'intérêt nutritionnel sur les autres produits et sur leur matière première



Variabilité impact procédé

× Connaître le procédé impliqué pour chaque produit

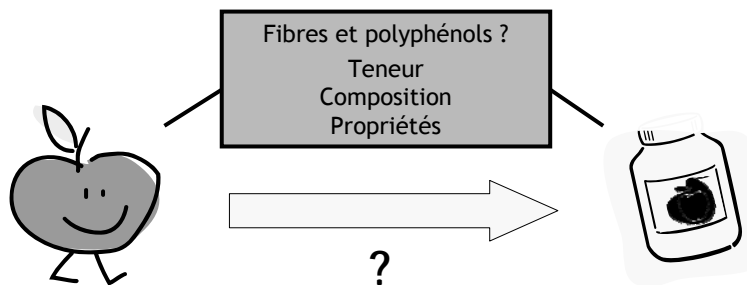


Lien Procédé - Caractéristiques physiques/sensorielles/nutritionnelles

2. Impact du procédé



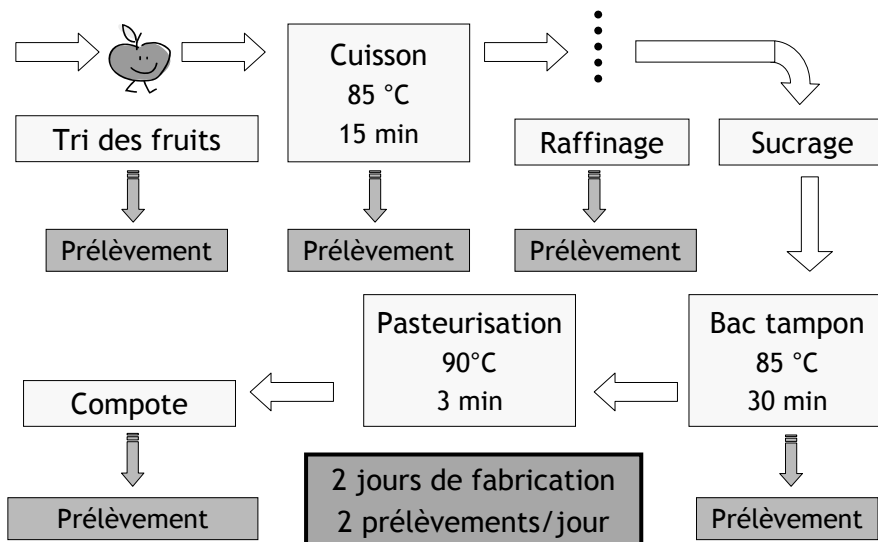
- × Objectif 2 : comprendre l'impact du procédé étape par étape sur les fibres et les polyphénols



Matériel et Méthodes



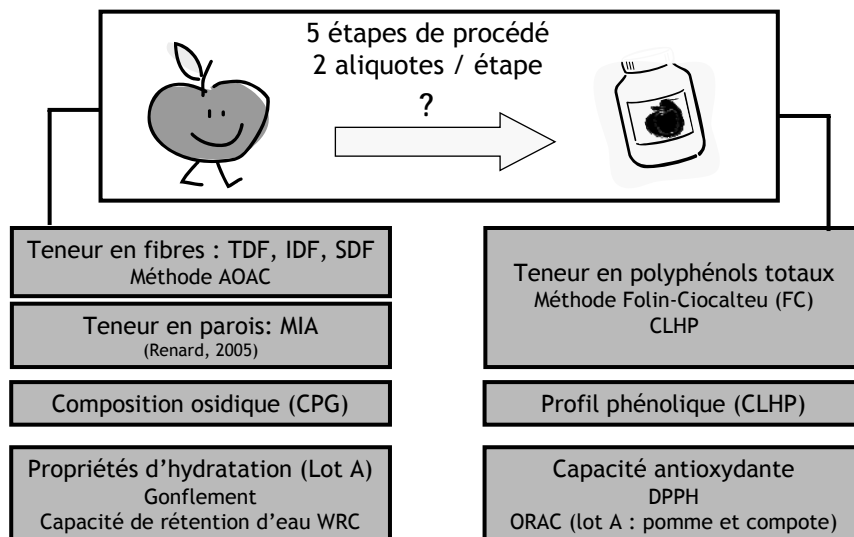
* Procédé Compote C et prélèvements



Matériel et Méthodes



* Caractérisation biochimique au cours du procédé



Matériel et Méthodes



✘ Expression des résultats

- Prise en compte des variations de teneur en eau → Expression en matière sèche
- Prise en compte du sucre ajouté au cours du procédé → Correction par la teneur moyenne en sucre ajouté pour chaque échantillon

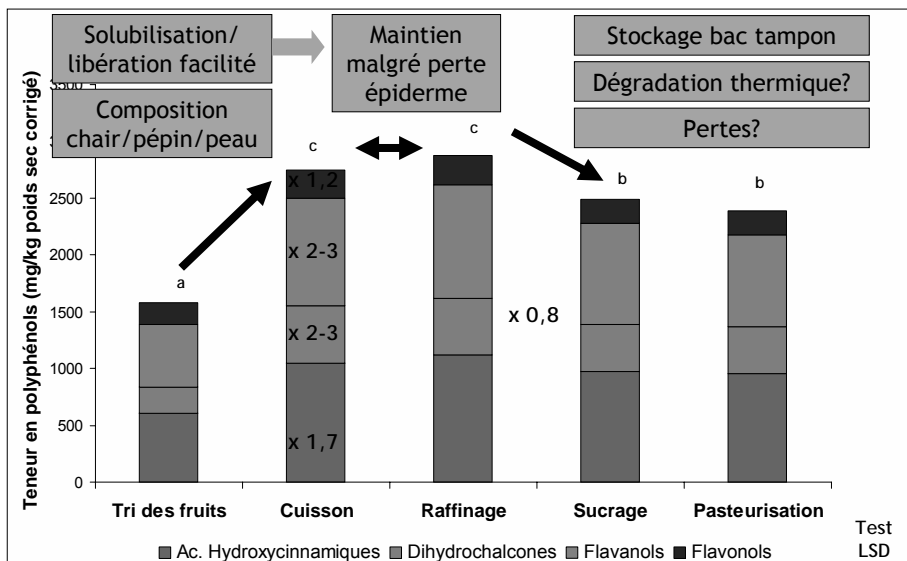
✘ Traitement des données

- Prise en compte de l'effet du procédé mais aussi de celui de la matière première → ANOVA a 2 facteurs : procédé, matière première et interactions

Polyphénols



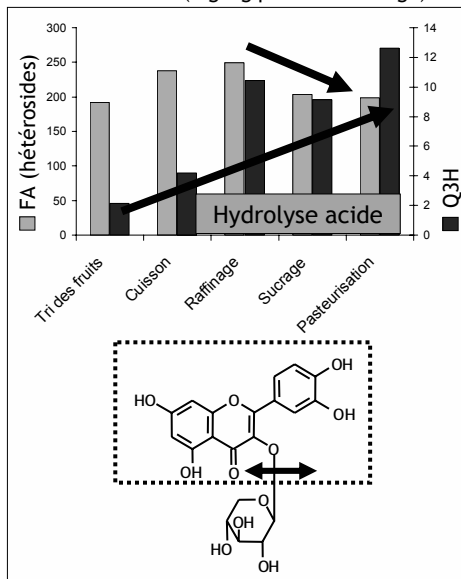
✘ Total CLHP et grandes familles de composés



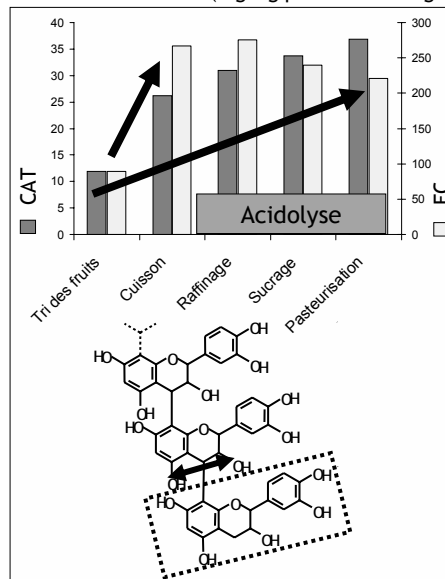
Polyphénols



✗ Flavonols (mg/kg poids sec corrigé)



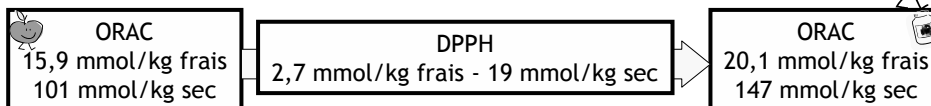
✗ Catéchines (mg/kg poids sec corrigé)



IV.2. Impact du procédé

31

Capacité antioxydante



✗ Test DPPH : sur toutes les étapes du procédé (mmol trolox)

Pas d'évolution significative du potentiel à piéger les radicaux libres DPPH

⇒ Limites test DPPH (Prior *et al.*, 2005)

✗ Test ORAC : sur fruit frais et compote (lot A) (mmol trolox)

↗ potentiel à inhiber oxydation fluorescéine

Facteurs ≠ [polyphénols]

Produits de Maillard (Nicoli *et al.*, 1999)

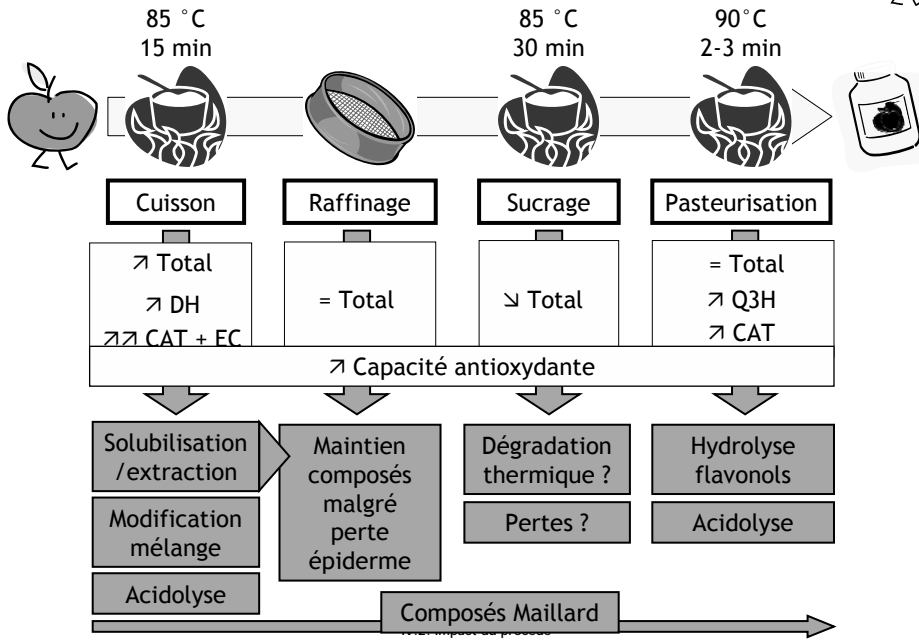
Profil phénolique (Tsao *et al.*, 2005)

⇒ Étude à compléter par mesure ORAC sur ensemble des étapes

IV.2. Impact du procédé

32

Bilan procédé / polyphénols



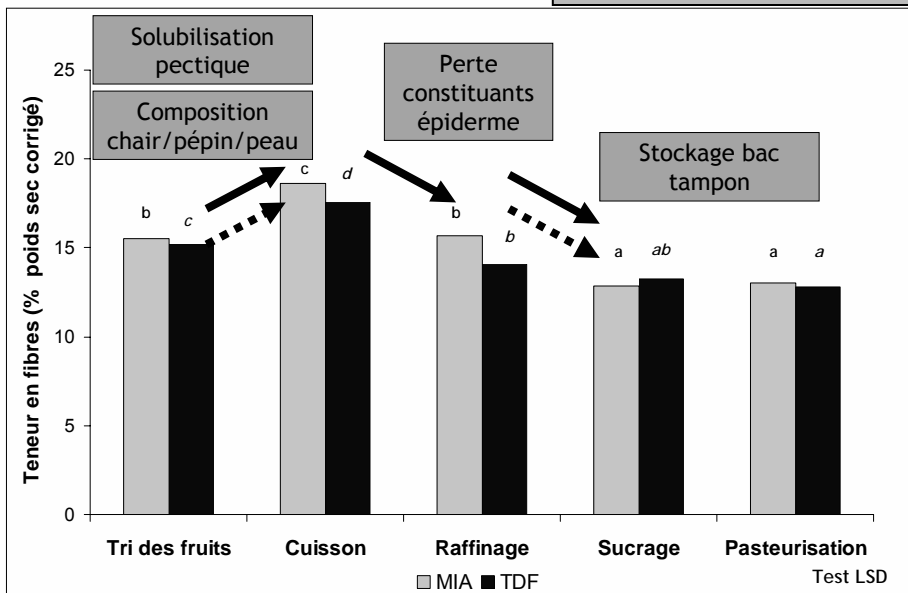
33

Fibres



× Teneur en fibres (TDF) et en MIA

Effet matière première



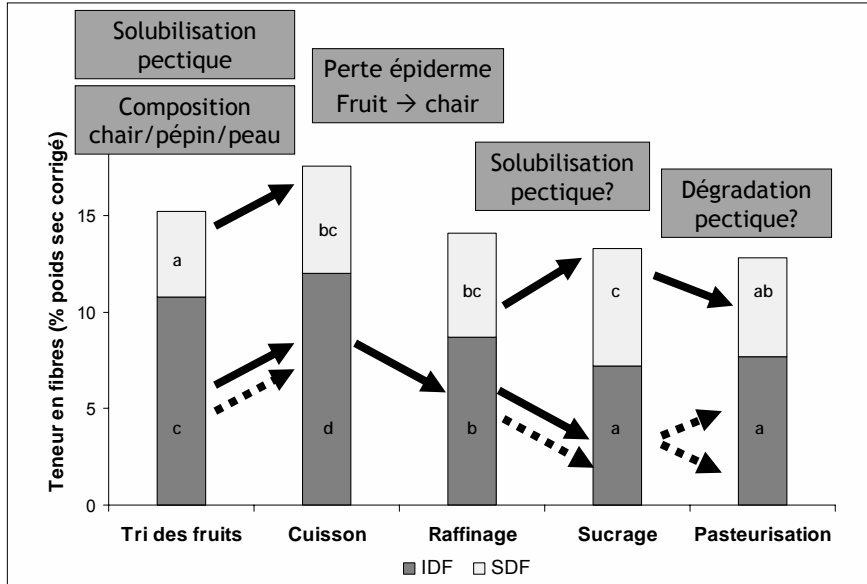
34

Fibres



× Teneur en IDF et en SDF

Effet matière première



35

Composition des fibres



× Evolution du MIA

	Cuisson	Raffinage	Sucrage	Pasteurisation
Rha				
GalA		→		→
Ara	→	→	→	
Gal	→	→		
Xyl	→	→	→	
Man		→		→
Fuc				
Glc	→	→	→	

Peu d'évolutions



Redistribution SDF/IDF ?

Apport carnelles ? Perte peau et pépins Profil chair Dégradation pectique ?

36

Composition des fibres



✕ Evolution des SDF

	Cuisson	Raffinage	Sucrage	Pasteurisation
Rha	→	→	↘	
GalA			↘	↘
Ara	→	→	↘	↘
Gal	→	→	↘	↘
Xyl		→	↘	
Fuc		→	↘	↘

Apport pectique
→ IDF ?

Profil chair

Appauvrissement polysaccharidique
→ Dégradation pectique ?

Cuisson + Raffinage



Apport pectines



Dégradées en bac tampon

Composition des fibres



✕ Evolution des IDF

	Cuisson	Raffinage	Sucrage	Pasteurisation
Rha				↘
GalA	↘		↘	↘
Ara	↘	↘		↘
Gal	↘	→		↘
Xyl	→	→		↘
Man	↘	→	→	
Fuc		→	→	↘
Glc	→	→	→	

Apport carpelles
Solubilisation pectines

Profil chair

Dégradation pectique
Appauvrissement polysaccharidique

Apport hémicelluloses



Gain IDF à la cuisson

Solubilisation pectique

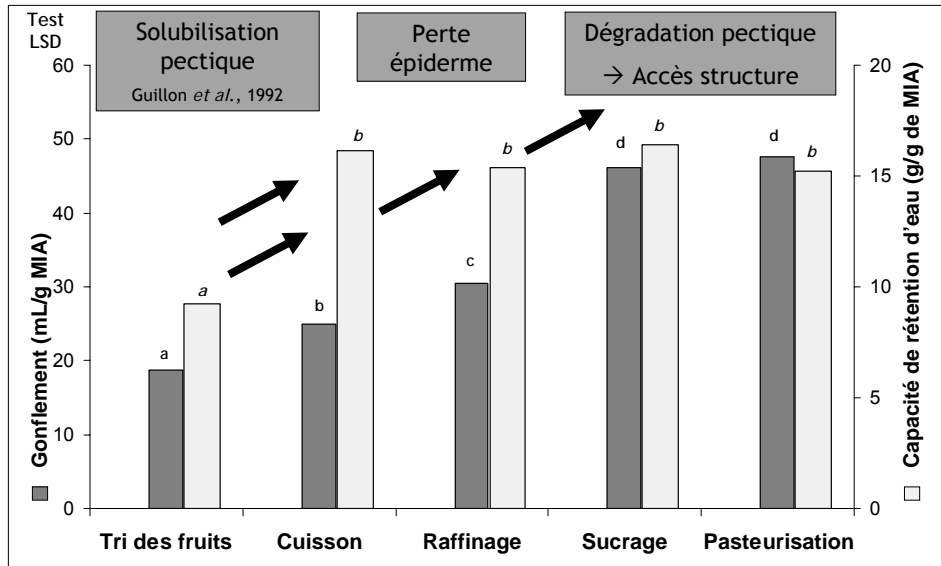


Gain SDF à la cuisson et au sucrage

Propriétés d'hydratation



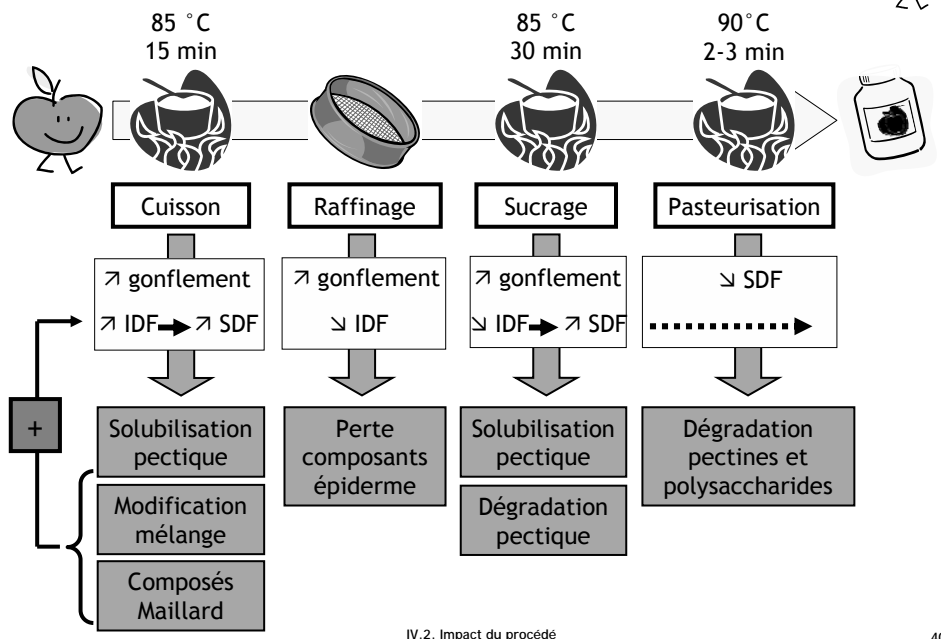
× Gonflement et capacité de rétention d'eau (MIA Lot A)



IV.2. Impact du procédé

39

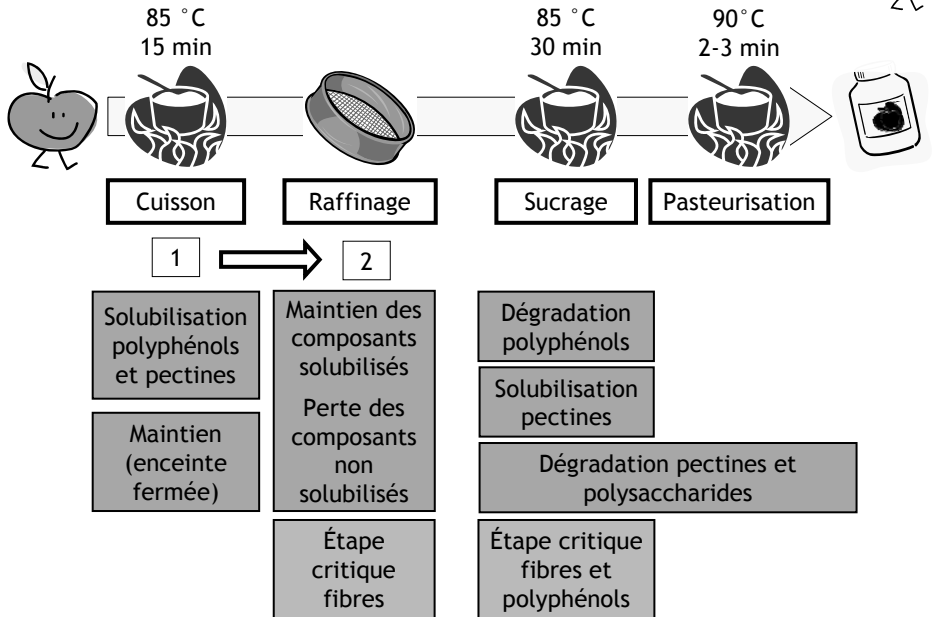
Bilan procédé / fibres



IV.2. Impact du procédé

40

Bilan global sur le procédé



IV.2. Impact du procédé

41

Discussion

× Mesures complémentaires

- Test ORAC sur l'ensemble des étapes de procédé

Troisième test antioxydant sur l'ensemble des étapes du procédé (ex: peroxydation des lipides)



Évolution plus précise de la capacité antioxydante

- Dosage des composés d'intérêt nutritionnel sur les résidus de raffinage (raffles)



Confirmation hypothèses sur devenir des composés

× Études complémentaires

- Étude des cinétiques temps/température sur la dégradation des fibres et des polyphénols

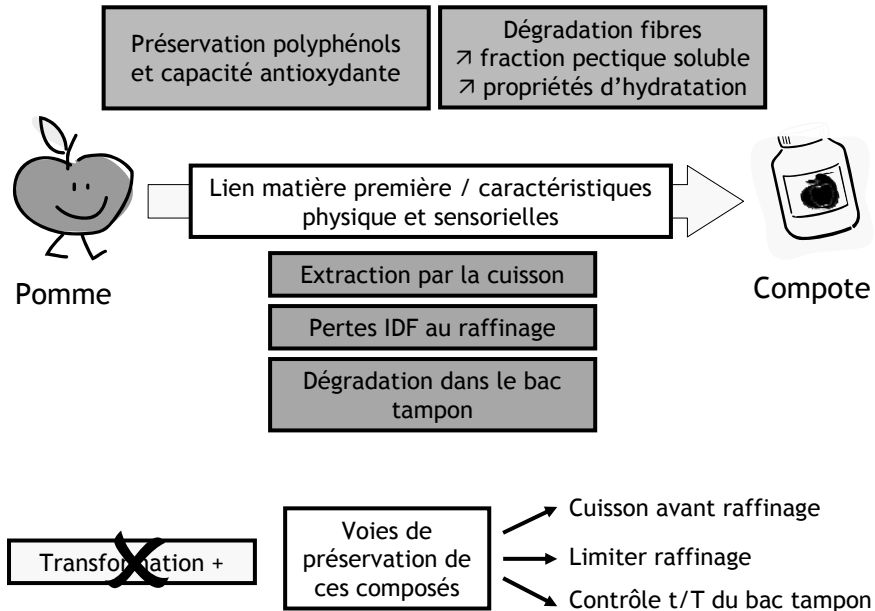


Optimiser les paramètres du procédé

IV.2. Impact du procédé

42

Conclusion générale



V. Conclusion

43

Perspectives



✗ Poursuite du travail

- Importance de la poursuite cuisson en bac tampon

→ Bilan chez d'autres transformateurs



Partenariat industriel avec le laboratoire GRAPPE

→ Cinétiques de dégradation t/T



Thèse Erwan Bourlès / Projet Nutripomme

- Impact variétal

✗ Élargir cette première approche du travail

- à d'autres produits
- à d'autres procédés



Thèse Erwan Bourlès / Projet Nutripomme

- à d'autres composés d'intérêt nutritionnel

✗ Chercher d'autres voies de préservation des composés d'intérêt nutritionnel : encapsulation ?

V. Conclusion

44

Merci de votre attention!



Remerciements à

Catherine Renard (INRA Avignon)

Baltasar Valles-Pamiès (Nestlé NRC)

Marie-Jeanne Crépeau (INRA Nantes)

Gaëlle Royer

Muriel Bahut (PFT Angers)

Patrick Varoquaux

Marie-Christine Aumond (ISSBA Angers)

Membres du GRAPPE

Sylvie Fournier (SCAS Angers)

Membres du SONAS

DE LA POMME A LA POMME TRANSFORMEE : IMPACT DU PROCEDE SUR DEUX COMPOSE D'INTERET NUTRITIONNEL

Résumé

Dans le contexte actuel de revalorisation de la consommation des fruits et légumes, il est essentiel de connaître l'impact des procédés de transformation sur leurs composés d'intérêt nutritionnel. Cette problématique a été appliquée aux polyphénols et aux fibres alimentaires de la pomme et à deux produits : la quatrième gamme et la compote. L'originalité de l'approche repose sur un suivi de ces composés étape par étape au cours de procédés industriels et sur une caractérisation physique et sensorielle complémentaire des produits transformés.

La caractérisation physique et sensorielle des produits transformés a permis de mettre en évidence les spécificités des compotes étudiées et l'impact de la matière première utilisée. Dans le cas de la quatrième gamme cette caractérisation a servi une étude de faisabilité industrielle et a permis de choisir les meilleures conditions atmosphère/variété.

Le suivi des polyphénols et des fibres alimentaires de la pomme à la compote a révélé l'importance de l'agencement des étapes du procédé. La cuisson avant raffinage permet l'extraction d'une partie des polyphénols et des pectines et leur maintien dans la purée. Le stockage du produit en bac tampon dégrade par contre ces composés. En définitive, polyphénols et capacité antioxydante sont préservés au cours du procédé compote. En revanche, la teneur en fibres diminue mais la proportion en fibres solubles et les propriétés d'hydratation augmentent. Ces composés sont globalement préservés dans la pomme quatrième gamme après 12 jours de conservation. Ce procédé maintient les qualités nutritionnelles du fruit frais mais sa fragilité reste un obstacle à sa commercialisation.

Mots-clé

compote, quatrième gamme, fibres alimentaires, composés phénoliques, analyse sensorielle, propriétés rhéologiques.

FROM APPLE TO APPLE PRODUCTS: PROCESSING EFFECT ON TWO NUTRITION-RELATED COMPOUNDS

Summary

Nowadays, the growing interest in consumption of fruit and vegetables raises the question of processing impact on their nutritional benefits. This issue was focused here on apple phenolic compounds and dietary fibres and on two processed products: minimally processed apples and applesauce. These nutrition-related compounds were followed step by step during apple processing. This approach was completed with physical and sensory measurements on the processed products.

Sensory analysis and measurements of the rheological properties of the applesauce studied highlighted their specific characteristics and stressed the importance of raw material on such properties. In the case of minimally processed apples, physical and sensory measurements illustrated the industrial feasibility of this product and allowed to choose the best atmosphere/cultivar combination.

The follow-up of phenolics and dietary fibres during apple processing into applesauce underlined the importance of the different processing steps arrangement. A first cooking step led to extraction of part of the phenolics and pectic substances in the puree, where they were maintained after refining. However, these compounds were partly deteriorated during storage of apple puree in a heated flow-regulating tank. Overall, Phenolic compounds and antioxidant capacity were preserved during applesauce processing but the fibre content decreased. Yet, the soluble proportion of these dietary fibres, as well as their hydration properties, increased. Both fibres and phenolics were maintained for minimally processed apple, after 12 days of cold storage. Hence, minimal processing preserve nutritional qualities but the shelf-life of such products is still too short to allow large-scale production.

Keywords

Applesauce, minimally processed apples, dietary fibres, phenolic compounds, sensory analysis, rheological properties.