



HAL
open science

Aptitude variétale des pommes à la transformation : Recherche d'indicateurs biochimiques de l'évolution de la texture et de marqueurs d'intérêt nutritionnel

Erwan Bourles

► **To cite this version:**

Erwan Bourles. Aptitude variétale des pommes à la transformation : Recherche d'indicateurs biochimiques de l'évolution de la texture et de marqueurs d'intérêt nutritionnel. Biologie végétale. Université d'Angers, 2010. Français. NNT : . tel-00538900

HAL Id: tel-00538900

<https://theses.hal.science/tel-00538900>

Submitted on 23 Nov 2010

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.

**APTITUDE VARIÉTALE DES POMMES A LA
TRANSFORMATION :**

RECHERCHE D'INDICATEURS BIOCHIMIQUES DE L'ÉVOLUTION DE LA
TEXTURE ET DE MARQUEURS D'INTERET NUTRITIONNEL.

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Sciences agronomiques

ÉCOLE DOCTORALE VENAM

Présentée et soutenue publiquement

le 14 avril 2010

à Angers

par Erwan BOURLES

Devant le jury ci-dessous :

Mme Camille MICHON	Rapporteur	Professeur Agroparistech
M. Alain BARON	Rapporteur	Chargé de recherche - HDR, INRA Le Rheu
M. Gérard CUVELIER	Examineur	Professeur Agroparistech
Mme Catherine RENARD	Examineur	Directrice de recherche – HDR, INRA Avignon
Mme Emira MEHINAGIC	Examineur	Enseignant chercheur, ESA Angers
Mme Frédérique JOURJON	Examineur	Enseignant chercheur-HDR, ESA Angers
M. Jean Luc COURTHAUDON	Examineur	Professeur, Université d'Angers

Directeur de thèse : M. Jean Luc COURTHAUDON

Laboratoires d'accueil :

Laboratoire GRAPPE Ecole Supérieure d'Agriculture, Angers

INSERM U646 Université d'Angers

ED DS10

Avant propos

Cette étude fait suite aux travaux initiés de 2004 à 2008 par la thèse de 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 ». Elle s'est déroulée dans le cadre d'un partenariat entre deux industriels spécialisés dans la transformation des fruits, et le laboratoire GRAPPE (Groupe de Recherche en Agroalimentaire sur les Produits et Procédés) de l'Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers. Ce projet a été financé par la Région des Pays de Loire, dont l'objectif était d'identifier l'aptitude variétale de pommes du Val de Loire, à la transformation industrielle. Par ailleurs, une partie des analyses de cette étude a été réalisée par le laboratoire SONAS (EA 921 : Substances d'Origine Naturelle et Analogues Structuraux), de l'UFR des sciences pharmaceutiques d'Angers. Ce travail de thèse a été dirigé par Mr Jean-Luc Courthaudon (Professeur en sciences des aliments à l'université d'Angers, chercheur à l'INSERM U646), et co-encadré par Madame Emira Mehinagic (Directrice du Laboratoire GRAPPE et enseignant chercheur en Science des aliments).

Les résultats obtenus ont donné lieu aux publications et aux communications suivantes :

Publications dans des revues internationales à comité de lecture :

Bourles E., Mehinagic E., Courthaudon J.L., et Jourjon F., 2009. Impact of Vacuum Cooking Process on the Texture Degradation of Selected Apple Cultivars. *Journal of Food Science*, Volume 74 Issue 9 pages 512-518

Publications en préparation dans des revues internationales à comité de lecture :

Bourles E., Mehinagic E., Le meurlay D., Courthaudon J-L., Chaigneau A., Bertrand S., Jourjon F., Vacuum pasteurisation of fruits: the impact of processing on the phenolic profiles of apples and their antioxidant capacity, *en préparation pour Journal of Food Science*

Bourles E., Mehinagic E., Courthaudon J-L., Renard C.M.G.C., Jourjon F., Effect of vacuum pasteurisation on the cell walls polysaccharides of apples *en préparation pour Journal of Food Science*

Publication dans les revues professionnelles:

Bourles E., Mehinagic E., Jourjon F., Quelle variété de pomme pour quelle transformation ?
Revue Suisse de viticulture et d'arboriculture n°2, 2010.

Communications dans des congrès internationaux à comité de lecture, faisant suite à des publications dans les actes du colloque :

Bourles E., Mehinagic E., Patron C., Courthaudon JL., Jourjon F ; Impact of vacuum pasteurization on textural attributes of various apples cultivars - International Symposium on Food Rheology and Structure, Zurich (Suisse), Juin 2009, *poster*.

Mehinagic E., **Bourles E.**, Maitre I., François H., Maury C., Colin M., Jourjon F. "The impact of processing on phenolic compounds : Fresh vs processed apples, what changes ?". IUFOST, Shanghai, Chine, Octobre 2008, *communication orale*.

Communication dans un congrès national :

Bourles E., Mehinagic E., Courthaudon JL., Jourjon F ; Aptitude variétale des pommes du Val de Loire à la transformation 5ème gamme. - 6e Rencontres du Végétal, Angers, France, Janvier 2009, *poster*.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Mme Frédérique Jourjon, ancienne directrice du laboratoire GRAPPE, pour avoir permis que ce travail puisse avoir lieu et pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je remercie le Professeur Jean-Luc Courthaudon de l'INSERM U646 pour avoir suivi mon travail en tant que directeur de thèse et pour m'avoir encouragé tout au long de ces trois années. Je le remercie encore pour les connaissances qu'il m'a apporté avant la réalisation de cette thèse et qui m'ont permis de mieux appréhender le monde de la recherche.

Je remercie Mme Mehinagic Emira, nouvelle directrice du laboratoire GRAPPE et enseignante chercheuse à l'ESA, pour avoir supervisé mon travail en tant que co-encadrante de la thèse. Je la remercie pour sa disponibilité et les nombreux conseils scientifiques qu'elle a pu me fournir durant ces trois années ; mais aussi pour son aide dans la rédaction des articles et ses nombreuses relectures de la thèse, ainsi que pour sa sympathie.

Mes remerciements vont également aux industriels partenaires du projet. Je remercie Messieurs Bailly et Moreau ainsi que Mme Cornet, pour m'avoir accueilli au sein de leurs entreprises pour la réalisation des essais.

Je remercie également tous les membres de mon comité de thèse qui ont suivi l'avancée de mon travail tout au long du projet et qui m'ont permis d'échanger sur mes résultats. Merci pour leur appui scientifique et leur sympathie.

Je tiens à remercier spécialement Mr Cuvelier et Mme Renard pour toute leur expertise en rhéologie des aliments, en analyse de la composition des polysaccharides pariétaux et composés phénoliques. Merci pour toutes leurs remarques scientifiques qui ont permis de faire avancer l'étude.

Mes remerciements s'adressent à Mr Baron, directeur d'unité de la structure Station de Recherches Cidricoles et Biotransformation des Fruits et Légumes à l'INRA du Rheu, et Mme Michon, professeur à l'Agroparistech, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements sincères s'adressent à Mme Renard Catherine, Mr Cuvelier Mme Frédérique Jourjon, Mme Mehinagic, et Mr Courthaudon, qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation technique de ce travail (Dominique Le Meurlay, Corinne Patron et Isabelle Saillard). Dominique merci encore pour ta rigueur dans les analyses des polyphénols et des fibres. Tous les échanges que nous avons eus à ce sujet ont permis de faire avancer le schmilblick. Corinne, merci encore pour tout ce que tu m'as appris en analyse sensorielle, l'organisation des tests d'entraînement de panel, l'analyse statistique des données. Isabelle, merci pour ton aide dans l'organisation technique des séances. Je remercie aussi Muriel Colin-Henrion, ancienne thésarde au laboratoire, pour toute son aide scientifique dans les différentes méthodologies utilisées pour les analyses biochimiques des parois et l'échantillonnage.

Je voudrais également remercier tous les stagiaires et apprentis ayant participé à ce projet, Fanny Miniot, Hermine Pougant et Fabien Majou, personnes motivées, qui ont contribué à l'avancement de cette thèse.

Merci aux membres du panel pomme du laboratoire pour leur implication dans le projet. Merci d'avoir accepté de tout tester même si parfois certains produits n'étaient pas très goûteux.

Je tiens à remercier Mr Christian Bertheuil ainsi que Catherine Lefebvre du SUIO de l'université d'Angers, avec qui j'ai réalisé un bilan de compétence au travers du nouveau chapitre de la thèse, ce qui m'a permis de trouver facilement un emploi.

Un grand merci aux thésardes et thésards Lucie Perrin, Marine Lemoigne, Imen Zouid, Nicolas Matthieu, Sanu Jacob, et aux autres membres Ronan Symoneau, Céline Cayol, Mélanie Blin, Véronique Forgeri, pour leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils ont su mettre dans la vie du laboratoire durant mon séjour.

Je remercie aussi tous mes amis avec qui j'ai pu me changer les idées lors des moments difficiles, Simon, Mathieu, Bruno, ainsi que tous mes copains d'IUP, Gwen, Thomas, Seb, Hélène, Yohann, Thibault, Guillaume, Sonya et Annette.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes parents de la Réunion, et mes sœurs Gaëlle et Audrey, qui malgré l'éloignement, ont su m'encourager tout au long de ma thèse. Un grand merci également à Ségolène, qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir depuis le début, même dans les moments difficiles. Merci pour ta compréhension et ta confiance.

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES	5
INTRODUCTION GENERALE	10
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	14
I. LA POMME GENERALITES	15
I.1. Données économiques (pommes fraîches et transformées)	15
I.2. Composition du fruit.....	15
I.3. Développement et conservation	16
I.4. Les procédés de transformation	17
II. LA TEXTURE DES POMMES.....	20
II.1. Définition de la texture.....	20
II.2. Approche multi échelle de la texture (intra fruit)	21
II.2.1. Anatomie et histologie de la pomme.....	22
II.2.2. Organisation cellulaire : anisotropie.....	23
II.2.3. Turgescence et cohésion des tissus	25
II.2.4. Organisation et composition de la paroi cellulaire	26
II.2.5. Répartition des polysaccharides pariétaux dans le fruit et propriétés.....	31
III. FACTEURS DE VARIATION DE LA TEXTURE (EXTERNE)	34
III.1. Impact du génotype	34
III.2. Impact du stockage	34
III.3. Impact de la transformation	35
III.4. Conclusion.....	37
IV. COMPOSES D'INTERET NUTRITIONNEL DE LA POMME : LES POLYPHENOLS.....	38
IV.1. Nomenclature des différentes classes de polyphénols trouvés dans la pomme	38
IV.1.1. Les acides hydroxycinnamiques	38
IV.1.2. Les flavonoïdes.....	38
IV.2. Localisation cellulaire.....	41
IV.3. Localisation tissulaire	41
IV.4. Propriétés physicochimiques.....	42
IV.4.1. Effet mésomère et caractère acide des phénols.....	42
IV.4.2. Propriétés d'oxydation des polyphénols	43
IV.4.3. Propriétés de complexation avec d'autres composés.....	44
IV.5. Propriétés physiologiques : activité antioxydante	45
IV.6. Facteurs de variation	47
IV.6.1. Variété	47
IV.6.2. Maturité	47
IV.6.3. Stockage	48
IV.6.4. Impact de la transformation	51
IV.7. Conclusion.....	53
CONTEXTE, OBJECTIFS, HYPOTHESES, ET DEMARCHE GENERALE	54
I. CONTEXTE, OBJECTIFS ET HYPOTHESES	55
II. DEMARCHE EXPERIMENTALE GENERALE.....	57
II.1. Evaluation de l'impact de la transformation industrielle sur les propriétés mécaniques de différentes variétés de pomme.....	57

<i>II.2. Evolution des propriétés mécaniques des pommes au cours de la transformation: effet de la variété, du stockage, et de la durée des traitements thermiques.</i>	59
<i>II.3. Identification de marqueurs biochimiques liés à l'évolution de la texture des pommes</i>	59
<i>II.4. Suivi de l'évolution des composés phénoliques effet de la variété et de la transformation.</i>	60

MATERIEL ET METHODES61

I. MATERIEL	62
<i>I.1. Fruits</i>	62
<i>I.2. Procédés de transformation</i>	63
I.2.1. 5 ^{ème} gamme	63
I.2.2. Spécialité fruitière	64
II. METHODES	65
<i>II.1. Echantillonnage</i>	65
II.1.1. Analyse de la texture	65
II.1.2. Analyses des composés d'intérêt nutritionnel et de l'acidité titrable	66
<i>II.2. Techniques d'analyse de la texture des fruits</i>	67
II.2.1. Pénétrométrie	67
II.2.2. Double compression	67
II.2.3. Compression par extrusion.....	69
II.2.4. Teneur en cubes.....	69
II.2.5. Ecoulement Bostwick.....	69
II.2.6. Analyse sensorielle.....	70
<i>II.3. Techniques d'analyse des composés biochimiques</i>	71
II.3.1. Polysaccharides pariétaux de la pomme.....	71
II.3.2. Polyphénols et activité antioxydante.....	75
<i>II.4. Autres analyses physicochimiques : acidité titrable et réfractométrie</i>	78
<i>II.5. Analyses statistiques</i>	78

RESULTATS ET DISCUSSION80

PARTIE 1 : CRIBLAGE VARIETAL, VARIETES LES PLUS ADAPTEES A CHAQUE TYPE DE PROCEDE DE TRANSFORMATION	81
<i>I. Introduction</i>	82
<i>II. Propriétés mécaniques des pommes fraîches</i>	82
<i>III. Propriétés mécaniques des pommes transformées</i>	88
III.1. Pommes 5 ^{ème} gamme.....	88
III.2. Spécialité fruitière.....	93
<i>IV. Conclusion et bilan de la première partie</i>	96
PARTIE 2 : ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES DES POMMES AU COURS DE LA TRANSFORMATION : EFFET VARIETAL, IMPACT DU STOCKAGE ET DE LA DUREE DE CUISSON	97
I. RAPPEL SUR L'ENSEMBLE DES MESURES REALISEES	98
II. CARACTERISATION DES POMMES FRAICHES	98
<i>II.1. Introduction</i>	98
<i>II.2. Etude sur les pommes à la récolte</i>	99
<i>II.3. Etude sur les pommes stockées</i>	103
<i>II.4. Bilan sur l'étude des propriétés mécaniques des pommes fraîches</i>	107
III. CARACTERISATION DES POMMES TRANSFORMEES A LA RECOLTE	109
<i>III.1. Procédé 5^{ème} gamme</i>	110
III.1.1. Caractérisation des pommes ayant été soumises à une transformation moyenne	110
III.1.2. Impact de la durée de cuisson	112
III.1.3. Analyse sensorielle des produits transformés	116
III.1.4. Etude des relations entre les paramètres sensoriels et instrumentaux des pommes 5 ^{ème} gamme	123
III.1.5. Conclusion	125

III.2. Procédé spécialité fruitière à base de pommes	126
III.2.1. Caractérisation des pommes ayant été soumises à une transformation moyenne	126
III.2.2. Impact de la durée du traitement thermique.....	128
III.2.3. Conclusion	130
III.3. Bilan sur les propriétés mécaniques des pommes transformées à la récolte	131
IV. CARACTERISATION DES POMMES TRANSFORMEES APRES UN STOCKAGE PROLONGE.....	132
IV.1. Procédé 5 ^{ème} gamme.....	132
IV.1.1. Caractérisation des propriétés mécaniques des pommes, influence du stockage et de la durée du traitement thermique.....	132
IV.1.2. Analyse sensorielle des produits transformés	136
IV.1.3. Conclusion	141
IV.2. Procédé spécialité fruitière à base de pommes.....	142
IV.2.1. Caractérisation des propriétés mécaniques des produits, influence du stockage de la variété de pomme et de la durée du traitement thermique.....	142
IV.2.2. Conclusion.....	145
IV.3. Bilan sur les propriétés mécaniques des pommes transformées après un stockage prolongé.....	146
IV. CONCLUSION	146
PARTIE 3 : IDENTIFICATION ET SUIVI DE MARQUEURS EN LIEN AVEC L'EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES DES FRUITS FRAIS ET TRANSFORMES	148
I. RAPPEL SUR L'ENSEMBLE DES MESURES REALISEES	149
II. CARACTERISATION DES POMMES FRAICHES : EFFET VARIETAL ET STOCKAGE	150
II.1. Introduction	150
II.2. Etude sur les teneurs en MIA, son résidu, et les fractions solubles à l'oxalate et au NaOH. ..	150
II.2.1. Effet variétal.....	150
II.2.2. Effet du stockage.....	151
II.3. Etude de la composition du MIA, et des fractions solubles à l'oxalate et au NaOH, à la récolte et au cours du stockage.....	153
II.3.1. Impact de la variété et du stockage sur la composition du MIA	153
II.3.2. Impact de la variété et du stockage sur la composition des fractions solubles.....	155
III. IMPACT DE LA TRANSFORMATION SUR LES POMMES A LA RECOLTE	160
III.1. Introduction.....	160
III.2. Modification de la teneur en polysaccharides pariétaux au cours de la cuisson.....	160
III.3. Modification de la composition des polysaccharides pariétaux au cours de la cuisson.....	163
III.3.1. Impact de la cuisson et de la variété sur la composition du MIA	163
III.3.2. Impact de la cuisson et de la variété sur la composition des fractions solubles.....	165
III.4. Bilan sur les pommes transformées à la récolte.....	169
IV. IMPACT DE LA TRANSFORMATION SUR LES POMMES STOCKEES	171
IV.1. Introduction	171
IV.2. Modification de la teneur en polysaccharides pariétaux au cours du stockage et de la cuisson	171
IV.3. Modification de la composition des polysaccharides pariétaux au cours du stockage et de la cuisson.....	173
IV.3.1. Impact de la cuisson et du stockage sur la composition du MIA.....	173
IV.3.2. Impact de la cuisson et du stockage sur la composition des fractions solubles	175
IV.4. Bilan sur les pommes transformées après un stockage prolongé	180
V. CONCLUSION	182
PARTIE 4: ETUDE DE L'IMPACT DE LA VARIETE, DE LA TRANSFORMATION SUR LES POLYPHENOLS ET L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES POMMES	184
I. RAPPEL SUR L'ENSEMBLE DES MESURES REALISEES	185
II. CARACTERISATION DES POMMES FRAICHES : EFFET VARIETAL	185
II.1. Introduction	185

II.2. Etude sur la teneur, le profil polyphénolique et l'activité antioxydante des pommes fraîches: effet de la variété.....	186
II.2.1. Polyphénols.....	186
II.2.2. Activité antioxydante	188
II.2.3. Conclusion	190
III. IMPACT DE LA TRANSFORMATION SUR LA TENEUR, LE PROFIL POLYPHENOLIQUE ET L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES POMMES	190
III.1. Introduction.....	190
III.2. Pommes 5 ^{ème} gamme	191
III.2.1. Polyphénols.....	191
III.2.2. Activité antioxydante.....	196
III.2.3. Bilan sur le procédé 5 ^{ème} gamme	198
III.3. Spécialités fruitières.....	201
III.3.1. Polyphénols.....	201
III.3.2. Activité antioxydante.....	205
III.3.3. Bilan sur les « spécialités fruitières ».....	207
III.4. Conclusion.....	210
CONCLUSION GENERALE.....	211
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	217

Liste des tableaux et figures

Liste des tableaux

Tableau 1 : Production de pommes en France par variété	15
Tableau 2 : composition moyenne d'une pomme à maturité.....	16
Tableau 3 : concentrations moyennes des composés polyphénoliques de la chair de plusieurs variétés de pomme ...	49
Tableau 4 : concentrations moyennes des composés polyphénoliques de la peau de plusieurs variétés de pomme ...	50
Tableau 5 : caractéristiques des pommes utilisées	62
Tableau 6 : liste des descripteurs utilisés par le panel de l'ESA pour l'étude du profil des pommes 5 ^{ème} gamme	70
Tableau 7: Gradients de séparation des composés en CLHP.	77
Tableau 8 : Influence du génotype sur les variables mesurées par pénétrométrie et double compression.	82
Tableau 9 : propriétés mécaniques, mesurées par pénétrométrie de 10 variétés de pommes.	83
Tableau 10 : propriétés mécaniques des pommes fraîches mesurées par double compression, de 10 variété de pommes	85
Tableau 11 : influence du génotype sur les variables mesurées par double compression.sur 8 variétés de pommes transformées	88
Tableau 12 : propriétés mécaniques mesurées par double compression, de 8 variété de pommes transformées	90
Tableau 13 : pourcentage de dureté préservée après transformation.....	91
Tableau 14 : Influence du génotype sur les variables mesurées par extrusion, la teneur en cubes, et l'écoulement Bostwick, sur 10 variétés de pommes.....	93
Tableau 15 : propriétés mécaniques mesurées par compression extrusion, teneur en cubes, et écoulement Bostwick de 10 variété de pommes	94
Tableau 16 : récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation physique et sensorielle des pommes fraîches et transformées.	98
Tableau 17 : influence du génotype sur les variables mesurées par pénétrométrie et double compression.	99
Tableau 18 : propriétés mécaniques, mesurées par pénétrométrie de 6 variétés de pommes	100
Tableau 19 : propriétés mécaniques mesurées par double compression, de 6 variétés de pommes	102
Tableau 20 : influence du génotype et du stockage sur les variables mesurées par pénétrométrie et double compression.	103
Tableau 21 : évolution des propriétés mécaniques de 6 variétés de pommes évaluées par pénétrométrie au cours d'un stockage prolongé (6 mois) sous atmosphère contrôlée.....	104
Tableau 22 : évolution des propriétés mécaniques de 6 variétés de pommes évaluées par pénétrométrie au cours d'un stockage prolongé (6 mois) sous atmosphère contrôlée.....	105
Tableau 23 : pourcentage d'évolution des paramètres mécaniques analysés par double compression des pommes à la récolte et conservées 6 mois sous atmosphère contrôlée.....	109
Tableau 24 : influence du génotype sur les variables mesurées par double compression sur 5 pommes transformées 5 ^{ème} gamme.	110
Tableau 25 : propriétés mécaniques mesurées par double compression, de 5 variétés de pommes 5 ^{ème} gamme	111
Tableau 26 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des courbes de double compression.....	112
Tableau 27 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5 ^{ème} gamme.....	117
Tableau 28 : liste des descripteurs conservés pour l'analyse des propriétés sensorielles des fruits 5 ^{ème} gamme.	118
Tableau 29 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5 ^{ème} gamme avec effet variété et cuisson.....	119
Tableau 30 : notes moyennes des descripteurs sensoriels utilisés pour la caractérisation des pommes 5 ^{ème} gamme.	122
Tableau 31 : coefficients de corrélation de Pearson calculés entre les 6 descripteurs sensoriels et les 9 paramètres de double compression des pommes 5 ^{ème} gamme (n=12).....	124
Tableau 32 : influence du génotype sur les variables mesurées par extrusion, la teneur en cubes, et l'écoulement Bostwick.	126
Tableau 33 : propriétés mécaniques mesurées par compression extrusion, taux de cubes, et écoulement Bostwick de 4 variétés de pommes.....	127
Tableau 34 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des mesures de taux de cube, d'écoulement et de compression par extrusion.....	128

Tableau 35 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des courbes de double compression pour la variété Cripps Pink.....	133
Tableau 36 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5 ^{ème} gamme transformées après un stockage prolongé, avec effet variété et cuisson.....	137
Tableau 37 : notes moyennes des descripteurs sensoriels utilisés pour la caractérisation des pommes 5 ^{ème} gamme après 6 mois de stockage.....	139
Tableau 38 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5 ^{ème} gamme transformées à la récolte ou après un stockage prolongé, pendant 25 et 40 minutes.	140
Tableau 39 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des mesures de teneur en cube et d'écoulement des variétés Cripps Pink, Royal Gala.....	142
Tableau 40 : récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation des polysaccharides pariétaux des pommes fraîches et 5 ^{ème} gamme.	149
Tableau 41 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 1 facteur sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles.	150
Tableau 42 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate et NaOH, ainsi que du résidu du MIA pour les pommes fraîches à la récolte	151
Tableau 43 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 1 facteur sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles.	152
Tableau 44 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate et NaOH, ainsi que du résidu du MIA pour les pommes fraîches à la récolte et après un stockage prolongé.	152
Tableau 45 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique du MIA.....	153
Tableau 46 : composition moyenne du MIA en fonction de la variété et du stockage.....	154
Tableau 47 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique du MIA.....	154
Tableau 48 : composition moyenne du MIA de la variété Royal Gala en fonction du stockage.....	155
Tableau 49 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique de la fraction oxalate.....	156
Tableau 50 : composition moyenne de la fraction oxalate en fonction de la variété et du stockage.	156
Tableau 51 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique de la fraction oxalate.....	157
Tableau 52 : composition moyenne de la fraction oxalate du stockage.	157
Tableau 53 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique de la fraction NaOH.....	158
Tableau 54 : composition moyenne de la fraction NA en fonction de la variété et du stockage. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet variétal significatif au test LSD de Fisher à 5%.....	158
Tableau 55 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique de la fraction NaOH.....	159
Tableau 56 : composition moyenne de la fraction NA en fonction de la durée de stockage.....	159
Tableau 57 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles sur pommes fraîches et transformées.....	161
Tableau 58 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate et NaOH, ainsi que du résidu du MIA pour les pommes fraîches à la récolte	161
Tableau 59 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique du MIA au cours de la cuisson, en fonction de la variété.....	163
Tableau 60 : composition moyenne du MIA en fonction de la variété et de la durée de cuisson.....	164
Tableau 61 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite à l'oxalate d'ammonium, au cours de la cuisson, en fonction de la variété.....	165
Tableau 62 : composition moyenne de la fraction du MIA extraite à l'oxalate d'ammonium en fonction de la variété et de la durée de cuisson.....	165
Tableau 63 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite au NaOH, au cours de la cuisson, en fonction de la variété.	166
Tableau 64 : composition moyenne de la fraction du MIA extraite à la soude en fonction de la variété et de la durée de cuisson.....	167
Tableau 65 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique des jus de cuisson, en fonction de la variété et du temps de cuisson.	168
Tableau 66 : composition moyenne des jus de cuissons, en fonction de la variété et de la durée de cuisson.	168
Tableau 67 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles sur pommes fraîches et transformées.....	172

Tableau 68 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate, NaOH, ainsi que du résidu du MIA et des jus de cuisson pour les pommes fraîches, transformées à la récolte et après un stockage prolongé.....	172
Tableau 69 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique du MIA au cours de la cuisson, en fonction de la durée de stockage.....	173
Tableau 70 : composition moyenne du MIA en fonction du stockage et de la durée de cuisson.....	174
Tableau 71 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite à l'oxalate d'ammonium, au cours de la cuisson, en fonction du stockage.....	175
Tableau 72 : composition moyenne de la fraction extraite du MIA à l'oxalate d'ammonium, en fonction du stockage et de la durée de cuisson.....	176
Tableau 73 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite au NaOH, au cours de la cuisson, en fonction du stockage.....	177
Tableau 74 : composition moyenne de la fraction extraites du MIA au NaOH, en fonction du stockage et de la durée de cuisson.....	177
Tableau 75 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA sur la composition osidique des jus de cuisson, en fonction du stockage et du temps de cuisson.....	179
Tableau 76 : composition moyenne des jus de cuissons, en fonction du stockage et de la durée de cuisson.....	179
Tableau 77 : récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation chimique des pommes fraîches et transformées.....	185
Tableau 78 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA sur les variables calculées à partir des analyses de la composition phénolique des pommes.....	186
Tableau 79 : composition polyphénolique moyenne de la chair des pommes Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Cripps Pink, et Royal Gala.....	187
Tableau 80 : composition phénolique moyenne de la chair des pommes Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala, trouvées dans la littérature.....	187
Tableau 81 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA sur les variables calculées à partir des analyses la capacité antioxydante des pommes.....	188
Tableau 82 : Données moyennes d'évaluation de la capacité antioxydante par deux méthodes, des pommes Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala.....	189
Tableau 83 : valeurs F de Fisher et probabilités associées des ANOVA sur la teneur en matière sèche produits et leur composition polyphénolique.....	191
Tableau 84 : évolution des composés phénoliques et de la matière sèche des pommes au cours du procédé 5 ^{ème} gamme, en fonction de la variété.....	193
Tableau 85 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA sur les variables calculées à partir des analyses la capacité antioxydante des pommes.....	196
Tableau 86 : évolution de la capacité antioxydante des pommes au cours du procédé 5 ^{ème} gamme, en fonction de la variété.....	197
Tableau 87 : valeurs F de Fisher et probabilités associées des ANOVA sur la teneur en matière sèche produits et leur composition polyphénolique.....	201
Tableau 88 : évolution des composés phénoliques et de la matière sèche des pommes au cours du procédé « spécialité fruitière », en fonction de la variété.....	203
Tableau 89 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA sur les variables calculées à partir des analyses la capacité antioxydante des pommes.....	206
Tableau 90 : évolution de la capacité antioxydante des pommes au cours du procédé 5 ^{ème} gamme, en fonction de la variété.....	206

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique des différentes voies technologiques utilisables pour la transformation des fruits en préservant leur structure initiale.....	19
Figure 2 : Représentation schématique des grandes étapes de fabrication de la compote, de la purée et du jus de pomme	19
Figure 3 : Représentation schématique des différents niveaux de structure contribuant aux propriétés mécaniques des fruits	22
Figure 4 : structure anatomique générale d'une pomme	22
Figure 5 : coupe schématique des couches cellulaires périphériques d'une pomme à maturité.....	23
Figure 6 : coupe schématique d'une section radial de cortex de pommes, illustrant l'organisation des cellules au sein du parenchyme cortical.	24
Figure 7 : observation au microscope électronique à balayage des tissus parenchymateux d'une pomme mûre (a) et trop mûre (b)	26
Figure 8: structure du polymère de cellulose	27
Figure 9 : représentation schématique des différents polyosides constitutifs des pectines	30
Figure 10 : modèle de structure de la paroi primaire d'un végétal. Seule une couche est représentée.....	31
Figure 11 : schéma de gélification des pectines faiblement méthylées en présence d'ions Ca^{2+} ; modèle de la « boîte à œufs ».....	33
Figure 12 : mécanisme de dégradation des pectines par β élimination	36
Figure 13 : mécanisme de dégradation des pectines en présence de pectinéméthylestérases et de polygalacturonases	36
Figure 14 : structure des principaux acides et esters hydroxycinnamiques rencontrés dans la pomme	38
Figure 15 : structure générale des flavonoïdes.....	38
Figure 16 : structure des dihydrochalcones de la pomme	39
Figure 17 : structure des principaux flavonols de la pomme.....	39
Figure 18 : Structure des flavan-3-ols monomères de la pomme	40
Figure 19 : structure générale des proanthocyanidines	40
Figure 20 : structure des anthocyanes de la pomme.....	41
Figure 21 : délocalisation des électrons sur le cycle phénolique, effet mésomère	42
Figure 22 : Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement d'origine enzymatique.....	44
Figure 23 : réactions possibles des antioxydants sur des radicaux libres	46
Figure 24 : mécanisme antioxydant SET	46
Figure 25 : schéma de la démarche expérimentale de l'étude.....	58
Figure 26 : schéma récapitulatif de la fabrication industrielle des pommes 5 ^{ème} gamme.....	63
Figure 27 : schéma récapitulatif de la fabrication de la spécialité fruitière à base de pomme	64
Figure 28 : schéma récapitulatif du protocole d'échantillonnage global réalisé pour la totalité des analyses	65
Figure 29 : protocole d'échantillonnage des pommes pour l'analyse des composés d'intérêt nutritionnel et l'acidité titrable.	66
Figure 30 : Courbe force-déplacement issue de la mesure de pénétrométrie sur des ½ pommes fraîches.....	67
Figure 31 : Schéma du protocole d'échantillonnage pour l'analyse des pommes en double compression, et d'une courbe typique obtenue lors de cette analyse.	68
Figure 32 : Courbe force-déplacement issue de la compression par extrusion de produits dits « spécialité fruitière ».	69
Figure 33 : schéma réactionnel de dosage des acides uroniques	73
Figure 34 : schéma de la procédure d'extraction des composés phénoliques	76
Figure 35 : Courbe de double compression typique obtenue sur pomme fraîche.....	85
Figure 36 : Courbe de double compression obtenue sur pomme transformée	90
Figure 37 : effet de la transformation 5 ^{ème} gamme sur la classification de dureté mesurée après la première compression (H1) pour 10 variété de pommes.....	92
Figure 38 : courbe d'extrusion d'un échantillon de spécialité fruitière à base de pomme	94
Figure 39 : hiérarchie de fermeté mesurée lors du premier cycle de compression (W_{H1}) , lors de la compression par extrusion de 10 variété de pommes, avant et après transformation industrielle.	95
Figure 40 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de compression et de pénétrométrie de 5 variétés de pommes stockées pendant 6 mois sous atmosphère contrôlée.	108

Figure 41 : effet de la transformation 5 ^{ème} gamme sur la classification de dureté mesurée après la première compression (H1) entre 5 variétés de pommes.	112
Figure 42 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de compression de 5 variétés de pommes transformées 5 ^{ème} gamme soumises à 3 barèmes de cuisson temps/T°C : 20 min/95°C (20), 25 min/95°C (25), 40 min/95°C (40)) et cercle des corrélations associé (a).....	113
Figure 43 : évolution du paramètre de double compression H1 en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C.....	115
Figure 44 : évolution du paramètre de double compression cohésion en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C.	115
Figure 45 : ACP pour un descripteur (humidité : A, fermeté : B), avec les juges en variables.....	118
Figure 46 : évolution du descripteur sensoriel « fermeté » en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C.....	120
Figure 47 : évolution du descripteur sensoriel « Visuel Couleur » en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C.....	120
Figure 48 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données sensorielles de 4 variétés de pommes transformées 5 ^{ème} gamme soumises	121
Figure 49 : évolution des paramètres rhéologiques en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 85°C.	129
Figure 50 : exemple de courbe de compression par extrusion obtenue sur un échantillon de spécialité fruitière à base de pomme Cripps Pink cuite pendant 60 minutes à 85°C.	129
Figure 51 : échantillons de pommes transformées après un stockage prolongé.....	133
Figure 52 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de double compression de pommes transformées 5 ^{ème} gamme de la variété Cripps Pink (CP) soumises à 3 barèmes de cuisson temps/T°C : 20 min/95°C (20), 25 min/95°C (25), 40 min/95°C (40)) après récolte (T0) ou un stockage prolongé (T6).....	134
Figure 53 : évolution du paramètre de double compression H1 en fonction de la période de transformation (à la récolte : T0, après un stockage prolongé : T6) et de la durée de cuisson à 95°C.	135
Figure 54 : évolution du descripteur sensoriel « fermeté » en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C.....	138
Figure 55 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données sensorielles de 4 variétés de pommes transformées 5 ^{ème} gamme soumises à 3 barèmes de cuisson temps/T°C : 25 min/95°C (20), 30 min/95°C (25), 40 min/95°C (40)).....	138
Figure 56 : évolution du taux de cubes et de l'écoulement des spécialités fruitières à base de pomme, cuites 45 minutes à 85°C, en fonction de la variété, et de la durée de stockage avant transformation.....	143
Figure 57 : évolution des paramètres de compression par extrusion des spécialités fruitières à base de pomme cuite 45 minutes à 85°C, en fonction de la variété, et de la durée de stockage avant transformation.....	143
Figure 58 : évolution des paramètres rhéologiques de la spécialité fruitières à base de pomme Cripps Pink en fonction du stockage et de la durée de cuisson à 85°C.....	144
Figure 59 : schéma récapitulatif de l'impact du procédé de transformation 5 ^{ème} gamme sur la teneur en polysaccharides pariétaux, les fractions solubles et leur composition, dans les pommes Granny Smith et Royal Gala.	170
Figure 60 : schéma récapitulatif de l'impact du procédé de transformation 5 ^{ème} gamme et du stockage sur la teneur en polysaccharides pariétaux, leurs fractions solubles et leur composition.	181
Figure 61 : schéma récapitulatif de l'ensemble des hypothèses émises sur l'impact du procédé de transformation 5 ^{ème} gamme sur la teneur en polyphénols des pommes et leur activité antioxydante.	200
Figure 62 : schéma récapitulatif de l'ensemble des hypothèses émises sur l'impact du procédé de transformation spécialité fruitière sur la teneur en polyphénols des pommes et leur activité antioxydante.	209

Introduction générale

Avec 1,5 Millions de tonnes produites en 2008, la pomme occupe le premier rang de la production française de fruits et c'est également le fruit le plus consommé et le plus exporté en France (SNP, 2008). Sa consommation s'étend par ailleurs en Europe et outre Atlantique (FAOSTAT, 2007). La multitude de variétés présentes sur le marché rend ce fruit facilement accessible toute l'année ce qui explique en partie cette forte demande. Sur la totalité des pommes produites en France, en 2008, environ 30% sont transformées, le reste étant consommé en frais (35%), ou destiné à l'exportation (35%) (SNP, 2008).

Par ailleurs, sans modification majeure du contexte actuel, la production mondiale de pommes de table devrait continuer à rester excédentaire (64 millions de tonnes) par rapport à la consommation (51 millions de tonnes) (FAOSTAT, 2007). En tenant compte de cette perspective, il est fort probable que le volume de fruits destiné à la transformation augmentera. En effet aujourd'hui, les pommes utilisées pour la transformation correspondent essentiellement à des écarts de production initialement destinés au marché du frais. De plus, les nouvelles variétés de pommes produites sont destinées en forte majorité au marché de la pomme de table.

Les principales filières de transformation des fruits en France concernent les conserves appertisées, les fruits stabilisés par déshydratation, surgélation ou confisage, et enfin les jus de fruits (Albagnac *et al.*, 2002). L'innovation dans la filière porte sur la conception de produits dans lesquels un maintien des bienfaits nutritionnels des fruits frais est assuré, mais également une qualité organoleptique satisfaisante.

C'est dans ce contexte qu'a été réalisée la thèse de Muriel Colin-Henrion, dont l'objectif était d'étudier le devenir de deux composés d'intérêt nutritionnel de la pomme (fibres et polyphénols) pendant sa transformation tout en analysant les propriétés physicochimiques et organoleptiques des produits finis (compote et pommes 4^{ème} gamme). Les résultats de cette étude ont mis à jour les étapes critiques des procédés. Dans le cas de la compote, la cuisson entraîne une solubilisation des pectines et des polyphénols qui sont ensuite dégradés par un stockage prolongé à température élevée dans un bac tampon. Dans le procédé 4^{ème} gamme, peu de changements sont visibles.

A la suite de ce premier bilan, le laboratoire GRAPPE a décidé d'élargir ces résultats à d'autres procédés, en mettant en œuvre un programme de travail permettant à la fois de rapprocher les partenaires régionaux de la production et les industriels, par le biais d'une thèse portant sur l'aptitude variétale des pommes du Val de Loire à la transformation industrielle.

Cette étude financée par la région Pays de la Loire a trois objectifs principaux :

- identifier et sélectionner les variétés les mieux adaptées à chaque type de transformation, par analyse des propriétés mécaniques des produits,
- évaluer l'impact de maturité post-récolte, la durée des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques, organoleptiques ainsi que les marqueurs biochimiques associés à la texture des produits,
- suivre le devenir des composés phénoliques ainsi que leur activité, en fonction de la variété, et au cours de la transformation industrielle.

Ce travail est réalisé en partenariat avec deux industriels et a donc porté sur deux types de transformations différentes : la 5^{ème} gamme et la « spécialité fruitière ». Ces procédés ont été choisis car ils constituent des produits innovants en lien avec les besoins actuels des consommateurs.

Afin de répondre aux objectifs présentés, cette étude est organisée en quatre parties:

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'état des connaissances sur la pomme. Après des généralités portant sur l'économie, la composition, le développement et la transformation du fruit, un point sur la texture est abordé. Cette partie montre la complexité de ce paramètre et présente les différents facteurs dont elle dépend. Par la suite, les marqueurs biochimiques en lien avec l'évolution de la texture sont présentés. Les polyphénols, composés d'intérêt nutritionnel importants de ce fruit sont abordés à la fin de ce chapitre.

A la suite de l'étude bibliographique, après une première partie rappelant le contexte, les hypothèses et objectifs du projet, la démarche expérimentale générale adoptée est exposée.

La troisième section de ce manuscrit présente les matériels et méthodes mis en œuvre pour la réalisation de ce travail. Le matériel végétal, les méthodes de caractérisation physique, sensorielle et biochimique des fruits frais et produits transformés y sont présentés, ainsi que les méthodes statistiques.

La section concernant les résultats et discussion est organisée en quatre chapitres. Le premier concerne l'étude de l'impact du génotype de la pomme sur les propriétés mécaniques des fruits transformés. Il a pour objectif d'identifier parmi un pool de 10 variétés, lesquelles sont les plus adaptées à chaque type de transformation. Dans le second chapitre, sur les 5 variétés de pommes sélectionnées pour leur bonne résistance aux procédés, l'influence de la maturité post récolte des fruits ainsi que la durée des traitements thermiques appliqués, sur les propriétés mécaniques et sensorielles des produits, est évaluée. Le troisième chapitre concerne l'évolution des marqueurs biochimiques associés à la texture des fruits. Il a pour objectif d'identifier comment évoluent les

polysaccharides pariétaux des fruits au cours de la transformation industrielle et du stockage. Enfin, le quatrième chapitre fait le bilan sur l'évolution de certains composés polyphénoliques au cours du procédé 5^{ème} gamme et « spécialité fruitière ».

Etude bibliographique

I. La pomme généralités

I.1. Données économiques (pommes fraîches et transformées)

Avec une production totale de 64255520 tonnes en 2007 (FAOSTAT, 2007), la pomme est un des fruits les plus cultivés dans le monde. La Chine est classée au 1^{er} rang mondial avec une production estimée à 25 millions de tonnes en 2005. L'union européenne produit en moyenne 10 millions de tonnes de fruits par an. La France est au sixième rang mondial et au deuxième rang Européen derrière l'Italie avec une production d'environ 1,7 millions de tonnes en 2007 (SNP, 2008). En France le marché de la pomme représente 610 millions d'euros. Trente cinq pourcent de la production sont destinés à la consommation nationale (pommes de table), 35% à l'exportation, le reste est destiné à la transformation (SNP, 2008). La pomme est le fruit le plus consommé dans notre pays : elle représente 22,6% de part de marché en volume, alors que les oranges et les bananes occupent respectivement 12,3% et 12,2% (SNP, 2008). D'après le baromètre du CTIFL (Christy, 2008), 90% des consommateurs de pommes l'utilisent comme « un fruit au dessert » ou « un dessert cuisiné », 35% de la consommation se fait à la cantine ou au restaurant. Les variétés les plus cultivées sont la Golden, la Gala, la Granny Smith, la Braeburn, les Rouges, la Cripps Pink, la Fuji (Tableau 1).

Tableau 1 : Production de pommes en France par variété (source : SNP, 2008)

Variétés	Récoltes 2007 (tonnes)	% variétés dans la récolte
Golden	615711	35,54
Gala	289742	17,30
Granny Smith	174154	11,18
Braeburn	144054	7,35
Rouges	74604	3,76
Cripps Pink	72871	4,56
Fuji	48529	3,26
Canada Grise	42370	2,47
Belchard	32934	2,13
Autres	180851	12,45
Total	1675820	100%

I.2. Composition du fruit

La pomme fraîche est un fruit de composition variée (tableau 2) principalement constitué d'eau (85,6%), et de glucides (13,8%) (USDA 2008). Elle est particulièrement riche en fibres avec une

teneur moyenne de 2,4g/100g, en sels minéraux, vitamines et acides organiques. Il est important de noter que ce tableau ne présente que la composition chimique moyenne du fruit et que celle-ci est susceptible d'être modifiée en fonction des variétés, du degré de maturité des fruits, de ses conditions de production et de stockage. Par ailleurs, la pomme est reconnue comme un produit ayant des bienfaits pour la santé car en plus de sa teneur élevée en fibres, des composés phénoliques sont présents en grande quantité dans sa chair et dans sa peau (180 mg équivalent acide gallique/100g fruit frais) (Brat *et al.*, 2006).

Tableau 2 : composition moyenne d'une pomme à maturité (USDA 2008).

Composition pour 100 g de fruit frais					
Composants (g)	Minéraux : (mg)		Vitamines et provitamines (mg)		Lipides (g)
Eau 85,6	Calcium	6	Vit A	3×10^{-3}	Ac gras saturés totaux
Protéines 0,26	Cuivre	0,027	Vit C	4,6	14:0 : 1×10^{-3}
Lipides 0,17	Fer	0,12	Vit B-6	$4,1 \times 10^{-2}$	16:0 $2,4 \times 10^{-2}$
Glucides 13,81	Magnésium	5	Choline, total	3,4	18:0 3×10^{-3}
Fibres 2,4	Phosphore	11	Vit E, α -tocopherol	18×10^{-2}	Ac gras mono insaturés totaux
Acides organiques 0,6	Potassium	107	Folate	3×10^{-3}	18:1 7×10^{-3}
	Sodium	1	Vit K	$2,2 \times 10^{-3}$	Ac gras poly insaturés totaux
	Zinc	0,04	Riboflavine	$2,6 \times 10^{-2}$	18:2 $4,3 \times 10^{-2}$
			Thiamine	$1,7 \times 10^{-2}$	18:3 9×10^{-3}
			β -carotene (μ g)	27×10^{-3}	
			β -cryptoxanthine	11×10^{-3}	
			Luteine + zeaxanthine (μ g)	29×10^{-3}	

1.3. Développement et conservation

Il existe plusieurs étapes lors de la croissance du fruit (Hellier *et al.*, 2000). La première étape correspond à la multiplication cellulaire et à la diversification tissulaire, c'est la **pré anthèse**. Cette phase est suivie par l'**anthèse**, caractérisée par l'arrêt de la croissance des tissus et l'accumulation des substances de réserve (amidon et acides organiques). Suite à ces événements à lieu la **maturation** du fruit : un ensemble de changements biochimiques et physiologiques ont lieu et confèrent au fruit ses caractéristiques organoleptiques (arôme odeur, couleur, jutosité...). Enfin, le fruit entre dans une période de **sénescence** conduisant à la dégradation de ses cellules et à son pourrissement.

La conservation d'une pomme passe avant tout par la maîtrise de sa maturation. Ce fruit est dit **climactérique**. Le terme climactérique signifie que le fruit est à une période critique de son

développement car il va passer d'un état non mur à un stade mûr précédent la sénescence (Baron, 2007). Sa maturation est accompagnée d'un pic dans la vitesse de respiration et d'une forte augmentation de la synthèse d'éthylène. Au stade de maturité optimale, l'amidon est généralement hydrolysé en glucides solubles et la teneur en acides organiques diminue car ceux-ci s'oxydent au cours de la respiration du fruit (Fischer *et al.*, 1992). Par ailleurs, une diminution de la fermeté des fruits est observée. Ce ramollissement du fruit serait dû à une perte de l'adhésion intercellulaire induite par l'action de certaines enzymes dont notamment la pectine méthylestérase et la polygalacturonase (Jonhston *et al.*, 2002). Pour maîtriser la conservation des pommes, il est nécessaire de maîtriser la synthèse d'éthylène du fruit déclenché par la récolte. Cette hormone du stress a pour effet d'accélérer le phénomène de maturation (Pech, *et al.*, 2002). Ainsi, deux solutions sont actuellement utilisées, la cueillette du fruit avant la crise climactérique, et la conservation sous atmosphère contrôlée. L'entreposage dans une atmosphère convenablement appauvrie en oxygène et modérément enrichie en CO₂ par rapport à l'air normal renforce l'effet de la réfrigération sur l'activité vitale des tissus (Moras et Chapon, 1984). Comme l'abaissement de la température, les basses teneurs en oxygène diminuent l'intensité respiratoire des fruits et par conséquent la consommation de substrats. Il en résulte un allongement de la durée de survie. L'augmentation du taux de gaz carbonique dans l'atmosphère a une action frénatrice sur le métabolisme du fruit, et permet un meilleur maintien de l'acidité et de la fermeté. Généralement pour conserver des pommes plusieurs mois, les fruits sont entreposés à une température entre 0 et 3°C, avec une teneur en oxygène rarement inférieure à 3% ou des teneurs en CO₂ de 3 à 5% (Moras et Chapon, 1984).

1.4. Les procédés de transformation

Différents procédés peuvent être utilisés pour augmenter la durée de conservation des fruits. Ces méthodes s'appuient, d'une part, sur une série de prétraitements pour préparer les fruits et les rendre aptes à subir les procédés de transformation et d'autre part, sur la mise en œuvre d'opérations technologiques de conservation afin de maîtriser les principales voies de dégradation des fruits frais (Cuq et Brat 2007). Les produits alimentaires, en fonction de leur mode de conservation, sont classés en six gammes (Bolnot, 2009):

- La **première gamme** concerne les produits simplement nettoyés, n'ayant pas fait l'objet de traitements. Ce sont les produits "frais".
- La **deuxième gamme** est représentée par les produits stérilisés en "conserves", qu'il s'agisse de boîtes métalliques ou de bocaux.
- La **troisième gamme** comprend tous les produits congelés ou surgelés. Leur mise en oeuvre nécessite une zone de stockage à température négative ainsi qu'une zone de déballage.
- La **quatrième gamme** concerne les produits non cuits, prêts à l'emploi. Présentés sous conditionnements spécifiques (sacs plastiques, éventuellement atmosphère contrôlée), ils nécessitent d'être stockés en chambre froide pendant leur durée de conservation.
- La **cinquième gamme** correspond aux légumes ou fruits précuits conditionnés sous vide et pasteurisés. Les plats cuisinés à l'avance puis conditionnés en poches plastiques sont souvent inclus dans la cinquième gamme, car celle-ci ne possède pas de définition "réglementaire".
- Le terme de **sixième gamme** est parfois associé aux produits lyophilisés ou ayant fait l'objet d'un traitement ionisant. Il n'existe pas de consensus réel autour de la définition de cette gamme.

La figure 1 détaille les principales étapes de transformation pour chaque gamme de produit. Il est important de noter que pour les procédés décrits ci-dessous, le fruit n'est pas complètement déstructuré. On y retrouve la catégorie des « fruits prêts à l'emploi » où se regroupent les produits qui, d'une part, ont subi des transformations technologiques « douces » (produits de 1^{ère} et 4^{ème} gamme), la catégorie des « fruits congelés » où se regroupent les produits conservés par la mise en oeuvre de températures négatives suffisantes pour bloquer les réactions de dégradation (produits de 3^{ème} gamme) ; et la catégorie des « conserves de fruits » où se regroupent les produits pour lesquels un traitement thermique a été mis en oeuvre afin d'inactiver les facteurs à l'origine des réactions de dégradation des fruits (microbiologiques, physiologiques et enzymatiques) et qui sont conditionnés dans un

emballage empêchant les recontaminations au cours du stockage (produits de 2^{ème} gamme)(Cuq et Brat 2007).

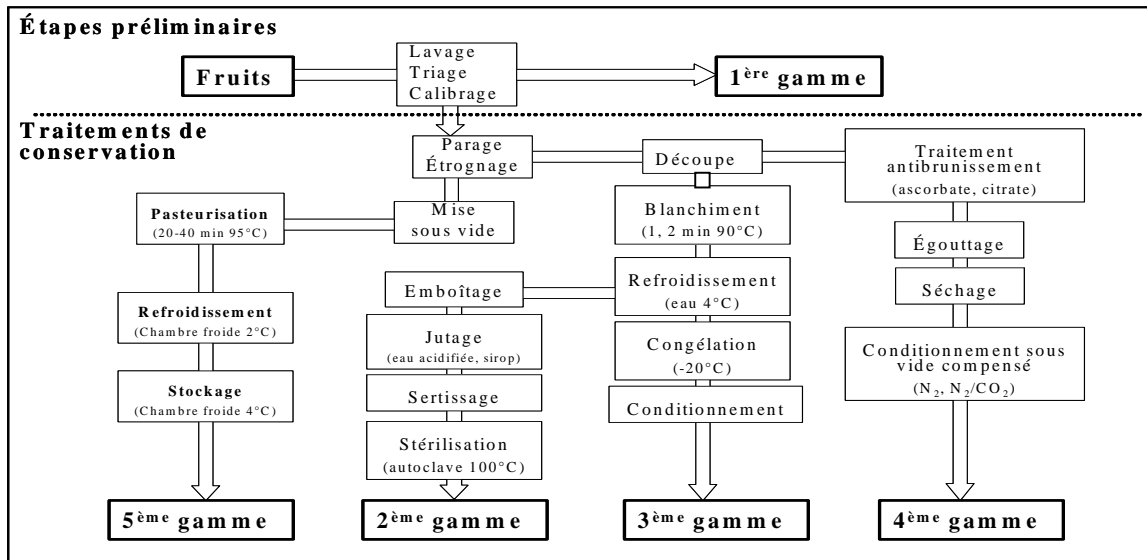


Figure 1 : Représentation schématique des différentes voies technologiques utilisables pour la transformation des fruits en préservant leur structure initiale (adapté de Cuq et Brat, 2007).

La transformation des fruits sous différentes formes de boissons (jus, nectars, boisson à base de fruits) apparaît comme la plus importante voie de transformation en France (Cuq et Brat 2007). Les principaux produits issus de la transformation de la pomme sont les compotes, les purées, les concentrés ainsi que les jus. La figure 2 présente les principales étapes de ces procédés.

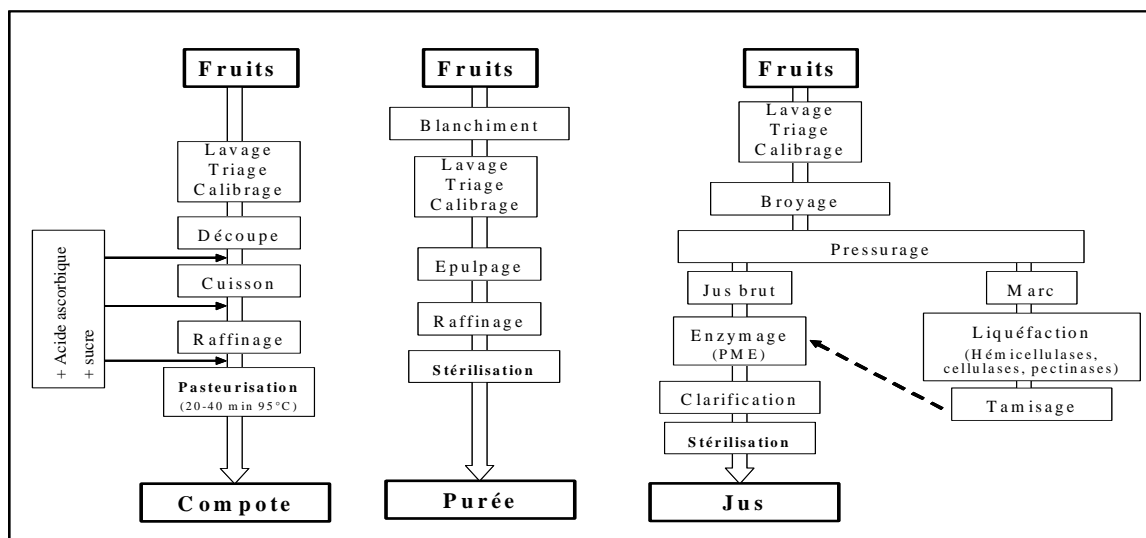


Figure 2 : Représentation schématique des grandes étapes de fabrication de la compote (Colin-Henrion 2008), de la purée et du jus de pomme (Cuq et Brat, 2007).

La qualité des produits définira leur acceptabilité par les consommateurs. Concernant la pomme, les paramètres déterminant la qualité sont représentés par l'équilibre sucre-acide, la couleur, le diamètre et la texture du fruit (Harker *et al.*, 2008). Or les procédés de transformation peuvent affecter grandement ces paramètres et notamment la texture du fruit qui se déstructure sous l'influence des différentes opérations unitaires (découpe, broyage, blanchiment, cuisson etc.). Il apparaît donc important de comprendre et d'étudier la texture du fruit.

II. La texture des pommes

II.1. Définition de la texture

La texture est une notion complexe à définir car elle fait intervenir de nombreuses composantes. Szczesniak, (2002) la définit comme « l'ensemble des manifestations sensorielles et fonctionnelles des propriétés structurales, mécaniques et de surface d'un aliment détectées par le toucher, le goût, la vue et l'ouïe ». Selon Bourne, (2002), la texture regroupe les caractéristiques physiques résultant de la structure des aliments, perçues principalement par le sens du toucher lors de la déformation, de la désintégration ou de l'écoulement de l'aliment sous l'action d'une force. D'après la norme ISO 5492 : 1992 (AFNOR 2002), la texture correspond à l'ensemble des propriétés mécaniques, géométriques, et de surface d'un produit perceptibles par les mécanorécepteurs, les récepteurs tactiles et éventuellement par les récepteurs visuels et auditifs.

Les propriétés mécaniques sont celles liées au comportement du produit lorsqu'il est soumis à une contrainte. Elles comprennent 5 caractéristiques primaires (AFNOR 2002):

- la dureté : liée à la force nécessaire pour déformer un produit,
- la cohésion : niveau de déformation maximal du produit avant sa rupture sous la contrainte,
- la viscosité : résistance d'un produit à l'écoulement, force nécessaire pour aspirer un produit dans une cuillère, ou pour l'appliquer sur un substrat.
- l'élasticité : propriété mécanique en relation avec la rapidité de récupération d'un produit après application d'une force déformante, et avec la façon dont le matériau déformé retrouve sa condition initiale après que la force déformante ait cessé,
- l'adhérence : force nécessaire pour ôter un produit qui adhère à la cavité buccale ou un autre substrat.

Les propriétés géométriques (AFNOR 2002), sont liées aux dimensions, à la forme, et à l'arrangement des particules dans un produit.

Les termes organoleptiques utilisés généralement pour définir les composantes texturales de la pomme sont la fermeté, la farinosité, la jutosité, le croquant, le granuleux (Harker *et al.*, 2000). Ces paramètres sont dépendants de la structure du fruit, des tissus, de la pression osmotique des cellules, l'adhésion cellulaire, la rigidité et l'élasticité des parois cellulaires (Waldron, *et al.*, 2003). Ils seront étudiés dans les chapitres suivants.

II.2. Approche multi échelle de la texture (intra fruit)

Selon Waldron *et al.* (1997, 2003), lorsqu'un fruit est consommé, sa texture est déterminée principalement, par la façon dont ses tissus se déforment et se rompent. Les propriétés mécaniques de ces tissus sont dépendantes de la contribution des différents niveaux de structure et de l'interaction de ces niveaux entre eux. Waldron *et al.* (2003), ont schématisé l'influence de la structure d'un fruit sur sa texture à différentes échelles (figure 3).

Ainsi, la texture des pommes dépend des propriétés mécaniques des tissus, de l'agencement des cellules les composent, de leur pression de turgescence, et de l'épaisseur des parois. Enfin, elle est aussi dépendante de la composition chimique des parois cellulaires.

Hiérarchisés de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, il y a 5 niveaux (Waldron, *et al.*, 2003):

- le fruit, composé de divers tissus,
- le tissu, composé de cellules, et dont les propriétés mécaniques seront dépendantes de l'adhésion des cellules entre elles, et de la turgescence,
- la cellule dont la morphologie est dépendante de la pression de turgescence et de l'épaisseur des parois,
- la paroi cellulaire constituée de polymères végétaux,
- les polymères de la paroi cellulaire qui constituent la base du squelette moléculaire.

Les chapitres suivants décriront la relation entre la structure et la texture de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

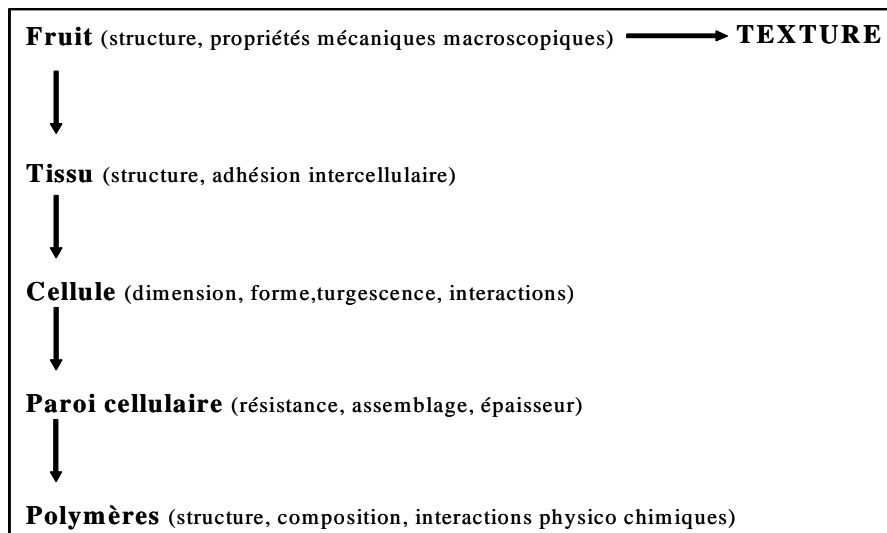


Figure 3 : Représentation schématique des différents niveaux de structure contribuant aux propriétés mécaniques des fruits (Waldron, *et al.*, 2003).

II.2.1. Anatomie et histologie de la pomme

Le pommier est un angiosperme appartenant à la famille des Rosacées, sous famille des Maloïdées (arbres fruitiers à pépins) et au genre *Malus*. La pomme est considérée généralement comme une baie contenant des pépins. A maturité, ce fruit est constitué extérieurement de trois zones (figure 4) (Bondoux, 1992) :

- le pédoncule et la cuvette pédonculaire,
- la cuvette oculaire et l'œil,
- la partie globuleuse qui s'étend entre les deux zones précédentes.

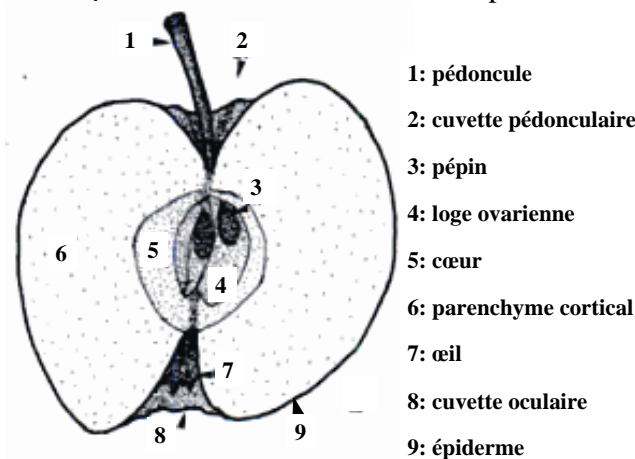


Figure 4 : structure anatomique générale d'une pomme (Bondoux, 1992)

En coupe longitudinale, la structure interne des pommes est constituée de trois zones tissulaires bien distinctes (Bondoux, 1992) : au centre, **la partie ovarienne ou endocarpe** contenant les loges des pépins, à la périphérie, **le parenchyme cortical, cortex ou mésocarpe**, zone de réserve du fruit. La partie la plus externe est **l'épiderme**.

D'un point de vue histologique, une coupe transversale du fruit permet de mettre en évidence les couches cellulaires suivantes (figure 5):

- l'**épiderme**, zone où les cellules sont surmontées par la **cuticule**, de nature lipidique,
- l'**hypoderme**, constitué de plusieurs couches de cellules allongées dans le sens tangentiel et à parois épaisses,
- le **parenchyme cortical** constitué de cellules de grande taille et de forme arrondie.

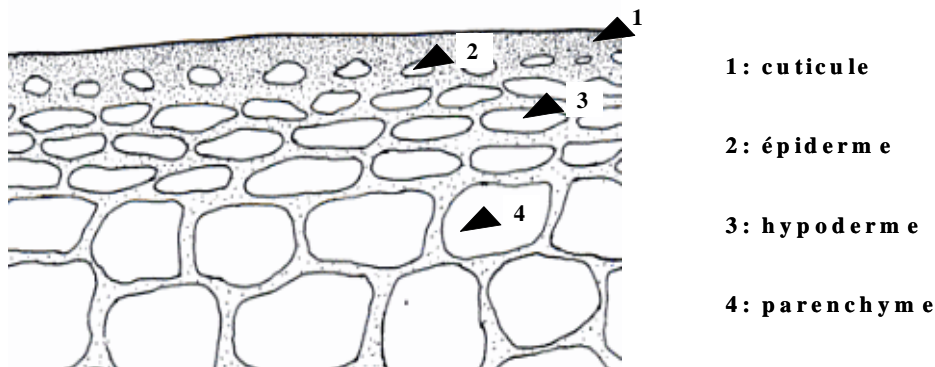


Figure 5 : coupe schématique des couches cellulaires périphériques d'une pomme à maturité (Bondoux, 1992)

Khan et Vincent (1991) ont étudié par compression uniaxiale les propriétés mécaniques de pommes entières. Ils ont montré que lorsque la compression est réalisée sur une pomme dont l'axe pédoncule/cuvette oculaire est parallèle à la sonde (axe radial), les tissus se déforment et se détériorent irrémédiablement. Lorsque cet axe est perpendiculaire à la sonde (axe vertical), le fruit peut supporter une déformation plus importante sans être endommagé. La peau du fruit orientée de cette façon, joue un rôle important dans la résistance à la compression. Ces propriétés mécaniques de la pomme sont associées aux propriétés des tissus qui la composent.

II.2.2. Organisation cellulaire : anisotropie

Une des caractéristiques du parenchyme cortical de la pomme est d'avoir des propriétés différentes en fonction de l'orientation dans laquelle les tissus sont soumis à des contraintes mécaniques. Ce phénomène, mis en évidence par Khan et Vincent (1989, 1993), Abbott *et al.* (1995) ainsi que Mavroudis *et al.* (2004), s'appelle l'anisotropie. L'organisation cellulaire de

cette zone tissulaire est à l'origine de ces différences (figure 6). La partie la plus externe du parenchyme contient des cellules de petite taille (50µm de diamètre) aplaties et sphériques. En progressant vers l'intérieur du fruit, le nombre et la taille des cellules augmentent linéairement (300µm). Celles-ci passent d'une forme sphérique à une forme allongée. Elles s'organisent en forme de colonnes radiales le long des tissus vasculaires et des espaces intercellulaires (Figure 6)

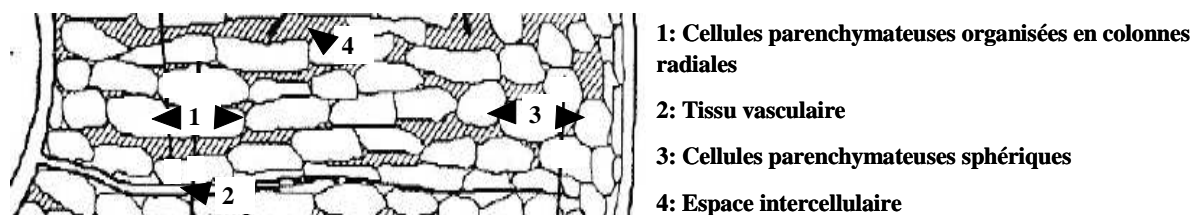


Figure 6 : coupe schématique d'une section radiale de cortex de pommes, illustrant l'organisation des cellules au sein du parenchyme cortical (Khan et Vincent, 1989).

Khan et Vincent (1993), ont montré que les propriétés mécaniques du tissu parenchymateux de la pomme sont associées à leurs propriétés structurales. En analysant la fracturabilité de pommes par des tests de compression, ils ont observé une tendance à la rupture des tissus plus importante en compression radiale qu'en compression tangentielle. Dans cette position, les tissus se déforment plus longtemps avant de se rompre. Les auteurs expliquent cette différence par la présence d'espaces intercellulaires de grande taille orientés radialement par lesquels la propagation de la fracture peut être facilitée (figure 6).

Abbott et Lu (1995), ont étudié les propriétés mécaniques de tissus parenchymateux de pomme. Les analyses ont été réalisées sur les variétés Delicious, Golden Delicious et Rome Beauty. Plusieurs facteurs ont été testés sur la résistance des tissus: l'orientation (radiale, verticale), la profondeur (de l'épiderme vers la loge ovarienne), et la hauteur (de la cuvette pédonculaire à la cuvette oculaire). Les auteurs ont montré que la déformation à la rupture des tissus était plus grande et l'élasticité (représentée par le module d'Young) plus faible, lorsque les pommes étaient comprimées verticalement plutôt que tangentiellement ou radialement. L'élasticité et la déformation à la rupture étaient significativement plus élevées au niveau de la zone proche de la loge ovarienne. Enfin, la zone de tissus proche de la cuvette oculaire de la pomme est apparue comme plus élastique que les zones proches de la cuvette pédonculaire. Par ailleurs, les auteurs ont montré que ces propriétés restaient relativement constantes autour du fruit et avaient tendance à se réduire au cours d'un stockage en post-récolte prolongé. Plus récemment, Mavroudis, *et al.* 2004, ont confirmé ces résultats sur les variétés Kim, Mutsu et Jonagold en observant que la

dureté des fruits était supérieure dans les zones proches de la loge ovarienne plutôt que de l'épiderme aussi bien en compression radiale que tangentielle. Par ailleurs, ils ont montré une croissance de 10% de la densité volumique tissulaire de l'épiderme vers la loge ovarienne et parallèlement, une diminution de 50 à 60 % de la porosité.

L'orientation des cellules parenchymateuses influence donc fortement la texture du fruit. Elle n'est cependant pas le seul facteur à prendre en compte pour expliquer les variations texturales de la pomme. La pression de turgescence ainsi que la cohésion des cellules peuvent avoir une influence majeure sur la résistance des tissus.

II.2.3. Turgescence et cohésion des tissus

La pression de turgescence est due à la contrainte exercée par les liquides intracellulaires contre les parois. Elle est fonction de la différence entre les potentiels hydriques interne et externe à la cellule et est responsable en partie de la rigidité des tissus végétaux. La turgescence est perdue lorsque les fruits ou les légumes sont privés d'eau ou lorsque leur respiration est limitée : un flétrissement des tissus est alors observé. Il est possible de faire varier la pression de turgescence d'une cellule en faisant varier la pression osmotique du milieu extérieur. Pitt et Lin (1986) ont étudié ce phénomène avec des solutions de mannitol à différentes concentrations sur des prélèvements de tissus parenchymateux de pommes. Une réduction de la résistance des tissus à la compression a été observée en milieu très hypotonique ou très hypertonique. Les auteurs ont mis en évidence que si la pression de turgescence des tissus était élevée, leur destruction lors du test de compression était majoritairement due à des phénomènes de rupture cellulaire. Dans le cas inverse, la destruction des tissus était due à des décollements de cellules les unes par rapport aux autres. Tong *et al.* (1999), ont montré un lien entre la chute de fermeté de 4 variétés de pommes au cours du stockage (Honeycrisp, Delicious, Macoun, Honeygold) et la pression de turgescence. Toutefois ces résultats n'ont pas pu être confirmés par Alamar *et al.* (2008). Ces derniers n'ont pas trouvé de lien direct entre les propriétés micromécaniques (liées à la pression de turgescence) de cellules parenchymateuses isolées de pommes et la fermeté macroscopique des fruits. Ceci prouve que ce paramètre ne peut expliquer à lui seul les variations de texture des pommes.

Dans un fruit soumis à des contraintes mécaniques, si les forces d'adhésion intercellulaire sont supérieures à celles des parois cellulaires, la rupture aura lieu au niveau des parois. Si la pression de turgescence est élevée, lors de la rupture, le fruit sera considéré comme « juteux ». Par ailleurs, dans le cas inverse, où les forces d'adhésion intercellulaire sont inférieures à celles des

parois cellulaires, il n'y a pas de rupture des parois, mais une séparation des cellules (Waldron, *al.*, 1997). En général, pour les fruits ayant atteint leur optimum de maturité l'adhésion intercellulaire est forte et la rupture des tissus se fait majoritairement par rupture des parois (Figure 7a). Dans les fruits trop mûrs, la séparation cellulaire domine, ces fruits ont une texture farineuse (Figure 7b) (Waldron *et al.*, 2003; Abbott, 2004).

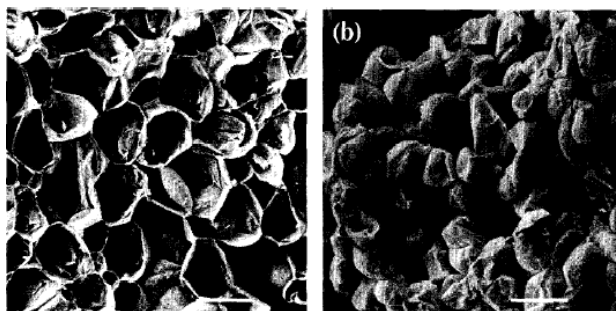


Figure 7 : observation au microscope électronique à balayage des tissus parenchymateux d'une pomme mature (a) et trop mûre (b) (Waldron *et al.*, 1997)

Les caractéristiques texturales des tissus parenchymateux sont directement liées à la structure et à la composition des parois cellulaires. En effet, celles-ci ont pour rôle d'assurer la cohésion des cellules permettant la rigidité du végétal ainsi que sa croissance (Abbott, 2004).

II.2.4. Organisation et composition de la paroi cellulaire

II.2.4.1. Organisation

La paroi cellulaire est l'enveloppe la plus externe de la cellule végétale. Elle est composée de glucides (90% du poids de matière sèche), de protéines (10% du poids de matière sèche) et est constituée de trois parties principales (Camefort, 1996) :

- la lamelle moyenne, forme la couche la plus externe, elle est synthétisée lors de la division cellulaire et permet la connexion des cellules contiguës. Elle est essentiellement constituée de composés pectiques et à pour rôle d'assurer la cohésion entre les cellules ;
- la couche sous- jacente forme la paroi primaire, fine et élastique, elle formée lors de la croissance cellulaire. Elle se présente sous la forme d'un réseau lâche de fibres cellulosiques enchâssé dans une matrice amorphe fortement hydratée, composée de substances pectiques, d'hémicelluloses et de protéines ;
- la couche la plus interne est formée par la paroi secondaire. Plus épaisse et plus rigide, elle est élaborée lorsque les cellules ont fini leur croissance. Elle est principalement

constituée de cellulose, de lignine, et de substances liantes telles que la subérine et la cutine.

Du fait de sa composition chimique et de sa structure, la paroi cellulaire est capable d'absorber de l'eau en faible quantité et de la garder. Cette propriété permet à la cellule de maintenir sa structure. Par ailleurs, les cellules parenchymateuses de la pomme ne sont pas constituées de paroi secondaire. Seule la composition de la paroi primaire sera étudiée.

II.2.4.2. Composition

Dans la pomme, les polysides pariétaux constituent 80% de la composition de la paroi primaire (Renard, 1989). Selon leur solubilité, ils sont classés comme suit :

- la **cellulose** : insoluble dans l'eau, les bases et acides dilués,
- les **hémicelluloses** : solubles en solutions alcalines diluées,
- les **pectines** : solubles dans l'eau et certaines solutions d'agents chélateurs du calcium.

La cellulose

La cellulose est une macromolécule linéaire à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons (1 \rightarrow 4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée **cellobiose** (figure 8).

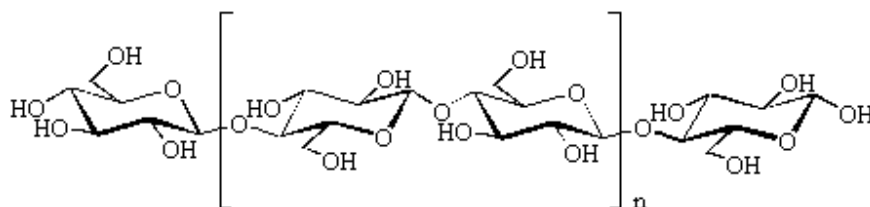


Figure 8: structure du polymère de cellulose

Une molécule de cellulose est constituée d'une chaîne d'au moins 500 résidus glucose liés de façon covalente pour former un ruban, stabilisé par des liaisons hydrogène intra moléculaires. Ces liaisons entre celluloses adjacentes induisent une forte adhérence des molécules entre elles. Elles forment des rangées parallèles et chevauchantes, puis des faisceaux de 60 à 70 chaînes de cellulose. Ces agrégats cristallins très ordonnés sont appelés microfibrilles de cellulose (Alberts, 1989). Ils sont à l'origine de la rigidité des parois cellulaires végétales, en représentent entre 20 et 30% du poids sec et 15% du volume (Waldron *et al.*, 2003).

Les hémicelluloses

Les xyloglucanes sont les principales hémicelluloses des végétaux, et du parenchyme de la pomme (Renard, 1989). Ils sont constitués d'une chaîne linéaire constituée de β -D-glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons (1 \rightarrow 4). Les glucopyranoses de la chaîne principale sont substitués en O₍₆₎ par des chaînes latérales. Leur composition peut être la suivante α -D-Xylp-(1 \rightarrow 6)-, β -D-Galp-(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp-(1 \rightarrow 6)- ou α -L-Fucp-(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 2)- α -D-Xylp-(1 \rightarrow 6)- et le pourcentage de substitution de la chaîne principale est de 65% (Vincken *et al.*, 1994).

Dans la paroi cellulaire, les xyloglucanes sont associés à la surface des microfibrilles de cellulose par des liaisons hydrogènes et forment un réseau. Cette interaction semble structurellement spécifique car l'affinité entre les réseaux de cellulose et d'hémicellulose n'interfère pas avec d'autres types de chaînes glycosylées (chaînes possédant des liaisons de type β -(1 \rightarrow 2), β -(1 \rightarrow 3), β -(1 \rightarrow 6)) (Lutz, 2003).

Les pectines

Les pectines sont un groupe de polymères pariétaux très hétérogène de part leur structure chimique, leur composition et leur masse moléculaire. Elles sont extractibles à l'eau, les agents chélatants, les acides et bases dilués (Renard, 1989). Elles se situent principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules végétales. Elles sont caractérisées par une teneur élevée en acides galacturoniques et sont formées de la juxtaposition de régions lisses et hérissées.

Les régions lisses ou homogalacturonanes (figure 9) sont constituées de chaînes linéaires de résidus d'acides α -D-galacturoniques liés en (1 \rightarrow 4) ayant des degrés de polymérisation de l'ordre de 70 à 100. Les groupes carboxyliques en C₍₆₎ des résidus d'acide galacturonique peuvent être neutralisés par des cations (Ca²⁺, K⁺, Na⁺) ou méthyle estérifiés par du méthanol. Les substances pectiques sont classées d'un point de vue technologique selon leur degré de méthylation (DM : pourcentage molaire de fonctions carboxyliques méthoxylées) (Baron, 2007):

- acides pectiques : DM < 5 ;
- pectines faiblement méthoxylées (LM): 5 < DM < 50 ;
- pectines hautement méthoxylées (HM) : DM > 50.

De plus les fonctions hydroxyles des carbones en C₍₂₎ et C₍₃₎ des acides galacturoniques peuvent être O acétylés.

Les régions hérissées ou rhamnogalacturonanes (figure 9) sont constituées d'une chaîne linéaire principale rhamnogalacturonique et de chaînes latérales riches en oses neutres. Il existe deux types de rhamnogalacturonanes.

Les Rhamnogalacturonanes de type 1 (RG1) (figure 9) sont constitués d'une chaîne principale d'enchaînements répétitifs du disaccharide 2)- α -L-Rhap-(1, 4)- α -D-GalAp-(1. Les chaînes latérales sont associées en O₍₄₎ du rhamnose. On en distingue 4 types : les arabinanes, les galactanes, et 2 différents arabinogalactanes (AG 1 et AG 2) (Renard, 1989).

- Les arabinanes possèdent une chaîne principale formée de résidus α -L- arabinofuranose liés en (1→5) dont certains portent sur le O₍₃₎ et/ou le O₍₂₎ des unités α -L- arabinofuranose (Ridley *et al.*, 2001).
- Les galactanes sont formés de chaînes linéaires de β -D- galactopyranose liés en (1→4).
- Les arabinogalactanes de type 1 sont formés de chaînes linéaires de β -D- galactopyranose liés en (1→4), ramifiées en O₍₃₎ par des unités α -L- arabinofuranose ou de courtes chaînes de la même unité.
- Les arabinogalactanes de type 2 sont des polymères plus fortement ramifiés. Ils possèdent une chaîne principale formée de résidus β -D-galactopyranose liés en (1→3). Certains résidus de la chaîne principale portent en O₍₆₎ de courtes chaînes de β -D-galactopyranose liés en (1→6).

Les Rhamnogalacturonanes de type II (RG II) sont des polysaccharides pectiques de faible masse moléculaire et de structure très complexe. La structure de base est constituée d'un enchaînement d'au moins sept résidus d'acides α -D-galacturoniques associés par des liaisons 1-4 sur lesquelles peuvent se fixer en O₍₃₎ et O₍₄₎ des chaînes d'oses rares dont notamment l'apiose, l'acide acérique, le 2-O-méthyl-fucose, ou le 2-O-méthyl-xylose (Baron, 2007).

On retrouve aussi des xylogalacturonanes (XGal) dans les pectines de pommes. Elles sont constituées d'un squelette d'acides α -D-galacturonique, pouvant être associés en $C_{(3)}$ à des résidus D-Xylose. (Schols *et al.*, 1995).

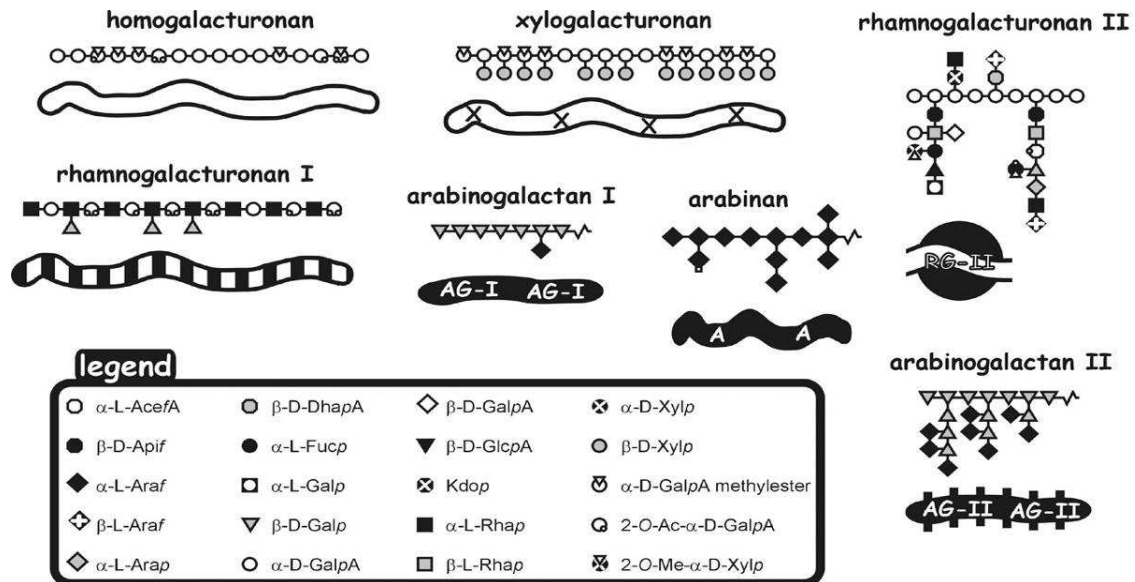


Figure 9 : représentation schématique des différents polysides constitutifs des pectines (Vincken *et al.*, 2003)

La matrice pectique joue un rôle important au niveau de la paroi cellulaire, elle est responsable de l'adhésion intercellulaire. Les résidus d'acides galacturoniques non méthylés des zones lisses pectiques sont chargés négativement. La présence de calcium intrinsèque leur permet de former des zones de jonctions qui contrôlent les propriétés mécaniques de la paroi et maintiennent la cohésion cellulaire.

La paroi ne contient pas que des polysaccharides. De la lignine est retrouvée dans les parois secondaires. Dans la pomme, la cutine et la subérine sont situées dans la couche superficielle de l'épiderme. Elle assurent l'imperméabilisation du fruit (Massiot *et al.*, 1994). La paroi primaire contient généralement entre 3 et 6% de protéines, souvent sous forme de glycoprotéines, dont les extensines qui formeraient un réseau cohérent. (Renard, 1989).

Les différentes interactions entre les composants de la paroi primaire de la cellule lui permettent d'assurer son maintien. Ces polymères forment un réseau tridimensionnel dans lequel la cellulose assure la rigidité de l'armature de part sa conformation, alors que les pectines et hémicelluloses sont responsables d'une certaine élasticité. Carpita et Gibeault, (1993), ont réalisé un modèle de la paroi primaire en tentant de prendre en compte les interactions entre les différents constituants

(figure 10). On y distingue le réseau cellulosique, qui interagit avec le réseau hémicellulosique par des interactions hydrogène. Par ailleurs, dans le réseau pectique, les zones lisses ou homogalacturonanes sont associées entre elles par des liaisons ioniques (ponts calciques) alors que les régions rhamnogalacturoniques sont associées par des interactions hydrogène. Les extensines assurent un rôle de maintien de ce réseau.

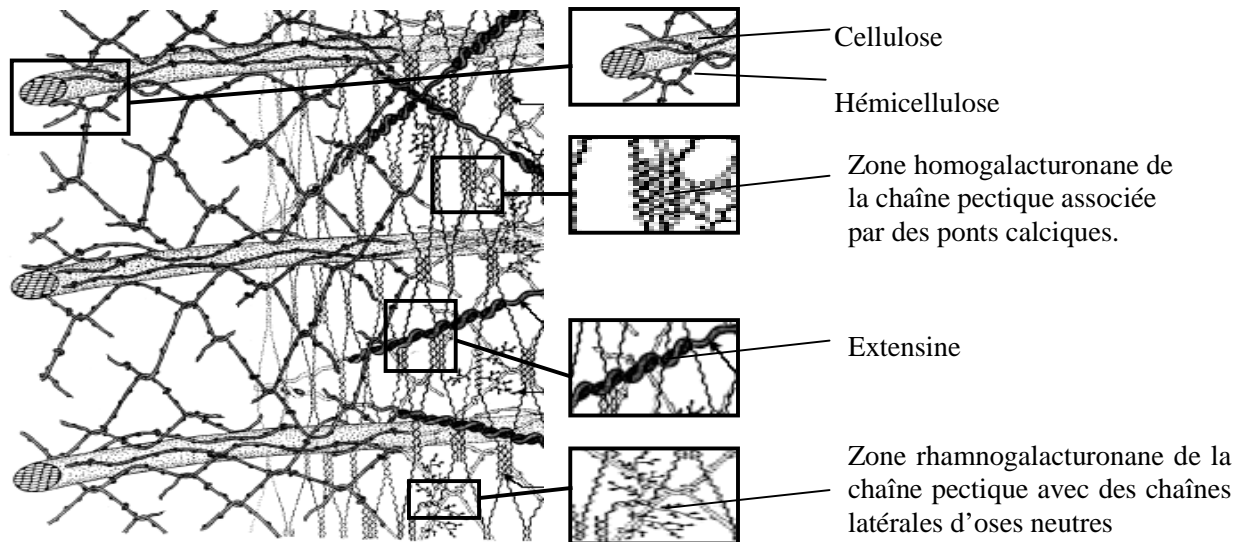


Figure 10 : modèle de structure de la paroi primaire d'un végétal. Seule une couche est représentée (Carpita, 1993).

Ce modèle structural des pectines a été récemment remis en cause par Vincken *et al.* (2003). Dans leur nouveau modèle, les auteurs considèrent les constituants homogalacturoniques comme des zones latérales des chaînes rhamnogalacturoniques. L'organisation des polymères de la paroi primaire des cellules végétales n'est donc à ce jour pas encore complètement validée.

II.2.5. Répartition des polysaccharides pariétaux dans le fruit et propriétés

II.2.5.1. Localisation

Massiot et Renard (1997), ont montré que la répartition des polysaccharides pariétaux estimée par le MIA (Matériel Insoluble à l'Alcool) était hétérogène dans la pomme. Ainsi, avec une teneur moyenne de MIA de 5,6g /100 g de fruit frais, l'épiderme est la zone la plus riche en parois végétales. Avec une teneur moyenne de 5g/100g de fruit frais les carpelles sont elles aussi très riches. La zone la plus pauvre est le parenchyme avec une teneur moyenne de 1,5g de MIA /100g de fruits frais. Bien qu'étant plus pauvre en parois végétales, le parenchyme est le tissu qui

en poids est le plus important dans le fruit (84g/100g de fruit frais) par rapport à l'épiderme (4g/100g de fruits frais) ou la zone carpellaire (12,5g/100g de fruit frais) (Massiot *et al.*, 1994).

II.2.5.2. Propriétés physicochimiques

Solubilité et viscosité

Les polyosides sont solubles dans l'eau car leur structure est composée de nombreuses fonctions alcool qui interagissent facilement avec l'eau (Ralet, 1992). Selon Whistler, (1973), cité par Ralet, (1992), le mécanisme de solubilisation dépend de la structure des chaînes et de la présence de charges électriques. Selon cet auteur, il convient de distinguer les molécules linéaires neutres, les molécules ramifiées et les polyélectrolytes. Les chaînes linéaires peuvent s'assembler par des liaisons intermoléculaires fortes qui peuvent conduire à des régions pseudo-cristallines dans le polymère ; c'est le cas notamment de la cellulose. Si une ramification apparaît sur la chaîne linéaire, la solubilité sera augmentée car l'association interchaîne sera stériquement impossible (Ralet, 1992).

Un autre facteur influençant la solubilité des polyosides est leur charge. Les polymères comportant des acides uroniques (cas des pectines), des groupes sulfates ou des groupes pyruvates sont facilement solubles sous forme saline, grâce aux répulsions électrostatiques (Ralet, 1992). En revanche, sous forme acide ou en présence d'une force ionique importante, ils deviennent pratiquement insolubles. Certains polyosides tels que les pectines, les alginates ou les carraghénanes peuvent ainsi former des gels alors que d'autres ne donnent que des solutions fortement épaissies et visqueuses (cas des dérivés de la cellulose, des galactomannanes, du xanthane) (Cloutour, 1995).

En solution la plupart des polysaccharides sont sous forme de chaînes macromoléculaires dispersées dans le liquide et entourées de molécules d'eau. La présence ou non d'interactions moléculaires peut entraîner une résistance accrue à l'écoulement et modifier de façon importante la viscosité du milieu (Cho *et al.*, 1997).

Gélification

Un gel peut être défini comme un système à deux phases constitué d'un réseau tridimensionnel macromoléculaire ordonné retenant entre ses mailles une phase liquide (Ralet, 1992). Cette définition introduit l'idée d'un ordre dans le gel par opposition à une solution représentant le désordre. La formation du gel implique donc l'association de chaînes de polymère entre elles ou

de segments de chaînes entre eux (Doublier et Thibault, 2002). Dans le cas des substances pectiques, la présence des nombreux groupes hydroxyles et des fonctions acides permet l'établissement de liaisons hydrogènes ou ioniques entre les chaînes.

Les pectines faiblement méthylées ont la propriété de former des gels en présence de cations tels que le Ca^{2+} . Le modèle de gélification proposé (figure 11) est celui de la boîte à œufs, dans lequel chaque zone de jonction doit posséder environ 20 résidus galacturoniques (Doublier et Thibault, 2002).

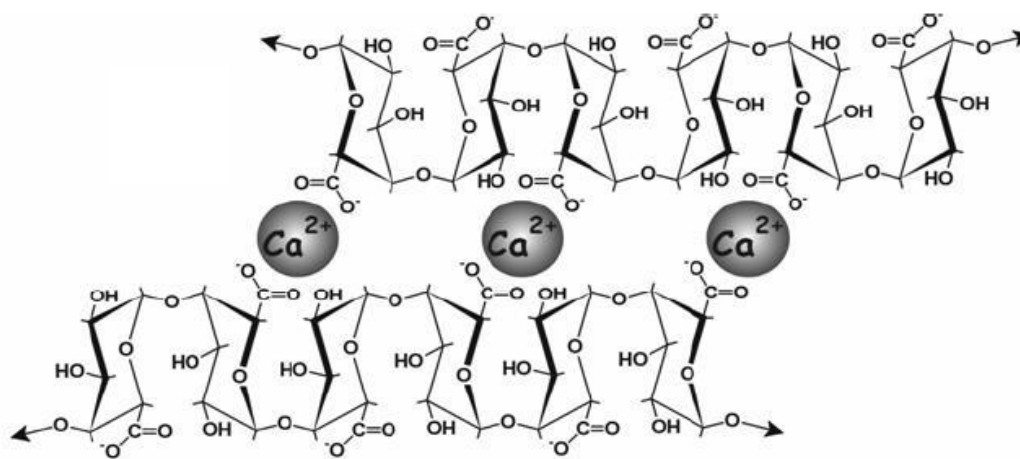


Figure 11 : schéma de gélification des pectines faiblement méthylées en présence d'ions Ca^{2+} ; modèle de la « boîte à œufs » (Guillotin, 2005).

Ces gels de pectine peuvent se former dans une zone de pH étendue (valeur typique 3-4,5) avec ou sans saccharose (Ralet, 1992).

Le mode de gélification des pectines hautement méthylées est tout à fait différent car celles-ci ne gélifient pas en présence de Ca^{2+} , mais en milieu acide ($\text{pH} = 2,2 - 3,5$) et en présence de sucre (Matière Sèche > 60%) (Doublier et Thibault, 2002). En solution aqueuse diluée, les chaînes pectiques sont fortement hydratées et chargées négativement du fait de la dissociation des fonctions carboxyliques. Pour qu'elles puissent se rapprocher et former un gel, il faut que l'hydratation diminue et que la répulsion entre les groupes ioniques soit réduite au maximum. La diminution de l'hydratation peut être réalisée en ajoutant du saccharose dans le milieu, qui joue un rôle de puissant fixateur d'eau et détruit l'enveloppe d'hydratation des pectines (Ralet, 1992). La diminution de la charge est réalisée en réduisant la dissociation des fonctions acide par abaissement du pH (2,2-3,5) (Doublier et Thibault, 2002).

Capacité d'échange cationique

Les fibres sont capables d'échanger des cations grâce à leurs groupements ionisables (acides uroniques pour les pectines). La cuisson et le stockage peuvent entraîner une modification de cette capacité, soit par perte ou modification d'accessibilité d'éléments chargés, soit par libération d'autres sites chargés (Ralet, 1992).

III. Facteurs de variation de la texture (externe)

III.1. Impact du génotype

Bien que de nombreuses variétés de pommes existent, peu d'études comparent les propriétés texturales de plusieurs variétés de pommes à la récolte. La plupart des travaux se sont intéressés au ramollissement des fruits lors du stockage après récolte, en chambre froide. Gheyas *et al.* (1997) ont comparé la fermeté de 13 cultivars. Les variétés York, Royal Gala, Fuji, Granny Smith sont apparues plus rigides que les Golden Delicious ou Jonagold. Mehinagic (2004), a étudié les propriétés rhéologiques de 3 variétés de pommes et ont montré que la hiérarchie de fermeté était la suivante Braeburn, Fuji puis Golden Delicious. Varela *et al.* (2007), ont mis en évidence que la variété Granny Smith était elle aussi plus ferme que la Golden Delicious. Ces différences texturales peuvent être liées à la structure des tissus. Ainsi Kovacs *et al.* (1999), ont pu montrer que la taille des cellules était différente d'une variété à une autre. Les fruits constitués de cellules de grandes taille avec de larges espaces intercellulaires sont moins fermes que ceux constitués de cellules de petite taille avec de faibles espaces intercellulaires (Johnston *et al.*, 2002). Par ailleurs, des différences dans la teneur en polysaccharides pariétaux des fruits ont été observées par Gheyas *et al.* (1997). Ces auteurs n'ont pas mis en évidence de corrélation entre la fermeté des tissus et la teneur en fibres, même si la variété la plus ferme (York) était la plus riche en parois. D'autres auteurs ont aussi mis en exergue des différences entre cultivars (Suni *et al.*, 2000; Renard, 2005; Billy *et al.*, 2008). Les variétés de pommes présentent des teneurs de polysaccharides pariétaux entre 1,5 et 2,5g pour 100g de fruit frais.

III.2. Impact du stockage

La perte de la fermeté au cours du stockage des pommes après la récolte, est considérée comme un problème important par les producteurs de fruits et a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Ce phénomène est triphasique (Johnston *et al.*, 2002). Tout d'abord la fermeté diminue lentement, puis plus rapidement avant de ralentir en phase finale. Certains auteurs ont

associé au ramollissement des fruits, la perte de l'adhésion intercellulaire. Les observations microscopiques de tissus de pommes soumis à un test de tension ont mis en évidence que la rupture des tissus se fait par dissociation intercellulaire dans les fruits farineux, et par rupture cellulaire dans les fruits fermes (Harker *et al.*, 1992; De Smedt *et al.*, 1998). Par ailleurs, l'analyse microscopique de tissus intacts montre que les fruits stockés sont constitués de cellules de forme plus circulaire (donc ayant moins d'adhésion intercellulaire), et ont de plus larges espaces intercellulaires que les fruits fraîchement cueillis (Lapsley *et al.*, 1992; De Smedt *et al.*, 1998). D'un point de vue biochimique, le ramollissement des fruits est associé à une solubilisation des pectines (Knee, 1973; Billy *et al.*, 2008), et une chute des teneurs en galactose et arabinose (Knee 1973; Fischer *et al.*, 1994; Redgwell *et al.*, 1997). Généralement, la perte de fermeté est associée principalement à l'activité enzymatique des polygalacturonases et pectine méthylestérases (Jonhston *et al.*, 2002). Les travaux de Yoshioka *et al.* (1992), suggèrent que lors du mûrissement des fruits, les pectineméthylestérases agissent en désestérifiant les régions hautement méthylées des pectines, ce qui entraîne leur solubilisation.

Le stockage des fruits semble donc avoir une forte importance sur la distribution des pectines et la fermeté du fruit. D'autres facteurs tels que la transformation industrielle, sont susceptibles d'entraîner des modifications importantes.

III.3. Impact de la transformation

Dans la transformation des fruits et légumes, la qualité des produits finis est en grande partie dépendante des types de tissus composant ces végétaux, de leur structure et de la composition polysaccharidique des parois. Parmi les polysaccharides, les pectines sont les plus hydrophiles et les plus sensibles aux dégradations induites par les traitements thermiques. Ainsi, lors de la cuisson, ces composés sont sujets à des réactions de dépolymérisation qui conduisent très souvent à des ramollissements et à la séparation des cellules dans les tissus. Les pectines sont alors partiellement solubilisées et leur taille diminue (Keijbets *et al.*, 1976; Greve *et al.*, 1994a; Ng et Waldron, 1997; Renard, 2005; De Roeck *et al.*, 2008). En fonction du pH et du degré de méthylation, elles peuvent être dégradées par des réactions de β -élimination ou d'hydrolyse acide.

La β -élimination a lieu préférentiellement sur les pectines ayant un fort degré de méthylation (Sajjaanantakul *et al.* 1989; Krall et McFeeters, 1998) car la présence du CH₃ en C₍₆₎ permet

d'activer le H en C₍₅₎ en le rendant labile (figure 12). L'attaque de l'hydrogène par un ion OH aboutit à la formation d'une nouvelle double liaison au sein du cycle en C₍₄₎-C₍₅₎ et à la rupture de la liaison glycosidique en C₍₄₎ (Colin-Henrion 2008).

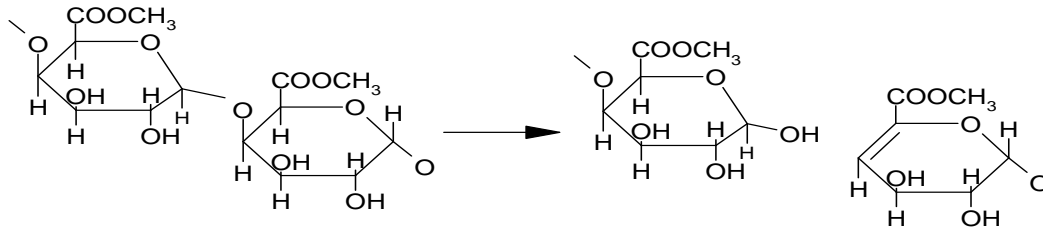


Figure 12 : mécanisme de dégradation des pectines par β élimination

Cette réaction a été identifiée jusqu'à des valeurs de pH de l'ordre de 3,8 (Krall et McFeeters, 1998), et semble être favorisée par l'augmentation de température et de pH (Kravtchenko *et al.*, 1992; Sila *et al.*, 2006). Cependant, à pH neutre ou alcalin, des réactions de désésterification et de saponification peuvent avoir lieu (Renard et Thibault, 1996) et entraîner une réduction du degré de méthylation. Ces réactions sont catalysées par les pectinéméthylestérases. Les pectines déméthylées sont alors protégées de la β -élimination (Sajjaanantakul *et al.*, 1989 ; Kravtchenko *et al.*, 1992). Les pectines ayant un faible degré de méthylation peuvent alors être facilement dégradées en milieu acide. Ces réactions sont catalysées par les polygalacturonases et entraînent la rupture de la liaison entre deux résidus d'acide galacturonique (figure 13). Plus ce degré de méthylation est faible et plus les chaînes pectiques sont dépolymérisées rapidement (Krall et McFeeters, 1998 ; Smidsrod *et al.*, 1966).

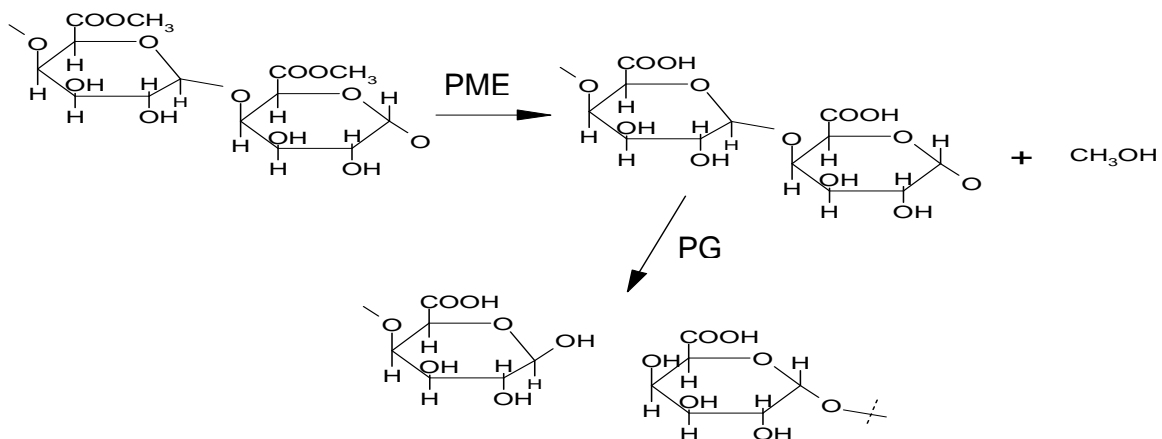


Figure 13 : mécanisme de dégradation des pectines en présence de pectinéméthylestérases (PME) et de polygalacturonases (PG)

La perte de fermeté des fruits et végétaux peut être réduite en présence de pectinéméthylestérase et de calcium (Del Valle *et al.*, 1998; Sham, *et al.*, 2001; Degraeve *et al.*, 2003; Duvetter *et al.*, 2005). En effet, cette dernière enzyme en déméthylant les pectines, permet aux ions Ca^{2+} de s'associer aux groupes carboxyliques chargés négativement en $\text{C}_{(6)}$ (figure 11). Le calcium favorise alors l'association des pectines entre elles, et limite la perte de fermeté des tissus. La déméthylation peut aussi avoir un effet sur la texture en réduisant la sensibilité des pectines à la β -élimination mais en les rendant plus sensible à l'hydrolyse acide.

Par ailleurs, le choix variétal semble aussi avoir une influence sur la résistance des tissus végétaux aux traitements thermiques. Anantheswaran *et al.* (1985) ont mis cela en évidence lors de l'étude de la perte de fermeté de pommes Cortland et Spigold au cours de la cuisson. Ils ont émis l'hypothèse que les différences seraient dues à la structure de leur parenchyme et à la composition pectique des fruits. Reeve et Leinbach (1953), avaient précédemment confirmé cette hypothèse par l'analyse histologique de pommes cuites fermes (Winesap et Newton Pippin), et de pommes cuites compotées (Cortland et Rome Beauty).

D'autres paramètres tels que la turgescence des cellules peuvent être modifiés lors de la cuisson des végétaux. Greve *et al.* (1994b), ont mesuré ce phénomène sur les carottes. De plus, Dobias *et al.* (2005), ont observé un dégazage des tissus lors de la cuisson de pommes Golden Delicious et ont montré que cet événement pouvait avoir des effets néfastes sur la texture des produits.

III.4. Conclusion

L'étude bibliographique a montré que la texture des fruits est un paramètre dépendant de nombreux facteurs. Dans le cas des pommes, la fermeté est susceptible d'être modifiée par le génotype des fruits, la conservation en post-récolte, et la transformation.

Les différences de fermeté entre les variétés peuvent être liées à l'agencement des cellules au sein des tissus mais aussi à la présence des espaces intercellulaires. Le stockage des fruits après la récolte, entraîne une perte de la fermeté car l'action de certaines enzymes a pour effet de diminuer l'adhésion intercellulaire en solubilisant des composés pectiques. Enfin, au cours de la transformation le ramollissement des fruits est aussi associé à une solubilisation pectique due à des réaction d'hydrolyse acide et de β -élimination. Par ailleurs d'autres phénomènes tels que la perte de turgescence des cellules ou le dégazage des tissus, peuvent intervenir.

IV. Composés d'intérêt nutritionnel de la pomme : les polyphénols

IV.1. Nomenclature des différentes classes de polyphénols trouvés dans la pomme

Les polyphénols forment un groupe de composés très divers se différenciant par le nombre et l'enchaînement des noyaux aromatiques, le nombre et la position des fonctions hydroxyles ainsi que par la présence de substituants non phénoliques de nature diverse (Macheix *et al.* 2003). Dans la pomme, ils se divisent en deux grands groupes : les acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes.

IV.1.1. Les acides hydroxycinnamiques

Ceux rencontrés dans la pomme sont principalement l'acide caféique et l'acide *para*-coumarique (figure 14). Ils sont constitués d'un noyau phénolique substitué par une chaîne propénoïque (structure en C3-C6). Tous deux sont estérifiés le plus souvent par de l'acide quinique pour former l'acide 5'-caféoylquinique ou acide chlorogénique, et l'acide *para*-coumaroylquinique (Guyot *et al.*, 1998; Sanoner *et al.*, 1999; Awad et De Jager, 2000).

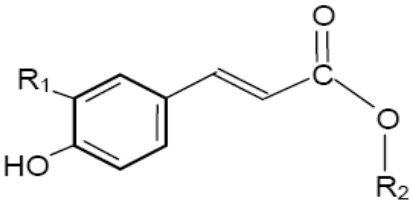
Structure	R1	R2	nom
	H	H	acide <i>para</i> -coumarique
	OH	H	Acide caféique
	H	Acide quinique	acide <i>para</i> -coumaroylquinique
	OH	Acide quinique	acide 5'-caféoylquinique ou acide chlorogénique

Figure 14 : structure des principaux acides et esters hydroxycinnamiques rencontrés dans la pomme

IV.1.2. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont constitués de deux cycles aromatiques (nommés A et B sur la figure 15), reliés par une chaîne de trois atomes de carbone habituellement dans un hétérocycle oxygéné (nommé C sur la figure 15).

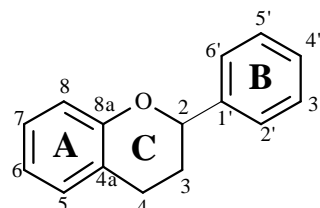


Figure 15 : structure générale des flavonoïdes ((Boyer et Liu, 2004)

Ils sont classés en fonction du degré d'oxygénation du cycle C et des différents substituants des cycles aromatiques A et B. Les principaux types de flavonoïdes de la pomme sont : les dihydrochalcones, les flavonols, les flavanols (catéchine et épicatechine), ainsi que les anthocyanes.

Les dihydrochalcones, sont des hétérosides dérivés des chalcones (figure 16). Elles sont représentées par la phloridzine et le xyloglucoside de phlorétine (Alonso-Salces *et al.*, 2004). Elles sont minoritaires mais spécifiques des pommes (Sanoner, 2001).

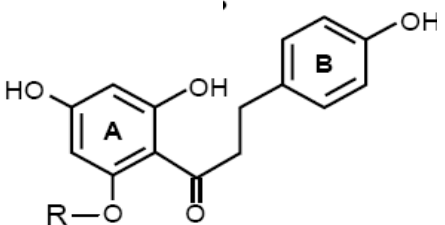
Structure	R	nom
	Glucose	Phloridzine
	Glucose-Xylose	Xyloglucoside de phlorétine

Figure 16 : structure des dihydrochalcones de la pomme

Les flavonols : ce sont principalement des formes 3-O-glycosylées du quercétol : hyperoside (quercétol-3-O-galactose), isoquercitrine (quercétol-3-O-glucose), reynoutrine (quercétol-3-O-xylose), avicularine (quercétol-3-Arabinose), quercitrine (quercétol-3-O-rhamnose), rutine (quercétol-3-rutinoside) (figure 17) (Price *et al.*, 1999). Dans la pomme, ils sont en partie responsables de la couleur jaune de l'épiderme de certaines variétés (Sanoner, 2001).

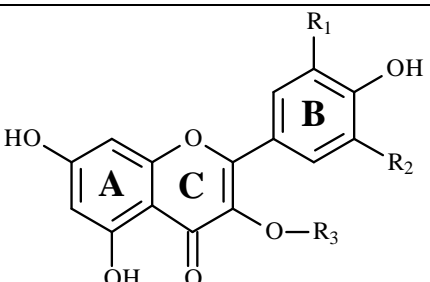
Structure	R1	R2	R3	nom
	OH	H	H	Quercétol
	OH	H	Gal	Hyperoside
	OH	H	Glc	Isoquercitrine
	OH	H	Rha	Quercitrine
	OH	H	Glc-Rha	Rutine
	OH	H	Ara	Avicularine
	OH	H	Xyl	Reynoutrine

Figure 17 : structure des principaux flavonols de la pomme

Les flavan-3-ols, de la pomme sont représentés par les catéchines (monomères de flavan-3-ol) et les proanthocyanidines (polymères de flavan-3-ol) :

- les catéchines (figure 18) sont représentées par la (-) épicatechine, toujours largement prédominante, et la (+)-catéchine (Guyot *et al.*, 1998 ; Sanoner *et al.*, 1999)

Structure	R1	R2	R3	nom
	OH	H	H	(+)-catéchine
	H	OH	H	(-)-épicatechine

Figure 18 : Structure des flavan-3-ols monomères de la pomme

- Les polymères de flavan-3-ol sont constituées, dans la pomme de 95% de (-) épicatechine, la (+) catéchine est présente en unité terminale (Guyot *et al.*, 1997) (figure 19) on les appelle alors les **procyanidines** (figure 19). Selon les variétés, les polymères se distinguent entre eux par le rapport épicatechine/catéchine. Ils constituent la classe de polyphénols la plus représentée dans la pomme (44 à 90% des polyphénols totaux) aussi bien pour la pomme à cidre (Guyot *et al.*, 1997)) que pour la pomme à couteau (Guyot *et al.*, 2002a).

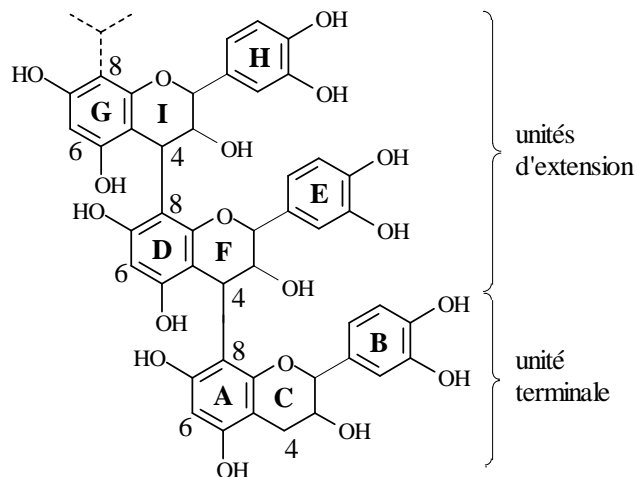


Figure 19 : structure générale des proanthocyanidines (Sanoner 2001)

Les **anthocyanes** (figure 20) sont présents dans les variétés de pomme dont la peau est pigmentée en rouge. Ce sont des hétérosides du cyanidol. Ils sont responsables des pigmentations rouges (Awad *et al.*, 2000).

Structure	R	nom
	H	Cyanidine
	Galactose	Idéaine

Figure 20 : structure des anthocyanes de la pomme

IV.2. Localisation cellulaire

A l'échelle cellulaire, les composés phénoliques s'accumulent principalement dans deux sites de la plante:

- la paroi cellulaire, dans laquelle on retrouve la lignine (macromolécule polyphénolique constituée de dérivés d'acide hydroxybenzoïque), mais aussi des formes plus simples telles que les flavonoïdes et des esters d'acide férulique (Macheix *et al.*, 2003). Les dérivés d'acide hydroxycinnamique sont généralement estérifiés à des composants de cette paroi, tels que la cellulose, les lignines ou les glycoprotéines (Boyer et Liu, 2004),
- la vacuole ((Robards *et al.*, 1999 ; Macheix *et al.*, 2003).

IV.3. Localisation tissulaire

La différence de répartition des polyphénols est marquée dans le fruit. Ainsi, selon la zone tissulaire considérée (épiderme, parenchyme, cœur, pépin), les différentes classes de composés phénoliques présentent des concentrations variables. D'une façon générale plusieurs études sur le sujet montrent que, la concentration en polyphénols est plus élevée dans la peau que dans le cortex du fruit (Burda *et al.*, 1990 ; Awad *et al.*, 2000 ; Guyot *et al.*, 2002). Cependant, les proportions des différentes classes de composés phénoliques sont très variables selon les variétés de pommes et selon les classes considérées (Sanoner, 2001).

Les flavan-3-ols seraient présents dans la partie tégumentaire des fruits (Guyot *et al.*, 1998). Parmi les flavan-3-ols monomères, la (-) épicatechine est toujours plus abondante que la (+) épicatechine (Colin-Henrion, 2008).

Les flavonols sont majoritairement présents dans la peau (Price *et al.*, 1999). Selon les variétés ce pourcentage varie de 63 à 97%. A l'inverse, la concentration en acides hydroxycinnamiques est plus élevée dans le parenchyme (Guyot *et al.*, 1998 ; Sanoner, 2001).

Les dihydrochalcones sont concentrées dans le cœur et particulièrement dans les pépins des fruits où elles peuvent représenter 66% des composés phénoliques (Awad *et al.*, 2000 ; Guyot *et al.*, 2002).

Les procyanidines sont les composés phénoliques les plus abondants des pommes de table à maturité. Pour quantifier ces composés complexes, la méthode consiste à les dépolymériser par thiololyse puis quantifier les monomères libérés (Guyot *et al.*, 2002a).

IV.4. Propriétés physicochimiques

IV.4.1. Effet mésomère et caractère acide des phénols

Les propriétés chimiques des polyphénols se réfèrent essentiellement à celles du phénol. Par ailleurs, l'effet mésomère et le caractère acide de ces molécules sont étudiés car ils traduisent fortement leur pouvoir antioxydant.

Les phénols sont les composés qui comportent un groupe hydroxyle lié à l'un des carbones d'un cycle benzénique. Comme les alcools, ces molécules possèdent l'enchaînement C-O-H avec deux liaisons polarisées et deux doublets libres sur l'oxygène. Leur réactivité est plus importante que celle d'un alcool simple car le groupe hydroxyle y est en interaction avec le cycle benzénique au sein d'un système conjugué. Une délocalisation électronique a lieu sur les trois doublets π du cycle et les doublets de l'oxygène (figure 21).

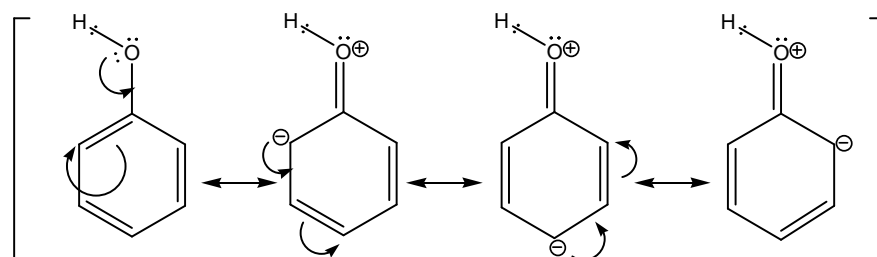


Figure 21 : délocalisation des électrons sur le cycle phénolique, effet mésomère

Ce déplacement des électrons traduit un effet mésomère. Cet effet mésomère a pour conséquence :

- de diminuer la charge électronique sur l'oxygène,
- d'augmenter la stabilité du radical dérivé de l'antioxydant.

Par ailleurs, plus le noyau aromatique sera substitué par des groupements donateurs d'électrons et plus son caractère réducteur sera grand. Il pourra alors subir une oxydation et générer un radical libre stabilisé par résonance (Dangles, 2006).

De ce fait, les composés phénoliques peuvent ainsi facilement céder un hydrogène qui pourra stabiliser un radical libre généré par le dioxygène lors de la respiration cellulaire (Masson, 2007). Ces réactions de transfert d'atome d'hydrogène ou d'électron avec conversion d'un radical très réactif en un radical stabilisé sont l'un des mécanismes principaux de l'activité antioxydante des polyphénols.

En raison du caractère acide du proton du groupe OH, les phénols sont des donateurs de liaisons hydrogène. Par ailleurs, la présence de ces groupes OH permet aux polyphénols d'agir en tant qu'acides faibles du fait de la délocalisation électronique de l'atome d'oxygène vers le cycle aromatique (pKa de l'ordre de 8-10) (Dangles, 2006).

IV.4.2. Propriétés d'oxydation des polyphénols

L'oxydation des polyphénols est le phénomène responsable du brunissement des fruits et légumes. Cette oxydation est soit enzymatique, soit chimique (Dangles, 2006).

Dans le cas du brunissement enzymatique, les enzymes responsables de l'oxydation sont les **polyphénoloxydases** (EC 1.14.18.1) et les **péroxydases** (EC. 1.11.17) (Bernillon, 2005). Pour que la réaction ait lieu, il est indispensable que ces enzymes (à localisation cytosolique ou membranaire) soient mises au contact des polyphénols (à localisation principalement vacuolaire) (Marquès *et al.*, 2003). Elles ont lieu lorsque les tissus des fruits sont altérés, par exemple lors de traumatismes mécaniques (broyage, récolte, pelage, découpe), technologiques (conservation au froid, congélation décongélation, irradiation) ou de troubles physiologiques (infections fongiques) (De Rigal, 2001).

Les polyphénoloxydases présentent une activité crésolase et une activité catécholase (figure 22) :

- l'activité crésolase catalyse l'hydroxylation de monophénols en diphénols,
- l'activité catécholase catalyse la déshydrogénation des o-diphénols en o-quinones.

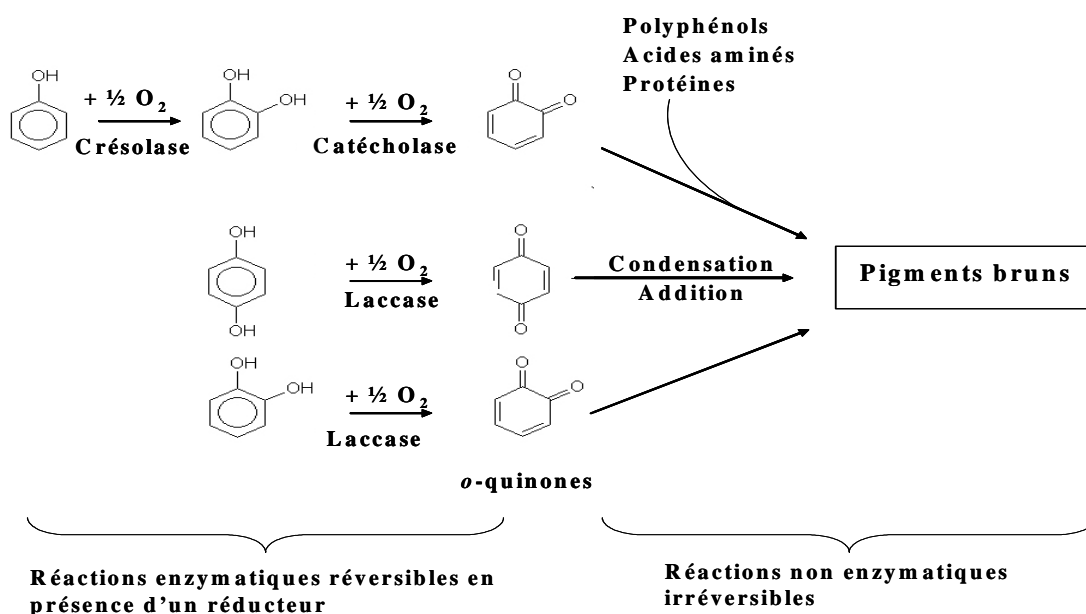


Figure 22 : Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement d'origine enzymatique (adapté de De Rigal, 2001; Marquès *et al.*, 2003)

Les principaux substrats des polyphénoloxydases sont les composés phénoliques présentant un groupement ortho diphénolique. Ce sont principalement les catéchines, et les dérivés hydroxycinnamiques tels que l'acide chlorogénique. Les laccases, d'origine essentiellement fongique catalysent spécifiquement la déshydrogénation des ortho ou para-diphénols (De Rigal, 2001).

Les peroxydases catalysent plusieurs types de réactions : peroxydations, hydroxylations, et oxydations. Comme les polyphénoloxydases, elles sont capables de catalyser la formation de quinones à partir de composés phénoliques.

Lorsque les quinones sont formées, elles réagissent au contact de l' O_2 . Des réactions secondaires irréversibles ont alors lieu, et des macromolécules se forment. Ce sont elles qui sont à l'origine de la couleur marron sur les fruits et légumes (figure 22).

IV.4.3. Propriétés de complexation avec d'autres composés

Les polyphénols sont des composés pouvant interagir avec d'autres molécules telles que les protéines, les métaux, d'autres polyphénols, ou les polysides.

Interaction avec les protéines : le terme de tanin est défini par la capacité à précipiter les protéines solubles (Sanoner, 2001). Parmi les polyphénols présents dans les pommes, les procyanidols sont les seuls tanins. Les caractéristiques **d'astringence et d'amertume** de la

pomme et de ses dérivés vont découler de cette propriété d'association avec les protéines. L'astringence correspond à des interactions entre les polyphénols et les protéines de la cavité buccale, en particulier les glycoprotéines de la salive (Travers, 2004).

Interaction avec les métaux : les ions métalliques à forte charge positive (Al^{3+} , Fe^{3+}) peuvent être chélatés par certains flavonoïdes (flavonols) (Dangles, 2006). Cette complexation joue un rôle important dans la modulation des couleurs des anthocyanes et sur le plan nutritionnel. En effet, lorsque les polyphénols se complexent avec les ions fer, ceux-ci deviennent non adsorbables lors de la digestion (Dangles, 2006).

Interaction avec d'autres polyphénols : ces interactions sont à la base du mécanisme de stabilisation des couleurs naturelles exprimées par les anthocyanes : la copigmentation. Ce phénomène concerne les formes colorées des anthocyanes et les polyphénols tels que les acides hydroxycinnamiques, les flavones et les flavonols (Dangles, 2006).

Interaction avec les polyosides : en dosant directement les polyphénols incubés avec des fractions insolubles de paroi cellulaire de pomme. Renard *et al.* (2001) ont montré que ces interactions sont dépendantes de la structure des polyphénols impliqués. Les acides hydroxycinnamiques et les catéchines n'interagissent pas. Cependant, les procyanidines forment des complexes de plus en plus stables si leur degré de polymérisation augmente. Ce type d'interaction peut avoir des conséquences importantes au niveau industriel. Dans les procédés de fabrication du cidre et du jus de pomme, les procyanidines restent principalement fixées aux parois lors du pressurage des fruits, ce n'est pas le cas pour l'acide chlorogénique (Van der Sluis *et al.*, 2002; Guyot *et al.*, 2002a).

IV.5. Propriétés physiologiques : activité antioxydante

Lors de la respiration cellulaire, l'oxygène agit au niveau des mitochondries et permet le fonctionnement des chaînes respiratoires et permet au final la synthèse de l'ATP. Toutefois, cette molécule indispensable a un effet toxique car sa présence génère la formation de radicaux libres. Les radicaux libres présentent une toxicité car ils altèrent les lipides, les protéines et les acides nucléiques. Pour lutter contre ce phénomène, l'organisme est équipé de systèmes antioxydants (Masson, 2007). Le stress oxydatif apparaît s'il y a un déséquilibre entre la production de radicaux libres et le système antioxydant (Neve, 2002).

Les composés polyphénoliques suscitent l'intérêt des chercheurs et des industriels de l'agroalimentaire car ils joueraient un rôle important sur la santé humaine. Plusieurs études in

in vitro ont montré leur implication probable dans la prévention de diverses pathologies associées au stress oxydatif, telles que le cancer, les maladies neurodégénératives ou encore les maladies cardiovasculaires (Robards et Antolovich 1997 ; Yao *et al.*, 2004 ; Manach *et al.*, 2006). Ces effets préventifs seraient dus à leurs propriétés antioxydantes. En effet les flavonoïdes ont la capacité de fixer les radicaux libres, de se chélater avec les métaux et inhiber la peroxydation lipidique (Dangles, 2006). L'action des polyphénols dans la prévention de l'oxydation peut se faire de deux façons différentes (Rice-Evans *et al.*, 1997; Wright *et al.*, 2001; Prior *et al.*, 2005):

- **le transfert de l'atome d'hydrogène (Hydrogen Atom Transfert)**, où celui-ci réagit avec les radicaux peroxydes ROO^\bullet (figure 23 partie 1) qui sont alors stabilisés sous forme d'hydropéroxydes (ROOH). Les antioxydants sous la forme A^\bullet sont stabilisés par l'effet mésomère. Ils peuvent ainsi freiner la phase de propagation (figure 23 partie 2), en se complexant avec d'autres radicaux pour former des produits chimiquement stables (Parr et Bolwell, 2000).

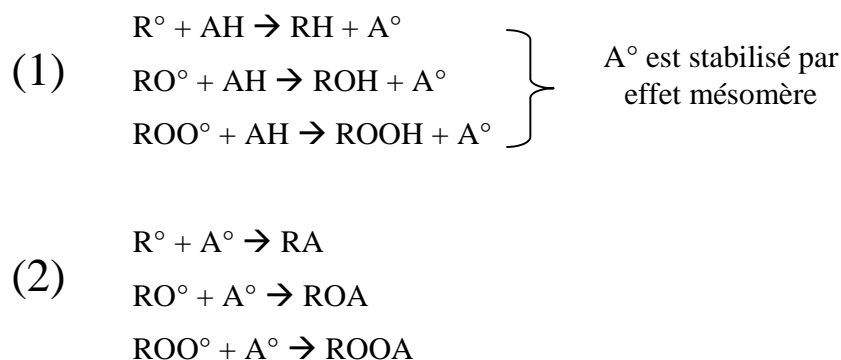


Figure 23 : réactions possibles des antioxydants sur des radicaux libres (Dangles 2006)

- **le transfert d'électrons (Single Electron Transfert)**, autre mécanisme réactionnel dans lequel un radical cation est d'abord formé. Il s'en suit une déprotonation rapide et réversible en solution (figure 24).

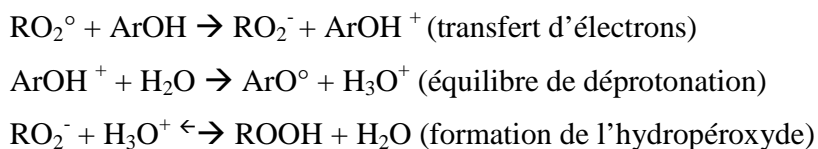


Figure 24 : mécanisme antioxydant SET (Wright *et al.*, 2001)

Par ailleurs, les polyphénols peuvent aussi inhiber les oxydations de façon indirecte en chélatant les ions métalliques. En effet, ceux-ci sont de puissants pro oxydants dans la chaîne respiratoire mitochondriale (Aurousseau, 2002 ; Berset, 2006).

IV.6. Facteurs de variation

IV.6.1. Variété

De nombreux auteurs ont étudié l'impact du facteur génétique sur la teneur et la composition polyphénolique des pommes (tableaux 3 et 4). La nature et la teneur en composés phénoliques accumulés au sein du fruit est caractéristique de la variété considérée. Les données présentées ne concernent que des variétés de pommes de table, mais de manière générale, les pommes à cidres ont une teneur en polyphénols bien plus élevée (Guyot *et al.* 2002b; Song *et al.*, 2007) (facteur > 10). Selon les classes de polyphénols concernées, de nombreuses disparités sont observées entre les variétés. Ainsi, la Royal Gala et la Fuji sont plus pauvres en dihydrochalcones que la Golden Delicious. La Chair des variétés Golden Delicious, Braeburn et Granny Smith est bien plus riche en procyanidines que celle des variétés Empire ou Fuji. Concernant l'épiderme des fruits, la teneur en flavonoïdes apparaît bien plus élevée dans les pommes colorées (Braeburn, Empire Fuji, Cripps Pink). Boyer et Liu (2004), ont aussi montré cet effet variétal sur 10 variétés de pommes. Leur étude sur fruit entier a mis en évidence des teneurs en polyphénols totaux plus importantes de l'ordre de 200 à 240 mg en équivalent acide gallique pour 100 g de fruit frais, pour les variétés Fuji, Red Delicious et Gala. Les teneurs les plus basses ont été observées pour les variétés Cortland, Empire, NY647 avec des valeurs de l'ordre de 150 mg d'équivalent acide gallique pour 100 g de fruit frais. Il est important de noter que tous ces résultats sont difficiles à comparer car les méthodes analytiques sont différentes selon les auteurs et elles ne se réfèrent pas tout le temps aux mêmes standards phénoliques.

IV.6.2. Maturité

Au cours du développement et de la maturation, la teneur en polyphénols diminue rapidement avant de se stabiliser. Ceci a été observé dans la chair et dans la peau par Burda *et al.* (1990) sur les variétés Golden Delicious, Empire et Rhode Island Greening. Ce même phénomène a été mis en évidence par d'autres auteurs avec plus ou moins de variations en fonction des classes de polyphénols observées et des variétés testées (Awad *et al.*, 2001; Kondo *et al.*, 2002).

IV.6.3. Stockage

Les méthodes les plus courantes pour conserver les pommes après la récolte sont le stockage en chambre froide sous atmosphère appauvrie en oxygène (Bondoux, 1992). De manière générale, au cours du stockage, la teneur en polyphénols ne semble pas évoluer (Burda *et al.*, 1990 ; Awad et De Jager, 2000). Toutefois, en fonction des variétés testées, des diminutions de la teneur en catéchines et acide chlorogénique ont été observées sur des longues durées de stockage (6 à 11 mois) (Murata *et al.*, 1995 ; Awad et De Jager 2000 ; Van der Sluis *et al.*, 2001). Cependant, ces évolutions n'ont pas eu d'influence significative sur la teneur globale en polyphénols.

Tableau 3 : concentrations moyennes des composés polyphénoliques de la chair de plusieurs variétés de pomme (mg/kg de poids frais) (adapté de Colin-Henrion, 2008).

Variété	Extraction	CAT	EC	B2	PCA	CQ	pCQ	PLZ	XPL	FLAV	Référence
Braeburn	HX/MeOH/AC 60% AC 70%/EAC MeOH	2-58	4-124	0-67	0-378	43-71	1-43	0-7	5-9	(-) - nd	Guyot <i>et al.</i> , 2002a Schieber <i>et al.</i> , 2003 Robert <i>et al.</i> , 2005
Cortland	MeOH 70%	42	134	140	353	103	29	8	4	nd	Tsao <i>et al.</i> , 2003
Empire	MeOH MeOH 70%	nd - 82	nd -38	nd - 40	(-) - nd	50 - 159	(-) - 4	10 - 12	3 - 13	(-) - nd	Burda <i>et al.</i> , 1990 Tsao <i>et al.</i> , 2003 Napolitano <i>et al.</i> , 2004
Fuji	AC /EAC AC 80%/AC 60% MeOH	6 -12	4 -40	(-) - 39	(-) - 23	107 - 111	(-) - nd	1 - 8	(-)	(-)	Kondo <i>et al.</i> , 2002 Hamazu <i>et al.</i> , 2005 Robert <i>et al.</i> , 2005
Golden Delicious	MeOH/EtOH 20% MeOH MeOH 70% MeOH 95% HX/MeOH/AC 60%	1 - 94	14 - 88	16 - 121	62 - 761	40 - 154	5 - 20	6 - 18	6 - 20	nd -14	Perez-Ilzarbe <i>et al.</i> , 1991 Escarpa et Gonzales, 1998 Napolitano <i>et al.</i> , 2004 Burda <i>et al.</i> , 1990 Chinnici <i>et al.</i> , 2004 Guyot <i>et al.</i> , 2002b Tsao <i>et al.</i> , 2003 Sanoner <i>et al.</i> , 1999
Granny Smith	MeOH/EtOH 20% MeOH HX/MeOH/AC 60%	23 - 159	61 - 96	55 - 134	254 - 753	35 - 65	(-) - 3	3 - 6	7 - 13	nd - 1	Perez-Ilzarbe <i>et al.</i> , 1991 Escarpa et Gonzales, 1998 Guyot <i>et al.</i> , 2002b
McIntosh	MeOH 70%	10 - 20	37 - 70	56 - 82	119 - 236	151 - 205	30 - 47	6 - 9	7 - 8	(-) - nd	Tsao <i>et al.</i> , 2003 Khanizadeh <i>et al.</i> , 2008
Pink Lady	MeOH	1	2	(-)	(-)	87	1	0	(-)	(-)	Robert <i>et al.</i> , 2005
Red Delicious	MeOH 70% MeOH	25 - 137	38 - 122	44 - 122	84 -366	77 - 125	(-) - 12	13 - 25	3 - 9	(-) - nd	Escarpa et Gonzales, 1998 Tsao <i>et al.</i> , 2003 Napolitano <i>et al.</i> , 2004
Redfield	AC /EAC	54	198	(-)	(-)	114	(-)	19	(-)	(-)	Kondo <i>et al.</i> , 2002
Reinette	MeOH/EtOH 20% MeOH	54 - 124	79 - 101	81 - 88	(-) - 187	311 - 320	(-) - 35	15 - 18	(-) - 20	(-) - nd	Perez-Ilzarbe <i>et al.</i> , 1991 Escarpa et Gonzales, 1998
Rhode Island Greening	MeOH	(-)	140	150	(-)	60	(-)	10	30	(-)	Burda <i>et al.</i> , 1990
Royal Gala	AC 70%/EAC MeOH 70% MeOH	7- 44	4 - 67	nd - 81	nd - 175	50 - 157	24 - 50	1 - 10	(-) - 13	(-) - 1	Schieber <i>et al.</i> , 2003 Khanizadeh <i>et al.</i> , 2008 Robert <i>et al.</i> , 2005

CAT : (+)-catéchine ; EC : (-)-épicatéchine ; B2 : procyanidine B2 ; PCA : procyanidines ; CQ : acide 5'-cafféoylquinique ; pCQ : acide para-coumaroylquinique ; PLZ : phloridzine ; XPL : xyloglucoside de phlorétine ; FLAV : Flavonols ; MeOH : méthanol ; EtOH : éthanol ; AC : acétone ; EAC : éthylacétate HX :hexane ; (-) : non dosé ; nd : non détectable.

Tableau 4 : concentrations moyennes des composés polyphénoliques de la peau de plusieurs variétés de pomme (mg/kg de poids frais) (adapté de Colin-Henrion, 2008).

Variété	Extraction	CAT	EC	B2	PCA	CQ	pCQ	PLZ	XPL	FLAV	Référence
Braeburn	HX/MeOH/AC60%										Guyot <i>et al.</i> , 2002a Schieber <i>et al.</i> , 2003 Robert <i>et al.</i> , 2005
	AC 70%/EAC MeOH	(-) -227	19 - 132	nd - 245	nd - 2404	25 - 86	2 - 9	22 - 116	(-) - 42	79 - 864	
Cortland	MeOH 70%	124	293	251	1065	19	14	38	28	334	Tsao <i>et al.</i> , 2003
Empire	MeOH MeOH 70%	(-) - nd	78 - 130	73 - 120	151	30 - 77	(-) - 5	71 - 120	3 - 6	350 - 780	Burda <i>et al.</i> , 1990 Tsao <i>et al.</i> , 2003
Fuji	AC /EAC MeOH	(-) - 7	25 - 204	(-)	(-) - 6	174 - 248	(-) - 1	111 - 461	(-)	(-) - 1023	Kondo <i>et al.</i> , 2002 Robert <i>et al.</i> , 2005
Golden Delicious	MeOH/EtOH (20%)										Perez-Ilzarbe <i>et al.</i> , 1991 Escarpa et Gonzales, 1998 Burda <i>et al.</i> , 1990 Chinnici <i>et al.</i> , 2004 Guyot <i>et al.</i> , 2002b Tsao <i>et al.</i> , 2003
	MeOH 70%	4 - 115	85 - 222	104 - 277	205 - 1282	40 - 149	5 - 10	40 - 150	41 - 130	282 - 820	
	MeOH 95%										
Granny Smith	MeOH/EtOH (20%)										Perez-Ilzarbe <i>et al.</i> , 1991 Escarpa et Gonzales, 1998 Guyot <i>et al.</i> , 2002a
	MeOH HX/MeOH/AC60%	21 - 430	141 - 279	144 - 566	870 - 2727	1 - 33	3 - 6	6 - 13	30 - 41	146 - 1425	
McIntosh	MeOH 70%	38 - 112	233 - 259	167 - 196	619 - 1015	136 - 234	34 - 67	58 - 66	46 - 55	301 - 892	Tsao <i>et al.</i> , 2003 Khanizadeh <i>et al.</i> , 2008
Pink Lady	MeOH	(-)	19	(-)	15	267	4	200	(-)	1768	Robert <i>et al.</i> , 2005
Red Delicious	MeOH 70%	82 - 371	364 - 592	468 - 546	1519 - 1655	45 - 135	(-) - 5	131 - 172	51 - 91	244 - 1131	Escarpa et Gonzales, 1998 Tsao <i>et al.</i> , 2003
	MeOH										
Redfield	AC /EAC	103	961	(-)	(-)	80	(-)	752	(-)	(-)	Kondo <i>et al.</i> , 2002
Reinette	MeOH EtOH (20%) MeOH	22 - 344	338 - 371	376 - 484	(-) - 798	204 - 270	(-) - 39	230 - 521	(-) - 76	158 - 499	Perez-Ilzarbe <i>et al.</i> , 1991 Escarpa et Gonzales, 1998
Rhode Island Greening	MeOH	(-)	670	600	(-)	60	(-)	100	230	1070	Burda <i>et al.</i> , 1990
Royal Gala	AC 70%/EAC										Schieber <i>et al.</i> , 2003 Khanizadeh <i>et al.</i> , 2008 Robert <i>et al.</i> , 2005
	MeOH 70% MeOH	50 - 166	24 - 438	nd - 277	nd - 920	58 - 224	3 - 58	16 - 130	16 - 118	367 - 1337	

CAT: (+)-catéchine ; EC: (-)-épicatéchine ; B2: procyanidine B2 ; PCA: procyanidines ; CQ: acide 5'-cafféoylquinique ; pCQ: acide *para*-coumaroylquinique ; PLZ: phloridzine ; XPL: xyloglucoside de phlorétine ; FLAV: Flavonols ; MeOH: méthanol ; EtOH: éthanol ; AC: acétone ; EAC: éthylacétate HX:hexane ; (-): non dosé ; nd: non détectable.

IV.6.4. Impact de la transformation

En fonction des procédés étudiés, les étapes critiques susceptibles d'entraîner des modifications dans la composition et la teneur en polyphénols, sont celles où le produit est déstructuré. La découpe et le broyage (étape commune à de nombreux procédés de transformation), le pressurage (uniquement jus de fruit), les traitements thermiques peuvent avoir des conséquences importantes.

IV.2.5.4.1. Découpe et Broyage

Dans des conditions physiologiques normales, les composés phénoliques et enzymes de dégradation sont compartimentés au sein des cellules du fruit. Lors des opérations de découpe ou de broyage, l'intégrité cellulaire des tissus est altérée. Les composés phénoliques solubles, généralement accumulés au sein des vacuoles, se retrouvent au contact des enzymes responsables du brunissement initialement présentes dans les parois cellulaires et le cytoplasme (Marquès *et al.*, 2003). En présence d'oxygène, il peut y avoir consommation des composés phénoliques par les polyphénoloxydases et peroxydases, aboutissant à la formation de pigments bruns (§ IV.4.2.), et donc à une diminution de la concentration des polyphénols. Ce phénomène peut aussi apparaître lors des opérations de décongélation en raison des perturbations sur les structures cellulaires induites par la formation des cristaux de glace de grande taille dans les cellules lors d'une congélation lente. Murata *et al.* (1995), ont observé par analyse de la teneur en polyphénols totaux de jus de pommes Fuji frais et oxydés, des pertes de l'ordre de 40 à 60%. Ces mêmes auteurs observent des pertes dues au brunissement allant de 85 à 100% pour l'acide chlorogénique, les catéchines et épicatechines. Guyot *et al.* (2002b) ont confirmé ces résultats en étudiant l'oxydation de jus de diverses variétés de pomme à cidre. Ils ont par ailleurs analysé les autres classes de polyphénols et mis en évidence des pertes très importantes en procyanidines (4 à 9 fois la concentration initiale), moins élevées pour les dihydrochalcones (1,4 à 2,3 fois la concentration initiale).

IV.2.5.4.2. Pressurage

Lors du pressurage, une partie importante des composés phénoliques est adsorbée sur les structures pariétales de la pomme. La majorité des polyphénols constitutifs du fruit est retrouvée dans le marc et seul l'acide chlorogénique est en forte concentration dans les jus (Van der Sluis, *et al.*, 2002 ; Cheynier *et al.*, 2006). Ces associations entre les polysaccharides pariétaux et composés phénoliques concernent surtout les procyanidines et seraient de faible intensité (interaction hydrophobes, liaisons hydrogènes) (Renard *et al.*, 2001 ; Le Bourvellec *et al.*, 2004).

Par ailleurs, plus le degré de polymérisation des procyanidines est élevé et plus ceux-ci ont une affinité avec les parois cellulaires de la pomme (Renard *et al.*, 2001). Ainsi, lors du pressurage de pommes à cidre, Guyot *et al.* 2002b ont mis en évidence un taux de transfert moyen des procyanidines du fruit au jus de l'ordre de 30%, et de 50 à 80% pour les autres classes de polyphénols.

IV.2.5.4.3. Traitements thermiques

Actuellement, peu d'auteurs ont étudié l'impact de traitements thermiques sur la teneur et la composition en polyphénols de fruits. La majorité des travaux ont porté sur les légumes.

Van der Sluis *et al.* (2005) ont étudié l'effet d'un stockage de 4 jours à 80°C sur la stabilité des polyphénols de jus de pomme. Les composés les plus sensibles à la température ont été les flavonoïdes (75% de perte moyenne selon le type de molécule) alors que la phloridzine et l'acide chlorogénique ont été plus stables (perte d'environ 15%). Les auteurs attribuent les pertes en flavonoïdes à des mécanismes d'hydrolyse acide. Amakura *et al.* (2000), ont étudié à l'échelle du laboratoire, l'impact de la transformation de baies rouges en confiture (cuisson des fruits avec du sucre, et agitation lente jusqu'à ce que l'échantillon ait atteint 65° Brix) sur la teneur en polyphénols et l'activité antioxydante. Pour tous les types de baies, une faible augmentation de la teneur en polyphénols a été observée. Selon les auteurs cet accroissement serait dû à une libération des composés phénoliques initialement associés aux parois, induite par la température. Klopotek *et al.* (2005) montrent que lors de la transformation des fraises en jus, la pasteurisation à 85°C / 5min entraîne une perte de 30% des polyphénols. Dans la fabrication du jus d'orange, Gil-Izquierdo *et al.* (2002) révèlent qu'à échelle industrielle, le type de pasteurisation (douce : 75°C/30 sec, dure :95°C/30 sec) et la concentration du produit, ne modifient pas la teneur en polyphénols. Dans la cuisson des poires à l'eau, Renard (2005) observe une perte limitée en procyanidines associée à une libération importante des acides hydroxycinnamiques dans l'eau de cuisson. L'auteur explique ces résultats par les interactions possibles entre les procyanidines et les polysaccharides pariétaux. Chaovanalikit et Wrolstad (2004) montrent que la stérilisation de cerises en boîte à 100°C pendant 12 minutes entraîne un transfert des polyphénols des fruits vers le jus de cuisson et justifient ce phénomène avec les mêmes hypothèses que celles d'Amakura, *et al.* (2000). Selon Rickman *et al.* (2007), le même phénomène est observé lors de traitements thermiques appliqués sur des pêches en conserve. Plus récemment, Colin-Henrion (2008) a étudié l'impact de la transformation des pommes en compotes, étapes par étape. Ainsi lors de la cuisson des fruits à 85°C/15 min, une augmentation moyenne de 50% de la teneur en polyphénols est observée. Selon la famille de composés étudiés la concentration des flavonols est multipliée par

1,2, celle des acides hydroxycinnamiques par 1,7, celle des dihydrochalcones par 2 et celle des catéchines, par 3. L'auteur émet l'hypothèse qu'une extraction facilitée des composés lors de la cuisson ainsi que leur maintien dans le mélange peuvent expliquer cette augmentation. Lors d'une cuisson prolongée une dégradation thermique est observée. La teneur en polyphénols diminue de 14%. Enfin une pasteurisation (90°C/5min) de ce produit précuit, entraîne une réduction de 4,2% des composés phénoliques.

IV.7. Conclusion

De nombreuses modifications dans la teneur et la composition polyphénolique des fruits sont susceptibles d'apparaître au cours des différentes étapes des procédés de transformation. L'effet de ces étapes prises unes à unes a été mis en évidence par Klopotek *et al.* (2005) pour la transformation des fraises en jus, et par Colin-Henrion (2008) dans le cadre de la transformation de la pomme en compote. Les auteurs montrent que l'impact du traitement thermique peut avoir des effets très variables en fonction du type de produit considéré. L'étude de l'impact de la durée de cuisson ainsi que du choix de la variété de pomme en fonction du procédé peut apporter de nouvelles informations sur le comportement de ces composés.

Contexte, objectifs, hypothèses, et démarche générale

I. Contexte, objectifs et hypothèses

L'étude bibliographique a permis de mettre en exergue les différentes sources de variabilité pouvant influencer sur la texture, les parois végétales, et les composés phénoliques des pommes. La composition et la teneur en polymères pariétaux varie selon le génotype des fruits. Elle est susceptible d'être modifiée au cours d'un stockage prolongé ou par des traitements thermiques. Les polyphénols sont surtout sensibles aux phénomènes oxydatifs apparaissant lors de l'épluchage des fruits, mais aussi aux traitements thermiques.

Récemment, plusieurs travaux ont mis à jour l'impact de différentes opérations unitaires (découpe, pressurage, conservation, cuisson, pasteurisation, raffinage) sur le devenir des polyphénols et des fibres dans les procédés de transformation 4^{ème} gamme, compote, jus de fruit sur les pommes et les poires (Van der Sluis, *et al.*, 2002, 2004, 2005 ; Renard, 2005 ; Colin-Henrion, 2008). Par ailleurs, plusieurs études sur les fruits et légumes ont révélé un lien entre la dégradation des parois cellulaires et l'évolution des propriétés texturales des produits transformés (Greve *et al.*, 1994a ; Stolle-Smits *et al.*, 2002; Sila *et al.*, 2005). Il n'y a pas eu de travaux publiés à ce jour sur les questions suivantes :

- l'aptitude des fruits à la transformation : quels marqueurs biochimiques permettent de comprendre et de prédire l'évolution des propriétés texturales des pommes au cours des différents procédés de transformation ?
- l'interaction entre l'effet de la variété, du stockage et des procédés de transformation en vue d'une optimisation des procédés : quelle variété utiliser, à quel degré de maturité ou de stockage et pour quel type de transformation ?

Enfin, aucune référence bibliographique portant sur les pommes transformées ne mentionne les caractéristiques des pommes 5^e gamme et « spécialités fruitières », ni celles des fruits aptes à ce type de transformation.

Dans ce contexte, le premier objectif de ce travail consiste à caractériser de façon objective les produits 5^{ème} gamme et spécialité fruitière puis à identifier les variétés de pommes les plus aptes à subir ces deux procédés de transformation. Pour caractériser cette aptitude à la transformation nous avons pris en compte les propriétés physicochimiques et sensorielles des produits, puis leurs propriétés biochimiques (polyphénols et polysaccharides pariétaux).

La première étape de ce travail consiste à suivre l'évolution des propriétés mécaniques de plusieurs variétés de pommes au cours de deux procédés de transformation (5^{ème} gamme et spécialité fruitière à base de pommes).

Cette étape est basée sur plusieurs hypothèses de départ :

- la mesure des propriétés mécaniques des fruits permet de les différencier en fonction de leur génotype, aussi bien à l'état frais qu'après transformation industrielle.

Dans d'autres procédés, la mesure des propriétés texturales des pommes à l'état frais, en fonction de la variété, a permis de déterminer leur aptitude industrielle pour la fabrication des jus de fruits. De plus la mesure de la fermeté est un outil de référence pour déterminer la qualité de ces fruits dans le commerce.

- la fermeté initiale des pommes est en lien avec leurs propriétés mécaniques après transformation industrielle.

Comme l'a montré l'étude bibliographique, lors de la cuisson des fruits et légumes, les pectines sont sujettes à des réactions de dépolymérisation qui conduisent très souvent à des ramollissements et à la séparation des cellules des tissus végétaux. Les pommes les plus fermes à l'état frais seraient moins sujettes à ce type de phénomènes car leur structure interne serait plus résistante.

Après sélection des variétés les plus intéressantes, la seconde étape de ce travail consiste à suivre l'évolution des propriétés texturales (mécaniques et sensorielles) des fruits au cours de la transformation. Les durées des traitements thermiques appliqués lors du procédé, et la conservation des fruits avant transformation, sont testées en lien avec l'évolution des polysaccharides pariétaux.

Dans cette étape, d'après les données trouvées dans la littérature, nous faisons l'hypothèse que :

- les propriétés mécaniques des pommes transformées telles que la résistance de la chair ou l'élasticité, sont fortement liées aux perceptions sensorielles de leurs attributs de texture. Plusieurs études sur pommes fraîches ont mis en évidence des corrélations fortes entre certains paramètres mécaniques des fruits et leurs propriétés sensorielles.

- la teneur et la composition des différentes fractions pectiques constitutives des cellules végétales est susceptible d'évoluer après un stockage prolongé des fruits et l'application d'un procédé de transformation. On sait notamment qu'une solubilisation enzymatique des pectines des pommes a lieu au cours du stockage, et que l'application d'un traitement thermique peut accentuer ces phénomènes.

Enfin, la dernière étape de ce travail est de déterminer quel est l'impact de la transformation industrielle sur certains composés phénoliques de la chair des pommes sélectionnées à la suite de la première étape. Comme précédemment l'application de différents barèmes de transformation à température constante est évaluée.

Les hypothèses à vérifier sont les suivantes :

- la composition et la teneur polyphénolique des fruits varie en fonction du génotype.
- les composés phénoliques sont susceptibles d'évoluer au cours de la cuisson et que cette évolution serait dépendante de la variété de pomme étudiée.
- l'activité et les propriétés des polyphénols sont susceptibles d'évoluer en fonction des différents traitements appliqués au cours des procédés de transformation.

II. Démarche expérimentale générale

La figure 25 présente la démarche expérimentale générale adoptée pour la réalisation de cette étude.

II.1. Evaluation de l'impact de la transformation industrielle sur les propriétés mécaniques de différentes variétés de pomme

Pour cette première étape, 10 variétés de pommes sont sélectionnées. Par ailleurs, deux variétés nouvelles sont testées (Cameo et Ariane) ainsi que deux variétés anciennes (Belchard et Canada Grise). La transformation des produits a lieu chez deux industriels. Dans le cadre des procédés 5^{ème} gamme et spécialités fruitières, le choix variétal peut influencer sur la qualité des produits finis. Les dix variétés sélectionnées sont donc comparées entre elles avant et après application des procédés. Leur aptitude à la transformation est évaluée sur le maintien de leurs propriétés mécaniques.

Dans un premier temps les caractéristiques physicochimiques des pommes fraîches sont évaluées par pénétrométrie, double compression uniaxiale, analyse des sucres solubles et de l'acidité titrable. Selon le type de procédé appliqué (5^{ème} gamme ou spécialité fruitière), les propriétés mécaniques des produits sont caractérisées différemment :

- pour le procédé 5^{ème} gamme, les caractéristiques physiques sont évaluées par double compression uniaxiale avec le même protocole que celui utilisé pour les fruits frais ;
- l'analyse des spécialités fruitières est réalisée par compression extrusion, évaluation des propriétés d'écoulement et de la teneur en cubes.

A la suite de cette étude, 5 variétés de pommes, par type de procédé sont sélectionnées en fonction de leur aptitude à la transformation. **L'objectif de cette première partie est donc de trier parmi un groupe de 10 variétés, les fruits présentant les meilleures propriétés mécaniques après application de procédés industriels.**

Question 1: quel est l'impact du procédé de transformation sur les propriétés mécaniques de différentes variétés de pommes?

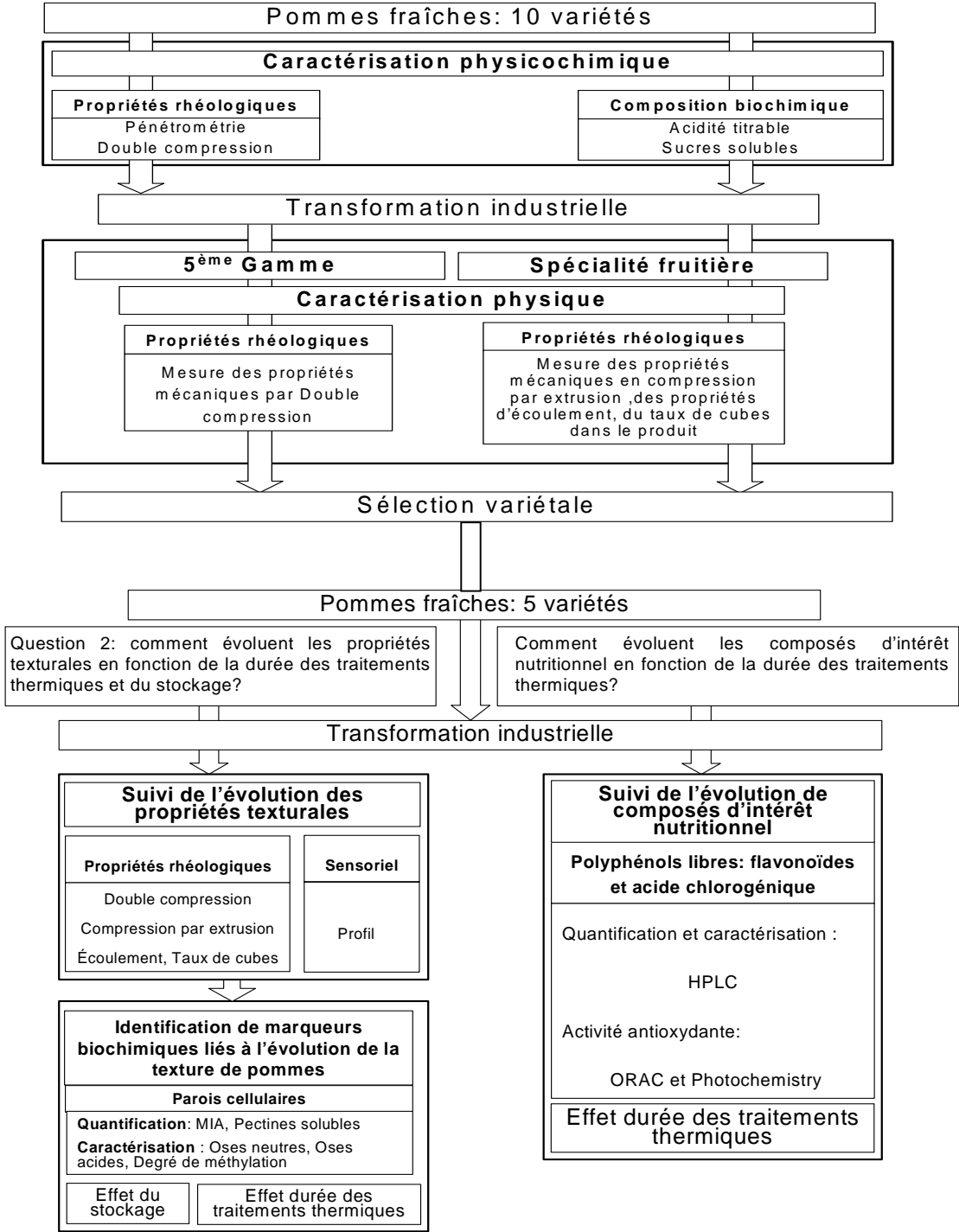


Figure 25 : schéma de la démarche expérimentale de l'étude

II.2. Evolution des propriétés mécaniques des pommes au cours de la transformation: effet de la variété, du stockage, et de la durée des traitements thermiques.

Suite à la sélection variétale réalisée dans la première partie du travail, une seconde étude portant sur les propriétés mécaniques des fruits est réalisée.

Dans un premier temps, l'impact de la variété et du stockage prolongé sont étudiés par double compression et pénétrométrie sur les fruits frais. **L'objectif de cette phase initiale est d'identifier les variétés de pommes dont les caractéristiques physiques sont le moins altérées par la conservation.**

Dans un deuxième temps, l'évolution des propriétés mécaniques des fruits au cours de la transformation est évaluée. De plus, une étude sur leur résistance en fonction des traitements thermiques appliqués est réalisée.

Pour les pommes 5^{ème} gamme, l'analyse des caractéristiques texturales des produits est effectuée par double compression uniaxiale, et par une étude de leur perception sensorielle. L'impact du stockage avant transformation est aussi analysé à l'aide des mêmes méthodes.

Pour les spécialités fruitières, la compression par extrusion, les propriétés d'écoulement ainsi que le taux de cubes dans les produits sont testés avec les mêmes facteurs. **L'objectif de cette seconde phase est de suivre l'évolution des propriétés texturales des produits en fonction du temps de conservation des fruits avant transformation et des différents traitements thermiques appliqués.**

II.3. Identification de marqueurs biochimiques liés à l'évolution de la texture des pommes

Pour cette troisième partie, une caractérisation et un suivi de l'évolution de la composition biochimique des pectines de la paroi végétale des pommes fraîches et transformées 5^{ème} gamme, est réalisée.

La première phase porte sur l'impact de la variété et du stockage sur ces composés. Les analyses réalisées concernent l'évolution des teneurs et de la composition du matériel insoluble à l'alcool (MIA), des fractions solubles à l'oxalate (Ox) et à la soude diluée (NaOH). **L'objectif de cette étude préliminaire est d'identifier les marqueurs biochimiques en lien avec l'évolution des propriétés mécaniques des pommes.**

La seconde partie de l'étude concerne l'analyse de l'évolution de ces marqueurs biochimiques spécifiques, au cours du procédé 5^{ème} gamme. Comme pour les propriétés mécaniques, l'effet de la variété, du temps de conservation avant transformation, de la durée des traitements thermiques

est étudié. **L'objectif de cette seconde étude est de suivre l'évolution des polysaccharides pariétaux au cours du procédé 5^{ème} gamme.**

II.4. Suivi de l'évolution des composés phénoliques effet de la variété et de la transformation.

Pour cette quatrième et dernière partie, les teneurs et la composition polyphénolique de la chair des fruits frais et transformés à la récolte (5^{ème} gamme et spécialité fruitière), est suivie par HPLC. Les composés analysés sont la catéchine, l'épicatéchine, la phloridzine, l'acide chlorogénique, l'hyperoside l'isoquercétine, la quercitrine et la quercétine. De plus leur capacité antioxydante est mesurée avec les tests ORAC et photochem. **Cette étude à pour objectif d'évaluer quelles sont les variétés de pommes les plus riches en polyphénols, composés d'intérêt nutritionnel, mais aussi d'identifier si des mécanismes de dégradation ont lieu au cours des procédés.**

Matériel et méthodes

I. Matériel

I.1. Fruits

La première année, les différentes variétés de pommes ont été cueillies à la Station d'expérimentation fruitière de la Morinière (Indre et Loire). Elles ont été stockées en chambre froide sous atmosphère normale (3°C) pendant une durée de 2 mois avant les essais industriels (tableau 5).

La deuxième année, les variétés sélectionnées pour leur aptitude à la transformation industrielle ont été fournies par l'entreprise Vergers d'Anjou (Maine et Loire). Les fruits ont été stockés en chambre froide à 3°C sous atmosphère modifiée pendant une durée de 6 mois avant transformation industrielle.

Tableau 5 : caractéristiques des pommes utilisées

Variété	Année de la récolte	Durée de stockage (mois)	IR (°Brix)	Acidité titrable (eq ac malique)
Royal Gala	2006	2	14,5	3,7
Braeburn		2	13,9	5
Ariane		2	14,3	5,3
Cripps Pink		2	15,7	5,3
Fuji		2	15,5	1,9
Cameo		2	14,7	2,5
Granny Smith		2	13,8	8,5
Canada Grise		2	16,6	8,8
Golden Delicious		2	13,3	3,1
Belchard		2	13,9	4,8
Ariane	2007-2008	0	13	5,4
		6	-	-
Braeburn		0	11,7	5,7
		6	12,4	4,2
Golden Delicious		0	11,5	4,5
		6	12	2,1
Granny Smith		0	11,7	8,1
		6	11,8	6,3
Cripps Pink		0	14,2	6,1
		6	-	-
Royal Gala		0	12	3,4
		6	12,5	1,7

I.2. Procédés de transformation

I.2.1. 5^{ème} gamme

La Figure 26 récapitule les grandes étapes du procédé de fabrication des produits 5^{ème} gamme. Les pommes sont d'abord triées et lavées dans un bac tampon. Elles sont ensuite pelées et étrognées automatiquement (par rotation à haute vitesse autour d'une lame). Les pommes non mécanisables sont écartées par des opératrices, avant de passer dans un bain de lavage. Ce bain contient de l'acide ascorbique (composé antioxydant) pour inhiber les réactions de brunissement. Toutefois, les pommes analysées pour leurs teneurs en polyphénols et activité antioxydante n'ont pas été rincées par cette solution. Elles sont ensuite mises sous vide à -0,1 MPa dans des poches plastique, puis autoclavées 20, 25 ou 40 minutes à 95°C. Les barèmes de cuisson ont été choisis avec les industriels de façon à ce que la qualité des produits transformés reste acceptable microbiologiquement et visuellement. Le traitement thermique de 25 minutes à 95°C est celui habituellement utilisé. Ceux de 20 et 40 minutes représentent les limites extrêmes basses et hautes respectivement. Pendant la cuisson, la pression dans l'autoclave est de 0,13 MPa. Le refroidissement est réalisé à l'eau glacée jusqu'à ce que les fruits atteignent une température de 40°C, puis il est prolongé dans une salle de refroidissement jusqu'à ce que les fruits atteignent la température de 4°C. Les produits sont ensuite stockés à 4°C en chambre froide.

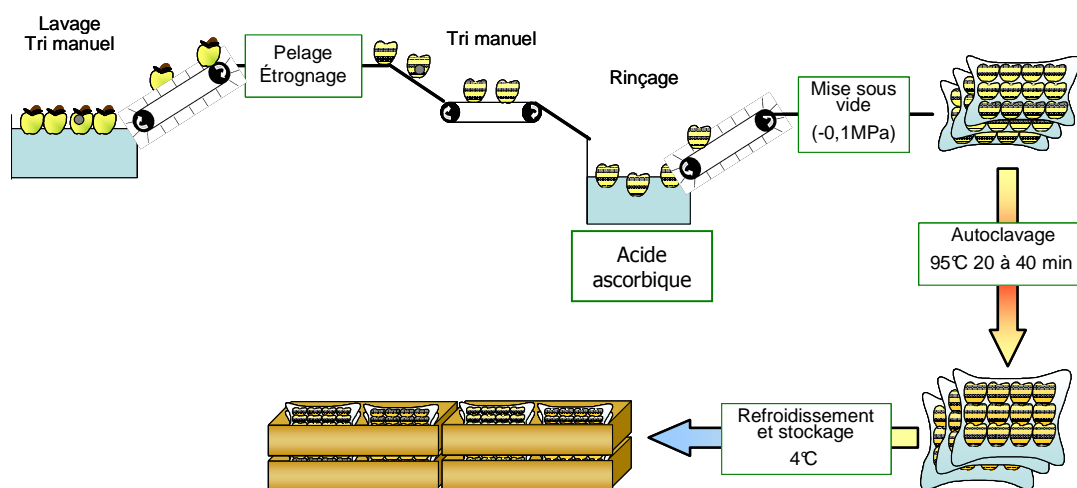


Figure 26 : schéma récapitulatif de la fabrication industrielle des pommes 5^{ème} gamme

Un total de 7 poches par variété et par cuisson sont préparées pour les séances d'analyse sensorielle et les mesures de texture. Deux poches par lot sont isolées du bain d'acide ascorbique et servent aux analyses de polysaccharides, d'activité antioxydante et de polyphénols.

1.2.2. Spécialité fruitière

La figure 27 récapitule les grandes étapes du procédé de fabrication des produits type « spécialité fruitière ». Les pommes sont d'abord triées et lavées dans un bac tampon. Elles sont ensuite pelées et étrognées automatiquement (par rotation à haute vitesse autour d'une lame), puis de nouveau triées manuellement avant de passer dans une cubeuse. Les cubes obtenus font 12 mm de côté, ils sont incorporés dans un mélange contenant un agent de texture, de l'eau et du saccharose. Lors de la première série d'essais, ce mix est cuit sous agitation 1 minute à 90°C avant refroidissement. Lors de la deuxième série d'essais, il est traité thermiquement sous agitation à 85°C pendant 45 et 60 minutes, puis refroidi. Des aliquotes sont alors prélevés, ils servent aux analyses des composés phénoliques et à l'évaluation de l'activité antioxydante. Ils sont stockés immédiatement à -20°C à l'abri de la lumière. Des agents de conservation sont ensuite ajoutés manuellement dans le reste des échantillons. Ces produits sont stockés à 4°C. Ceux servant aux analyses de texture sont entreposés à température ambiante pendant une nuit avant les mesures.

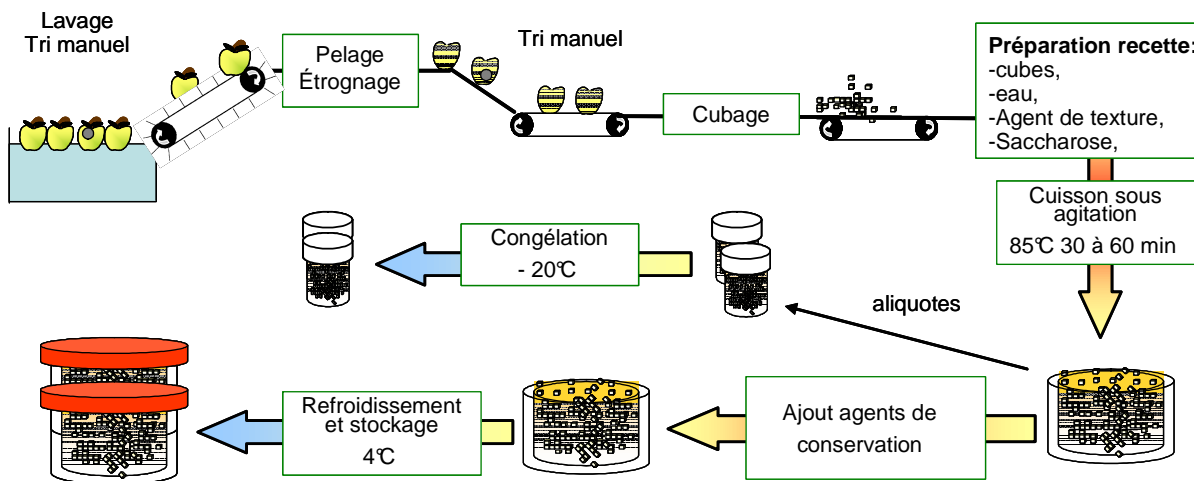


Figure 27 : schéma récapitulatif de la fabrication de la spécialité fruitière à base de pomme

II. Méthodes

II.1. Echantillonnage

La figure 28 présente le protocole d'échantillonnage global utilisé pour la totalité des analyses.

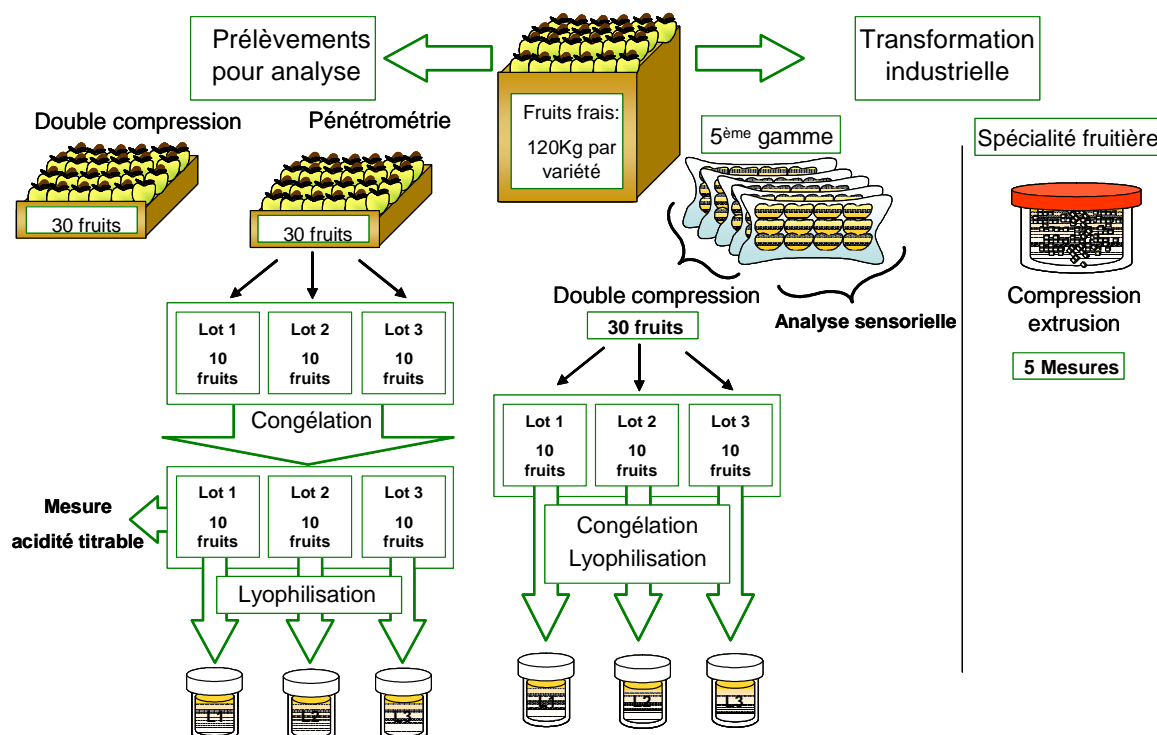


Figure 28 : schéma récapitulatif du protocole d'échantillonnage global réalisé pour la totalité des analyses

II.1.1. Analyse de la texture

L'analyse des propriétés mécaniques des pommes fraîches a nécessité pour chaque variété 30 fruits pour les mesures de pénétrométrie et 30 fruits pour les mesures de double compression, sélectionnés au hasard dans des lots de 120 kilos (figure 28).

Pour les pommes cuites de type 5^{ème} gamme, 30 fruits ont été sélectionnés au hasard parmi ceux destinés à l'analyse sensorielle, puis analysés par double compression. Les propriétés mécaniques des spécialités fruitières à base de pomme ont été évaluées par 5 mesures de compression-extrusion pour chaque échantillon.

Une partie des échantillons testés instrumentalement ont été sélectionnés puis lyophilisés avant analyse des polyphénols et des polysaccharides pariétaux (figure 28).

II.1.2. Analyses des composés d'intérêt nutritionnel et de l'acidité titrable

L'échantillonnage réalisé pour les analyses des polysaccharides pariétaux et polyphénols fait référence à la méthode de Renard (2005a), avec quelques modifications mineures. Pour une variété de pomme testée, 30 fruits sont sélectionnés au hasard et séparés en 3 lots de 10 (lot 1, lot 2, lot 3) (figures 28 et 29). Après les mesures de pénétrométrie, chaque ½ pomme est coupée verticalement en 2 parties égales. Chaque quart est ensuite coupé équatorialement en 2. Pour chaque pomme 2 moitiés de quart opposées sont choisies et regroupées (groupe 1, 2, 3, 4) (figure 29). Dans le cas d'une lyophilisation avant analyse des composés d'intérêt nutritionnel, les morceaux du groupe 1, 2, 3 ou 4 sont sélectionnés au hasard, pelés, puis stockés immédiatement à -80°C à l'abri de la lumière, afin d'éviter les réactions de brunissement enzymatique. L'opération est réalisée pour les dix pommes de chaque lot. Au final, pour chaque variété de pomme, il y a 3 lots représentatifs de 10 pommes chacun, et constitués de 10 fois 2/8^{ème} de fruit. Concernant les mesures d'acidité titrable, le même protocole est utilisé. L'utilisation de cette méthode d'échantillonnage est choisie car elle permet de prendre en considération la variabilité due à chaque fruit. Par ailleurs elle permet de s'assurer que dans chaque lot, une partie de chaque fruit est représentée.

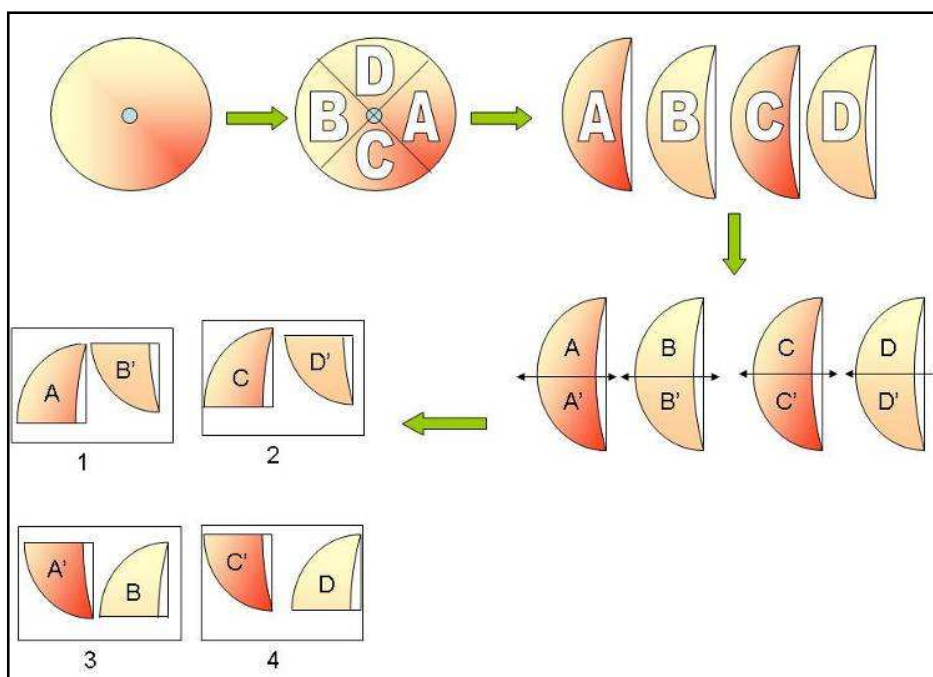


Figure 29 : protocole d'échantillonnage des pommes pour l'analyse des composés d'intérêt nutritionnel et l'acidité titrable.

II.2. Techniques d'analyse de la texture des fruits

II.2.1. Pénétrométrie

Pour les mesures de pénétrométrie les pommes fraîches sont coupées en deux, épluchées puis analysées avec une machine de traction MTS (Synergie 200H, MTS Systems) équipée d'un capteur de force de 50N. L'appareil fonctionne à l'aide d'un moteur pas à pas qui permet à la sonde de progresser à vitesse constante. Une sonde cylindrique métallique à extrémité hémisphérique de 4 mm de diamètre pénètre équatorialement le fruit à une vitesse de 50 mm/min et une profondeur de 10 mm. La courbe force/déplacement enregistrée comporte une phase de compression linéaire dont la valeur maximale atteinte est proche de celle du plateau. Des irrégularités apparaissent sur cette dernière portion de courbe, ils résultent à la fois de phénomènes de friction et de variations locales de fermeté (Roudot, 1995). Les paramètres pénétrométriques calculés à partir de la courbe sont (Duprat *et al.*, 2000 ; Grotte *et al.*, 2001) (figure 30):

- La force limite de compression (N), notée FLC , elle représente la limite d'élasticité de la chair au moment de la pénétration de la sonde,
- la déformation associée à cette force (en mm), notée D ,
- la fermeté pénétrométrique ($N.mm^{-1}$), notée S , correspond à la pente ascendante de la courbe allant de 0 à D ,
- la rigidité ($N.mm$), notée W_{FLC} est calculée par l'aire sous la courbe entre 0 et FLC .

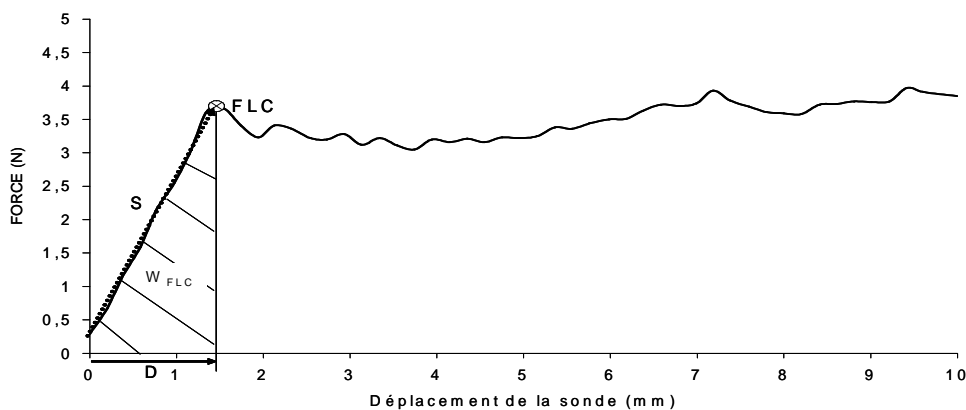


Figure 30 : Courbe force-déplacement issue de la mesure de pénétrométrie sur des 1/2 pommes fraîches

II.2.2. Double compression

Les mesures de double compression ont été effectuées sur les pommes fraîches et transformées 5^{ème} gamme. Elles ont été analysées par la machine de traction MTS (Synergie 200H, MTS Systems) équipée d'un capteur de force de 1000N pour les pommes fraîches et 50N pour les pommes cuites. Des coupes radiales de pommes de 2 cm de haut sont préparées. La peau des

fruits a été ôtée à l'aide d'un économètre. Les tranches de fruit ont été comprimées à 20% de leur hauteur initiale par une sonde plate en plastique de 2cm de diamètre, à une vitesse constante de 20 mm. min⁻¹(figure 31). Lors de la première année, 6 mesures ont été réalisées par fruit, et 5 la deuxième année, car ceux ci étaient de calibre inférieur. Le test comprend deux cycles de compression et chaque cycle est caractérisé par une phase de charge (compression) et une phase de décharge (décompression). A partir de ces courbes 10 paramètres peuvent être calculés (Bourne, 2002)(figure 31):

- la force maximale obtenue lors de la première compression (N) notée (H_1) et également appelée dureté 1,
- la force maximale obtenue lors de la deuxième compression (N) notée (H_2) et également appelée dureté 2 ou dureté résiduelle,
- Les travaux associés à la première et deuxième compression (N.mm), notés (WH_1 et WH_2), calculés par les aires des 2 hystérésis et utilisés pour estimer les pertes irréversibles d'énergie pendant chaque cycle,
- Les pentes de la première et deuxième compression (N.mm⁻¹), notées ($Grad_1$ et $Grad_2$), calculées par la formule $Grad_{1,2} = \Delta H / \Delta L$ (L= déformation) et utilisées pour estimer l'élasticité de la chair du fruit,
- L'élasticité globale (pas d'unité) du fruit calculée par le rapport des déformations obtenues lors des phases de charge des 2 compressions,
- La cohésion (pas d'unité), calculée par le ratio des aires sous les courbes des phases de charge des 2 compressions,
- Le gommeux calculé par le produit de la dureté1 et de la cohésion.

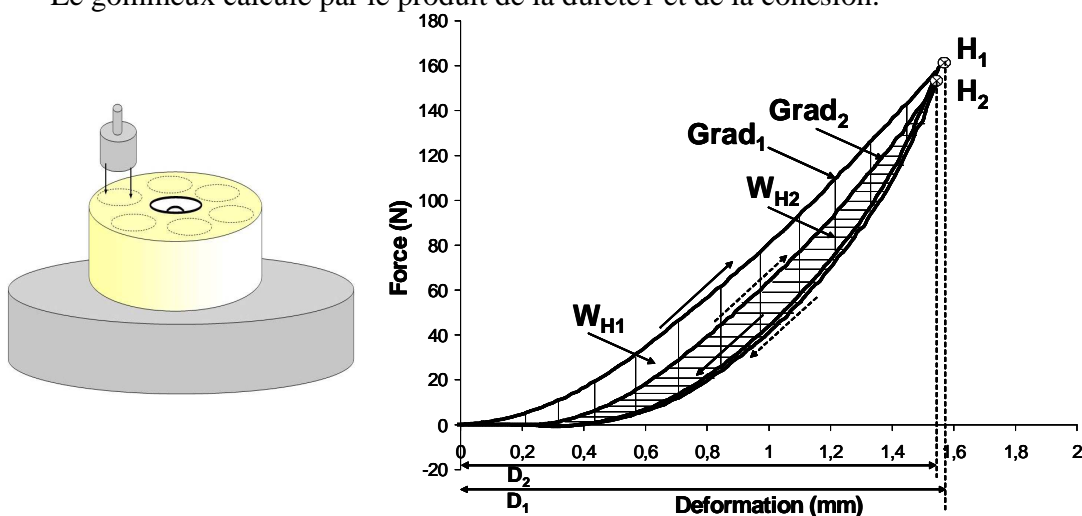


Figure 31 : Schéma du protocole d'échantillonnage pour l'analyse des pommes en double compression, et d'une courbe typique obtenue lors de cette analyse.

II.2.3. Compression par extrusion

La compression par extrusion a été réalisée uniquement sur les fruits transformés « spécialité fruitière » à l'aide d'une machine de traction TAXT⁺ (Stable Microsystems, Royaume Uni) sur laquelle est fixée une sonde métallique, de forme carrée. 250 grammes de produit ont été introduits dans une cellule de Ottawa. Les produits ont été extrudés à travers la grille à une vitesse constante de 1,2 mm. min⁻¹. Trois mesures ont été réalisées par échantillon. A partir des courbes, 2 paramètres ont été extraits :

- la force maximale obtenue lors de l'extrusion (N), notée F_{max},
- le travail associé à l'extrusion du produit (N.mm), notée W_{tot} et calculé par l'aire sous la courbe d'extrusion, et permettant d'avoir un indice de fermeté.

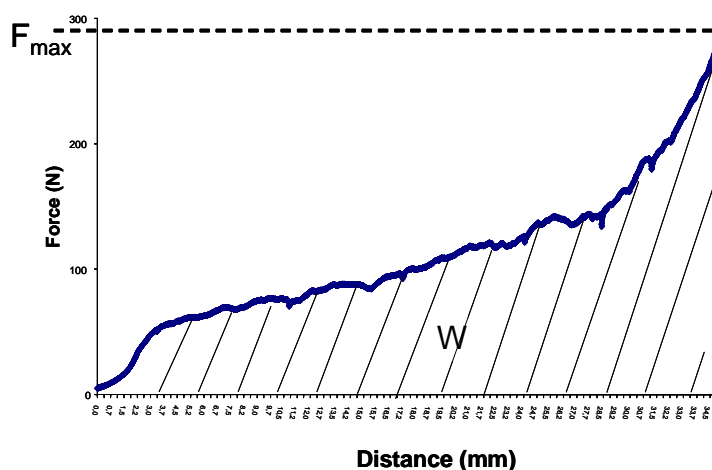


Figure 32 : Courbe force-déplacement issue de la compression par extrusion de produits dits « spécialité fruitière ».

II.2.4. Teneur en cubes

Le pourcentage de cubes dans les « spécialités fruitières » a été déterminé approximativement par tamisage sur une grille en inox de 1 mm. 100g de produit ont été déposés sur cette grille. La pulpe et les cubes ont été séparés par passage de la grille pendant une minute sous l'eau froide. Après séchage du tamis la teneur en cubes a été déterminée par la formule :

$$\% \text{ cube} = [(T_1 - T)/(T_1)] \times 100$$

Avec

T₁ : masse du tamis avec les 100g de préparation (g),

T : masse du tamis (g) après passage sous l'eau froide et séchage.

II.2.5. Ecoulement Bostwick

Le consistomètre de Bostwick a été utilisé pour mesurer l'écoulement des « spécialités fruitières » à température ambiante à 30 secondes. Cet outil permet d'avoir une évaluation de la

consistance d'un produit en évaluant sa résistance à l'écoulement dans des conditions spécifiques et pendant un temps donné. Pour cela les échantillons ont été déposés dans le compartiment de l'appareillage. La trappe du compartiment a ensuite été levée pour que le produit s'écoule le long de la pente du consistomètre. La distance parcourue par le produit durant ces 30 secondes a été mesurée pour indiquer la consistance du produit (cm).

II.2.6. Analyse sensorielle

II.2.6.1. Caractéristiques du panel

Le panel sensoriel est composé de quinze personnes, salariées de l'Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers (ESA). En fonction de leur date d'intégration au panel, ces juges sont entraînés selon les recommandations des normes (AFNOR 2002), depuis un à six ans, à analyser les propriétés sensorielles des pommes et de fruits transformés (jus, compotes, pommes cuites), avec la méthode des profils sensoriels conventionnels. Le panel a été entraîné aux produits spécifiques à l'étude pendant 5 séances. Les descripteurs de texture, d'odeur et d'arôme ont été définis durant les entraînements, et les plus récurrents ont été regroupés en familles. Au final, les panélistes ont utilisé les descripteurs présentés dans le tableau 6 pour évaluer les produits de l'étude.

Tableau 6 : liste des descripteurs utilisés par le panel de l'ESA pour l'étude du profil sensoriel des pommes 5^{ème} gamme

Descripteur	Définition	Borne inférieure	Borne supérieure
Visuel			
<i>Couleur</i>	Couleur de l'échantillon analysé avant dégustation	Beige	Jaune orangé
<i>Homogénéité de couleur</i>	Couleur interne de l'échantillon analysé après avoir été coupé au couteau et avant dégustation		
Odeur			
<i>Intensité odorante globale</i>	Intensité de l'odeur globale du fruit mesurée avant dégustation		
Texture			
<i>Résistance à la coupe</i>	Fermeté de la pomme lorsqu'elle est coupée au couteau avant dégustation	Mou	Dur
<i>Masticabilité</i>	nombre de mastications nécessaires pour avaler le morceau de pomme	facilement masticable (peu de mastications)	difficilement masticable (beaucoup de mastications)
<i>Homogénéité fermeté dureté</i>	homogénéité de texture ressentie en bouche résistance du produit lors de la mastication	hétérogène Mou	homogène Dur
<i>Fondant</i>	capacité du produit à passer de l'état de solide à celui de liquide	pas fondant	très fondant »
<i>Humidité Pâteux</i>	perception de jus en bouche en cours de mastication capacité du produit à constituer en bouche un bol alimentaire (purée) qui adhère un peu à la cavité buccale).	sec pas pâteux	humide extrêmement pâteux
<i>Granulosité</i>	perception de petits grains en bouche	lisse	Granuleux
Arôme			
Intensité aromatique globale	Intensité de l'arôme global du fruit mesurée lors de la mastication		

II.2.6.2. Profil sensoriel des produits

Les douze produits de l'étude ont été évalués 2 fois. Du fait du grand nombre d'échantillons, 2 séances de dégustation de 6 produits ont été organisées le même jour pour chaque répétition. Les deux répétitions ont été réalisées à une semaine d'intervalle. Les juges ont évalué les produits dans une salle d'analyse sensorielle répondant aux normes AFNOR (2002), équipée de matériel informatique et du logiciel FIZZ (version 2.10, Biosystems, France). Les produits ont été servis à température ambiante (fruits sortis 12 heures avant dégustation), dégustés dans un ordre aléatoire sous éclairage contrôlé. Une pause d'une minute trente a été imposée entre chaque échantillon, et les panélistes ont eu à leur disposition de l'eau (Cristalline) pour se rincer la bouche. Chaque descripteur de chaque produit a été quantifié sur une échelle linéaire non structurée allant de 0 (absence d'intensité du descripteur) à 10 (très forte intensité du descripteur).

II.3. Techniques d'analyse des composés biochimiques

II.3.1. Polysaccharides pariétaux de la pomme

II.3.1.1. Extraction du matériel insoluble à l'alcool (MIA)

L'extraction du MIA a été réalisée sur les poudres lyophilisées de pommes fraîches ou transformées de type 5^{ème} gamme. Pour chaque type de produit (frais ou cuit), il existe trois lots (figure 28). Deux extractions du MIA sont réalisées pour chaque lot, soit au final un total de 6 répétitions. La teneur en MIA est déterminée selon la méthode décrite par Renard (2005a). Trois grammes de poudre lyophilisées sont mis en suspension dans 20 ml d'éthanol à 70% dans une colonne séparative de 75 mL (Sep-pack, Interchim) équipée d'un fritté de 20µm. Le mélange est placé sous agitation pendant 10 minutes puis filtré sous vide. Deux lavages sont réalisés avec de l'éthanol à 80°C (pour inactiver les enzymes endogènes), puis 8 à 10 avec de l'éthanol à 60°C. L'extraction est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus de sucres solubles. Leur absence est vérifiée par la méthode au phénol sulfurique décrite par Dubois *et al.* (1956). Le résidu est alors séché par 3 lavages de 20 mL à l'éthanol 96%, et 3 lavages de 10 mL à l'acétone, puis étuvé une nuit à 40°C. Les échantillons sont stockés sous vide à l'abri de la lumière. Les rendements d'extraction du MIA sont pris en compte après estimation de la teneur en eau résiduelle du MIA (étuvage une nuit à 105°C).

II.3.1.2. Extraction des pectines solubles

Le MIA permet d'avoir une estimation de la teneur globale en fibres. Son fractionnement par des agents chimiques est nécessaire pour estimer les teneurs en pectines solubles. Pour cela, parmi les 6 MIA obtenus par échantillon frais ou cuit (§II.3.2.1.), 3 sont sélectionnés (soit un par lot) au hasard pour le fractionnement. Il y a donc au total 3 répétitions par variété de pomme (cuite ou fraîche).

II.3.1.2.1. Extraction à l'oxalate d'ammonium (OX)

Les pectines sont extraites du MIA par un agent chélatant, l'oxalate d'ammonium (Sigma) selon la méthode décrite par Renard (2005b). 150 mg de MIA sont mis en suspension dans une solution de 15 mL d'oxalate d'ammonium à 0,05M à pH 5. Ils sont mis 2 heures à 40°C dans une colonne séparative de 75 mL (Sep-pack, Interchim), équipée d'un fritté de 20µm. L'extrait est ensuite filtré sous vide. Cette extraction est réalisée 3 fois pour chaque préparation de MIA. Les trois filtrats sont mélangés, pesés et congelés avant dialyse.

II.3.1.2.2. Extraction à la soude diluée (NA)

Cette extraction est réalisée selon la méthode décrite par Renard (2005b), sur les résidus du traitement par l'oxalate d'ammonium. Ceux ci sont mis en suspension dans 20 mL d'une solution de NaOH 0,05M, contenant du NaBH₄ à 1g.L⁻¹. Ils sont mis 1 heure à 40°C. Les extraits sont ensuite filtrés sous vide. L'opération est répétée 3 fois, les extraits sont mélangés, neutralisés avec de l'acide acétique 0,1N, pesés et congelés avant dialyse.

II.3.1.2.3. Dialyse des extraits

Avant analyse, les échantillons sont dialysés contre de l'eau déminéralisée. La porosité des boudins de dialyse est de 12 kDa. Les extraits oxalate d'ammonium sont dialysés 3 x 8 heures, les extraits NaOH 12 x 8 heures et les jus de cuisson sont dilués au ½ dans de l'eau déminéralisée puis dialysés 3 x 8 heures avant d'être recongelés à -20°C. Pour chaque extrait, l'eau déminéralisée est renouvelée toutes les 2 heures sauf en période nocturne.

II.3.1.3. Dosages

II.3.1.3.1. Hydrolyses acides

Avant la réalisation des dosages, les résidus de MIA sont soumis à une étape de pré-hydrolyse dans de l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄ 13M, 1h, 25°C) suivie d'une hydrolyse acide (H₂SO₄ 1M, 3h, 100°C) (Saeman *et al.*, 1954). **Les résidus OX (oxalate) et NA (NaOH) et**

MIJDC (jus de cuisson) sont d'abord lyophilisés (72 heures) avant hydrolyse acide (H_2SO_4 1M, 3h, $100^\circ C$). Ces étapes de pré hydrolyse et hydrolyse sont nécessaires à la bonne dégradation des chaînes pectiques pour la réalisation des dosages.

II.3.1.3.2. Acides uroniques

La teneur en acides uroniques est déterminée par la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen (1973). Ce dosage repose sur la formation d'un complexe chromophore de couleur rose qui est dosé par spectrophotométrie à 520 nm (figure 33). Les aliquotes issues de l'étape précédente (§ II.3.1.3.1) sont diluées. 400 μ L sont prélevés puis incubées dans 2,4 mL d'acide sulfurique tétraborate (0,0125M) à $100^\circ C$ pendant exactement 10 minutes. L'extrait est immédiatement refroidit dans de la glace. L'acide sulfurique concentré provoque l'hydrolyse de toutes les liaisons osidiques des pectines. Les acides uroniques libérés sont transformés en dérivés furfuriques (acides 5-formylfuroïques) qui réagissent ensuite avec le 3-hydroxybiphenyl (MHDP) (40 μ L d'une solution à 0,15% dans du NaOH 0,5%), pour donner une coloration rose (figure 33) dont l'absorbance est lue à 520 nm. Pour ce dosage les résultats sont exprimés par rapport à un standard d'acide galacturonique (Sigma) sous forme anhydro. Pour ces analyses, une lecture d'absorbance est réalisée par lot, ce qui finalement donne 3 répétitions par variété de pomme cuite ou crue.

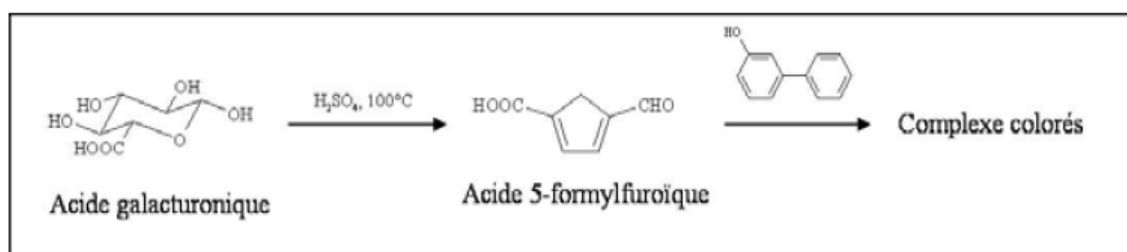


Figure 33 : schéma réactionnel de dosage des acides uroniques

II.3.1.3.3. Oses neutres

Après les étapes de préhydrolyse et d'hydrolyse (§ II.3.2.3.1), des aliquotes sont prélevées afin de doser les teneurs en oses neutres par chromatographie phase gazeuse. Pour cela ils doivent être d'abord réduits en acétates d'alditols. Les composés formés suivent ensuite une phase d'acétylation. Le protocole mis en œuvre ici est adapté de la méthode établie par Englyst et Cummings (1984). Après l'hydrolyse acide **en présence d'un standard interne** (§ II.3.2.3.1), l'inositol (Fluka), les oses contenus dans les hydrolysats sont ensuite neutralisés par 200 μ L de NH_3 (25%), puis réduits en alditols par 100 μ L d'une solution d'ammoniaque 3M en présence de

brohydrure (NaBH_4) (100 mg.mL^{-1}) préparé extemporanément. La réduction des oses est réalisée à 40°C pendant 1 heure. Elle est arrêtée en immergeant les tubes dans de l'eau glacée, pendant 10 minutes. Les alditols obtenus après réduction sont acétylés en présence d'anhydride acétique (3mL) avec un catalyseur, le N-méthylimidazole ($200\mu\text{L}$) (Sigma) pendant 30 minutes à température ambiante. Les acétates d'alditols sont alors extraits dans du dichlorométhane (3mL) (Panreac), et lavés 4 fois avec de l'eau distillée.

1,5 μl d'échantillons sont analysés par chromatographie phase gazeuse, sur une colonne capillaire ID-BP225 (25 mètres x 0,32 mm. 0.25 μm , SGE USA). Le gaz vecteur est l'hydrogène (80kPa). L'injecteur et le détecteur à ionisation de flamme (FID) sont réglés 230°C . Le programme de chauffage du four est le suivant :

- 160°C pendant 15min,
- 160°C à 185°C en $10^\circ\text{C}/\text{min}$,
- 185°C pendant 1s,
- 185°C à 210°C en $5^\circ\text{C}/\text{min}$,
- 185°C pendant 10min

La quantification de chaque ose se fait par rapport au standard interne d'inositol. Des solutions standard de chacun des oses sont utilisées pour déterminer les temps de rétention de chaque ose, correspondant au temps écoulé entre l'injection et le maximum du pic de l'ose considéré. La solution de standards d'oses neutres est composée de rhamnose, mannose, galactose (Acros), fucose, arabinose, xylose, glucose et inositol (Sigma). Les standards permettent également de calculer les facteurs de réponse en poids (ou FRP) de chaque ose par rapport à l'inositol, avec la relation suivante :

$$\text{FRP}_{\text{ose}} = ([\text{ose}] \times S_{\text{inositol}}) / ([\text{inositol}] \times S_{\text{ose}})$$

Avec :

- $[\text{ose}]$: concentration massique de l'ose considéré dans la solution standard (en mg/mL),
- S_{ose} : surface du pic correspondant à l'ose considéré sur le chromatogramme du standard,
- $[\text{inositol}]$: concentration massique de l'inositol contenu dans la solution standard (en mg/mL),
- S_{inositol} : surface du pic correspondant à l'inositol sur le chromatogramme du standard.

Le pourcentage d'oses dans l'échantillon est calculé avec la relation suivante :

$$\% \text{ose} = [(m_{\text{inositol}} \times S_{\text{ose}} \times \text{FRP}_{\text{ose}} \times \text{CP}) / (S_{\text{inositol}} \times m_{\text{éch}})] \times 100$$

Avec :

- m_{inositol} : masse d'inositol ajoutée à l'échantillon analysé (étalon interne),
- S_{inositol} : surface du pic correspondant à l'inositol sur le chromatogramme de l'échantillon,
- FRP_{ose} : facteur de réponse moyen de l'ose considéré calculé à partir du standard externe,
- CP : coefficient de polymérisation (= 0,88 pour les pentoses, et 0,9 pour les hexoses),
- $m_{\text{écht}}$: masse d'échantillon utilisée pour lancer l'hydrolyse,
- S_{ose} : surface du pic correspondant à l'ose considéré sur le chromatogramme de l'échantillon.

Comme pour les dosages d'acide galacturonique, une analyse de la composition d'oses neutres est réalisée par lot, ce qui finalement donne 3 répétitions par variété de pomme cuite ou crue.

II.3.1.3.3. Degré de méthylation

La teneur en méthanol est estimée sur les résidus de MIA et OX (Oxalate). Le protocole appliqué est celui de Klavons et Bennett (1986). Les extraits pectiques (5mg) sont dans un premier temps dilués dans de l'eau désionisée (5mL), puis désestérifiés par saponification (KOH, 1 ml, 1 M, 2h, 25°C). La réaction est neutralisée avec de l'acide phosphorique (0,49M). Cette solution est de nouveau diluée dans 25mL d'eau désionisée. 1 mL de cette solution sont prélevés pour le dosage. Le méthanol libéré est ensuite oxydé en formaldéhyde en présence d'alcool oxydase de 1mL de solution de *Pichia pastoris* diluée à $1\text{U}\cdot\text{mL}^{-1}$ (EC 1.1.3.13, Sigma). Ce composé se complexe avec la 2,4-pentanedione (Sigma) et est dosé par spectrophotométrie à 412 nm. Les résultats sont exprimés par rapport à un standard de méthanol (Sigma) et le degré de méthylation (DM) correspond au rapport entre le nombre de moles de méthanol et le nombre de moles d'acide galacturonique. Comme précédemment, pour ces analyses, une lecture d'absorbance est réalisée par lot, ce qui finalement donne 3 répétitions par variété de pomme cuite ou crue.

II.3.2. Polyphénols et activité antioxydante

II.3.2.1. Extraction des composés phénoliques

Avant extraction des composés phénoliques, les échantillons prélevés sont congelés à -80°C, puis lyophilisés pendant 96 heures, et broyés dans de l'azote liquide avec un mixer ménager.

Pour le procédé 5^{ème} gamme, un total de 45 poudres est analysé (5 variétés fraîches x 3 lots x 1 date de stockage + 5 variétés cuites x 2 durées de cuisson x 3 lots x 1 date de stockage) ;

Pour les spécialités fruitières, un total de 18 poudres est analysé (2 variétés fraîches x 3 lots x 1 date de stockage + 2 variétés cuites x 2 durées de cuisson x 3 lots x 1 date de stockage).

Les poudres sont extraites avec un système automatisé d'extraction accélérée (Accelerated Solvent Extraction System ou ASE) (ASE 300, Dionex, France). 50 mg de poudre sont pesés exactement et déposés dans une cellule d'extraction de 5 mL (Dionex, France) équipée d'un filtre en fibre de verre de 47 mm de diamètre (Whatman). 1 g de billes en verre de 3mm de diamètre sont ajoutés pour compléter le volume de la cellule. L'extraction est réalisée dans un premier temps par du méthanol pur, puis dans un deuxième temps par un mélange eau / acétone dans un rapport v/v 30/70. Les 2 extractions se font à une pression de 100 bars pendant 15 minutes à température ambiante. Les cellules de l'ASE sont purgées, les filtrats sont récupérés et mélangés dans un flacon en verre après chaque extraction. Ce mélange est alors évaporé pendant une nuit sous vide à 30°C au Genevac (MiVac Duoconcentrator, Genevac Ltd, Angleterre). Les extraits secs sont resolubilisés dans 5 mL de méthanol qualité HPLC et filtrés par PTFE (polytetrafluoroethylene, 40µm) avant aliquotage pour les dosages en HPLC et la mesure de l'activité antioxydante (figure 34). Avant analyse, les aliquotes sont stockés à -80°C à l'abri de lumière.

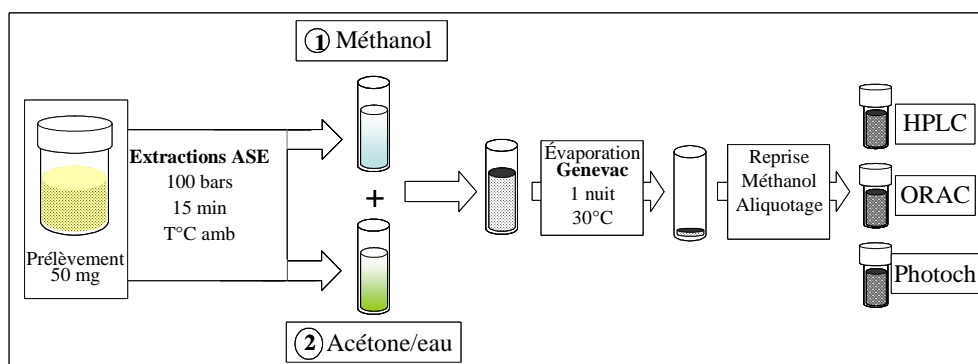


Figure 34 : schéma de la procédure d'extraction des composés phénoliques

II.3.2.2. Dosage des polyphénols par HPLC

Le dosage des polyphénols a été effectué sur une chaîne HPLC de type Agilent 1200 (Agilent, Etats Unis). Elle est constituée d'un injecteur automatique d'échantillons thermostaté à une température de 4°C, d'un système de pompage quaternaire, d'un système de dégazage des solvants. Le détecteur est un détecteur à barrette de diodes modèle 996 (Waters, Milford, MA, USA).

La séparation est effectuée sur une colonne en phase inverse Spherisorb C18 Gravity (4,6 x 250 mm, taille des pores 110 Å, tailles des particules 5 µm, Macherey Nagel, Allemagne), thermostatée dans un four à une température de 30°C pendant les analyses. L'acquisition et le retraitement des données sont assurés par le logiciel HPChemStation (Agilent, Etats Unis). Pour l'analyse, le volume d'injection est de 10 µL et les échantillons sont thermostatés à 4 °C.

Les solvants utilisés sont de l'eau ultrapure / acide formique 950 : 50 (v/v) (solvant A) et de l'acétonitrile pur / eau ultrapure / acide formique 800 : 150 : 50 (v/v/v) (solvant B).

Le débit est de 1 mL.min⁻¹. Le gradient d'élution est décrit dans le tableau 7.

Tableau 7: Gradients de séparation des composés en CLHP.

Durée (min)	Débit (ml.min ⁻¹)	Solvant A (%)	Solvant B (%)
0	1	97	3
19	1	96	4
30	1	96	4
31	1	94	6
38	1	86	14
50	1	86	14
55	1	70	30
65	1	65	35
68	1	50	50
70	1	20	80
75	1	20	80
80	1	97	3
90	1	97	3

Solvant A : H₂O : CH₃O₂ (950 : 50); Solvant B : Acétonitrile : H₂O : CH₃O₂ (800 : 150 : 50)

Les composés dosés absorbent à 4 longueurs d'ondes principales :

- 280 nm pour la catéchine, l'épicatéchine et la phloridzine,
- 320 nm pour l'acide chlorogénique,
- 360 nm pour l'hyperoside, l'isoquercétine et la quercitrine,

II.3.2.3. Détermination de l'activité antioxydante

Les tests de d'évaluation de l'activité antioxydante des échantillons sont réalisés 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 de compétitivité Végépolys. Tous les extraits polyphénoliques, soit 63 échantillons (§II.3.1.2.), sont analysés avec les méthodes ORAC et Photochem.

II.3.2.3.1. Méthode ORAC

Le test ORAC est réalisé sur les extraits méthanoliques obtenus à partir de l'extraction de polyphénols des échantillons fruits frais et transformés. Seuls les lots issus de la deuxième année de mesures ont été analysés. La méthode employée est celle de Cao *et al.* (1999) adaptée au lecteur de microplaques par Huang *et al.* (2002). Ce test mesure la cinétique d'inhibition de l'oxydation de la fluorescéine (Acros) par l'AAPH (2,2'-azobis-(2-amidinopropane) dihydrochloride, Sigma) en présence ou non d'antioxydant. Les résultats sont exprimés en équivalent Trolox. La méthode est semi automatisée avec un système de pipetage automatique (Tecan Evo2). Les mesures de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un Tecan Infinite 2000 pendant 55 min (longueur d'onde d'excitation 485 nm, longueur d'onde de lecture 520 nm).

II.3.2.3.2. Méthode Photochem (PLC)

Le test PCL est également réalisé sur les mêmes extraits méthanoliques issus des dosages de polyphénols. La méthode employée est celle décrite par Popov *et al.* (1999). Elle mesure l'effet d'un antioxydant contre le radical anion superoxide dans des milieux hydro ou liposolubles. L'appareil utilisé pour cette étude est le Photochem (Analytik Jena, Berlin, Germany), et le test est réalisé en milieu hydrosoluble. Les radicaux libres sont générés par l'appareil, ils sont captés par les antioxydants présents dans l'échantillon. Les radicaux restants réagissent avec du luminol, et sont dosés par luminescence. Les résultats sont exprimés en équivalent acide ascorbique.

II.4. Autres analyses physicochimiques : acidité titrable et réfractométrie

Selon la méthode d'échantillonnage décrite dans le paragraphe II.1.2., une partie des morceaux de pommes qui ont d'abord été utilisées pour la pénétration a été pressée et filtrée pour obtenir du jus. Ainsi, pour chaque variété, il y a 3 lots de dix pommes, et donc trois lots de jus différents. L'acidité titrable de ces jus a été analysée selon la méthode décrite par Schijvens *et al.* (1998) : 25 mL de jus ont été titrés par du NaOH 0,1M, jusqu'à pH 8,1. Les résultats ont été exprimés en g d'équivalent d'acide malique/L de jus.

La teneur en sucres solubles a été déterminée sur ces mêmes jus à l'aide d'un réfractomètre digital (Refracto 30PX, Mettler Toledo), les résultats ont été exprimés en degré Brix.

II.5. Analyses statistiques

Des analyses de variance (ANOVA), à un ou plusieurs facteurs ont été réalisées sur les données brutes instrumentales et biochimiques avec le logiciel Statgraphics Plus. Les groupes statistiques ont été différenciés par le test LSD (Least Significant Differences) de Fisher, au risque 5%. Les

données sensorielles des produits ont été analysées à l'aide du logiciel R et le package Sensominer. Si des différences significatives apparaissent entre les groupes statistiques, des ACP (Analyses en Composantes Principales) sont réalisées sur les données moyennées centrée et réduites par le logiciel Uniwin Plus. Des tests de corrélation (Test de Pearson) sont aussi effectués à l'aide de ce même logiciel.

Résultats et discussion

Partie 1 : Criblage variétal, variétés les plus adaptées à chaque type de procédé de transformation

Cette première partie des résultats est consacrée à l'étude de l'impact de la transformation industrielle sur les propriétés mécaniques de 10 variétés de pommes soumises à deux procédés de transformation : le procédé 5^{ème} gamme et le procédé spécialité fruitière à base de pomme.

Après une brève introduction, le second chapitre présente l'étude des propriétés mécaniques des 10 variétés de pommes à l'état frais. La capacité des différents paramètres de pénétrométrie et de compression est d'abord testée afin de discriminer les variétés entre elles. Les variétés sont ensuite comparées entre elles selon leurs différences texturales.

Le troisième chapitre concerne les propriétés mécaniques des fruits transformés. Pour les fruits 5^{ème} gamme, la capacité des paramètres de double compression est testée, afin de discriminer les variétés entre elles. Leurs propriétés mécaniques sont comparées. La hiérarchie de fermeté des fruits avant et après transformation industrielle est ensuite discutée. Pour les spécialités fruitières à base de pommes, la même organisation est conservée, cependant les propriétés des fruits transformés sont testées à l'aide des données issues des mesures de compression extrusion (cellule de Ottawa), de teneur en cubes et de consistance.

Le quatrième et dernier chapitre de cette partie dresse un bilan sur l'évolution des propriétés mécaniques des fruits au cours de la transformation. Des indications concernant les variétés les plus résistantes sont fournies pour la suite de l'étude.

I. Introduction

L'étude bibliographique (§ III.1) a mis en évidence l'importance du génotype des pommes sur leurs différences texturales. L'hypothèse posée est que ces différences texturales observées à l'état frais se traduisent par différentes aptitudes à la transformation. La texture de 10 variétés de pommes – Golden Delicious, Braeburn, Fuji, Cripps Pink, Ariane, Royal Gala, Cameo, Belchard, Granny Smith et Canada Grise – récoltées à maturité commerciale à la station d'expérimentation fruitière de la Morinière, puis conservées 2 mois en chambre froide sous atmosphère normale à 3°C est étudiée par pénétrométrie et double compression. Après transformation, les fruits 5^{ème} gamme sont analysés en double compression uniquement, tandis que les spécialités fruitières à base de pommes sont caractérisées par compression - extrusion, mesures de l'écoulement et teneur en cubes.

II. Propriétés mécaniques des pommes fraîches

Pour cette caractérisation, sont réalisées 1800 mesures de double compression (10 variétés x 30 fruits x 6 répétitions) avec 300 fruits, à raison de 6 mesures par fruit, ainsi que 600 mesures de pénétrométrie (10 variétés x 30 fruits x 2 répétitions) sur 300 fruits, avec 2 mesures par fruit.

Des analyses de variance à 1 facteur (variété) sont effectuées pour chaque paramètre textural sur l'ensemble des données (1800 mesures en double compression, 600 mesures en pénétrométrie) pour les 4 paramètres de pénétrométrie et les 10 paramètres de double compression (§ matériel et méthodes). Les résultats obtenus montrent que l'effet variétal est visible et hautement significatif avec les deux méthodes utilisées (tableau 8) au seuil de 5 %.

Tableau 8 : Influence du génotype sur les variables mesurées par pénétrométrie et double compression. ANOVA à 1 facteur pour les 10 variétés de pommes fraîches.

Variable mesurée	Effet variétal	
	F	P
PENETROMETRIE		
<i>FLC (N)</i>	104,69	<0,05
<i>D (mm)</i>	8,51	<0,05
<i>S (N.mm⁻¹)</i>	78,45	<0,05
<i>W_{FLC} (N.mm)</i>	55,46	<0,05
DOUBLE COMPRESSION		
<i>H₁ (N)</i>	264,33	<0,05
<i>H₂ (N)</i>	264,25	<0,05
<i>WH₁ (N.mm)</i>	262,36	<0,05
<i>WH₂ (N.mm)</i>	322,49	<0,05
<i>Grad₁ (N.mm⁻¹)</i>	117,30	<0,05
<i>Grad₂ (N.mm⁻¹)</i>	121,93	<0,05
<i>Elasticité globale</i>	249,97	<0,05
<i>Cohésion</i>	40,03	<0,05
<i>Gommeux</i>	243,71	<0,05

La capacité des variables pénétrométriques à discriminer différentes variétés de pommes a déjà été démontrée par d'autres auteurs (Karlsen *et al.*, 1999; Grotte *et al.*, 2001; Mehinagic, 2004; Billy *et al.*, 2008). Les courbes de force-déformation obtenues lors des tests de pénétrométrie (figure 30) sont similaires à celles de Grotte *et al.* (2001). Lorsque le test est effectué au travers d'une zone épluchée du fruit, la courbe comporte une phase de compression linéaire jusqu'à un maximum (FLC), suivie d'une phase plateau. Lors de la phase de compression, la zone de chair superficielle du fruit se déforme jusqu'à une certaine distance (D) avant de se rompre. La pente entre 0 et FLC correspond à la fermeté pénétrométrique (S). Les différences variétales sont visibles dans le tableau 9. Les pommes des variétés Royal Gala, Braeburn et Ariane sont plus fermes ($3,2 < S < 4,1 \text{ N.mm}^{-1}$) que les variétés Granny Smith, Canada Grise, Golden Delicious et Belchard ($1,8 < S < 2,2 \text{ N.mm}^{-1}$).

Tableau 9 : propriétés mécaniques, mesurées par pénétrométrie de 10 variétés de pommes (valeurs moyennes). Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5% ; n = 600.

Variété	Paramètres			
	<i>FLC (N)</i>	<i>D (mm)</i>	<i>S (N.mm⁻¹)</i>	<i>W_{FLC} (N.mm)</i>
Ariane	6,2 (±0,8)^c	2,0 (±0,2)^{bcd}	3,2 (±0,6)^c	8,2 (±1,6)^b
Belchard	3,4 (±0,6) ^g	1,8 (±0,3) ^e	1,8 (±0,5) ^g	4,6 (±1,2) ^e
Braeburn	6,9 (±0,9)^b	2,0 (±0,2)^{bcd}	3,5 (±0,7)^b	8,9 (±1,6)^a
Cameo	5,7 (±1,4) ^d	1,9 (±0,2) ^{cd}	2,9 (±1,0) ^d	7,2 (±1,6) ^c
Canada Grise	4,3 (±1,1) ^f	2,0 (±0,2) ^{bc}	2,1 (±0,6) ^{ef}	5,9 (±1,6) ^d
Fuji	5,5 (±0,8) ^d	1,9 (±0,2) ^{de}	2,9 (±0,6) ^d	6,9 (±1,3) ^c
Golden Delicious	4,0 (±0,5) ^f	2,0 (±0,2) ^b	1,9 (±0,4) ^{fg}	5,7 (±0,9) ^d
Granny Smith	4,8 (±0,4) ^e	2,1 (±0,1) ^a	2,2 (±0,2) ^e	7,0 (±0,8) ^c
Cripps Pink	6,2 (±1,1) ^c	2,0 (±0,2) ^{bc}	3,0 (±0,6) ^{cd}	8,2 (±1,8) ^b
Royal gala	7,5 (±1,6)^a	1,9 (±0,2)^e	4,1 (±1,0)^a	9,1 (±2,4)^a

La majorité des paramètres de double compression discrimine également au moins une des dix variétés de pommes (tableau 8). D'après les valeurs moyennes de dureté obtenues par double compression (H_1 , H_2) (tableau 10), les variétés de pommes peuvent être classées en 5 groupes. La Braeburn est la plus dure (dureté obtenue lors de la première compression $H_1 = 152 \text{ N}$), suivie de Ariane (134 N). Un troisième groupe est constitué des pommes Fuji, Cripps Pink, Granny Smith Royal Gala avec un niveau de dureté moyen (entre 98 et 105 N). Le quatrième groupe est constitué des variétés Cameo et Golden Delicious avec des duretés moyennes respectives de 87 et 86 N. Enfin, le dernier groupe inclu les variétés Belchard, Canada Grise et présente les valeurs de dureté les plus basses (moins de 40 N).

Les résultats obtenus sont en partie en accord avec ceux d'autres auteurs. Mehinagic (2004) a montré par double compression que la hiérarchie de dureté des fruits était la suivante : Braeburn>Fuji>Golden Delicious. Varela *et al.* (2007) ont comprimé des pommes Golden Delicious et Granny Smith uniaxialement et ont révélé une fermeté supérieure des Granny Smith. Billy *et al.* (2008) ont aussi montré par double compression que la chair des pommes Fuji était significativement plus ferme, et élastique que celle des Golden Delicious. Pour les variétés anciennes telles que la Belchard et la Canada Grise, ainsi que pour certaines variétés nouvelles (Cameo et Ariane), aucune donnée comparant leurs propriétés mécaniques n'a été trouvée dans la littérature. Malgré de fortes différences entre variétés, l'allure des courbes de compression a été sensiblement la même pour la majorité des fruits testés (figure 35).

Tableau 10 : propriétés mécaniques des pommes fraîches mesurées par double compression, de 10 variété de pommes (valeurs moyennes) Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5% ; n = 1800

Variété	Paramètres								
	H ₁ ¹ (N)	H ₂ ¹ (N)	WH ₁ ¹ (N.mm)	WH ₂ ¹ (N.mm)	Grad ₁ ¹ N.mm ⁻¹	Grad ₂ ¹ N.mm ⁻¹	Cohesion ¹	Gommeux ¹	Elasticité
Ariane	134(±17) ^b	127(±16) ^b	44(±9) ^b	24(±4) ^b	78(±11) ^b	79(±11) ^b	0,55(±0,04) ^{cd}	73,9(±8,2) ^b	0,904(±0,010) ^e
Belchard	34(±21) ^f	33(±20) ^f	5(±4) ^g	3(±3) ^g	36(±16) ^e	36(±16) ^e	0,63(±0,08) ^a	20,7(±12,4) ^g	0,958(±0,015) ^a
Braeburn	152(±25) ^a	144(±24) ^a	51(±13) ^a	27(±5) ^a	85(±14) ^a	86(±14) ^a	0,53(±0,08) ^e	80,7(±14,9) ^a	0,900(±0,007) ^f
Cameo	87(±22) ^e	83(±21) ^e	20(±10) ^{ef}	11(±5) ^f	61(±11) ^d	62(±11) ^d	0,53(±0,06) ^e	46,1(±11,9) ^f	0,926(±0,016) ^{bc}
Canada Grise	40(±26) ^f	38(±24) ^f	6(±8) ^g	5(±5) ^g	40(±19) ^e	39(±19) ^e	0,63(±0,07) ^a	24,6(±15,1) ^g	0,955(±0,019) ^a
Fuji	105(±19) ^c	100(±18) ^c	30(±8) ^c	17(±3) ^c	62(±11) ^d	62(±11) ^d	0,57(±0,05) ^c	59,5(±8,1) ^c	0,907(±0,006) ^e
Golden Delicious	86(±12) ^e	81(±11) ^e	21(±5) ^e	12(±2) ^e	61(±7) ^d	62(±7) ^d	0,57(±0,03) ^c	48,5(±6,1) ^f	0,928(±0,006) ^b
Granny Smith	100(±13) ^{cd}	95(±12) ^d	26(±5) ^d	14(±3) ^d	68(±9) ^c	69(±9) ^c	0,53(±0,04) ^e	52,8(±6,5) ^e	0,923(±0,006) ^d
Cripps Pink	101(±19) ^{cd}	96(±18) ^{cd}	22(±8) ^e	12(±4) ^e	71(±12) ^c	71(±12) ^c	0,56(±0,05) ^{cd}	56,1(±10,4) ^d	0,926(±0,012) ^{bc}
Royal gala	98(±25) ^d	94(±23) ^d	19(±8) ^f	11(±4) ^{ef}	68(±16) ^c	68(±16) ^c	0,60(±0,06) ^b	58,5(±13,5) ^{cd}	0,924(±0,012) ^{cd}

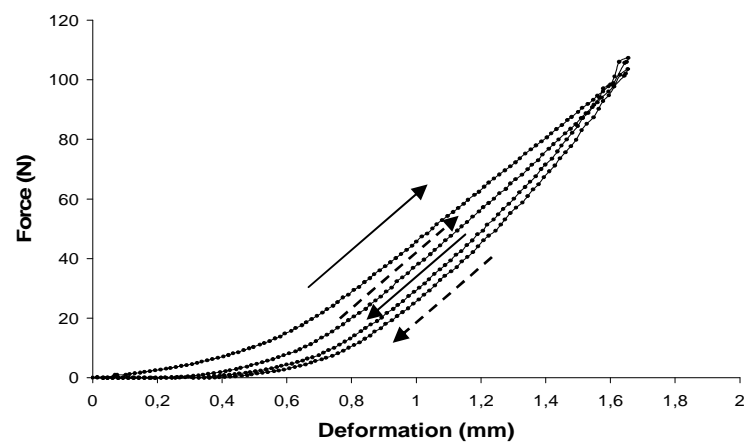


Figure 35 : Courbe de double compression typique obtenue sur pomme fraîche avec le MTS Synergy 200H

Pour toutes les variétés, la courbe de compression est très concave à son origine puis tend vers une droite (figure 35). Cette concavité peut être due à un défaut de parallélisme entre la sonde du texturomètre et la tranche de pomme ; ou à un tassement progressif des tissus du fruit lors de la phase de charge (Roudot, 2002). En phase de décharge de l'échantillon, une chute brutale, puis lente de la résistance mécanique des tissus est observée avec une hystérésis entre les courbes de compression et décompression. Ce phénomène met en évidence le caractère viscoélastique du fruit. De plus, pour tous les échantillons analysés, les courbes de compression-décompression du 2^{ème} cycle sont décalées vers le bas. La déformation appliquée sur le fruit lors du premier cycle est donc irréversible (figure 35) et permet d'émettre l'hypothèse d'une rupture des cellules composant les tissus, lors de la première phase de compression. Les valeurs du paramètre WH_2 sont d'ailleurs toujours inférieures à celles de WH_1 (tableau 10): lors du second cycle de compression, la perte d'énergie observée varie de 51 à 60 %. La perte la plus importante concerne les variétés Belchard et Canada Grise (environ 60%). Khan et Vincent (1991) ont fait des observations similaires montrant qu'au cours d'une compression axiale à très faible vitesse ($2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$), la partie du fruit la plus au contact de la sonde du texturomètre se déformait le plus et qu'il y avait apparition de volumes meurtris infimes au sein du parenchyme. Ces derniers voyaient leur taille augmenter jusqu'à s'agréger pour former un volume continu. Les auteurs émettent l'hypothèse que l'apparition de ces meurtrissures est due à l'éclatement des cellules constitutives des tissus lors de la compression. Ce phénomène peut s'accompagner d'une propagation de la rupture des parois cellulaires dans un axe orienté de 45 à 90° par rapport à celui de la sonde de compression (Pitt, 1992). Le paramètre rhéologique « cohésion » a permis de mettre en exergue différents modes de rupture des tissus lors de la compression, en fonction de la variété de pomme. D'après sa formule de calcul ($\text{cohésion} = WH_2/WH_1$), il est possible de considérer que ce paramètre donne une information sur l'état de déstructuration des tissus après le premier cycle de compression. Plus les tissus ont été écrasés et abîmés irrémédiablement (éclatement des cellules) lors de la première compression et plus ses valeurs sont proches de zéro. Les plus hautes valeurs de cohésion ont été observées pour les variétés Belchard, Canada Grise et Royal Gala ; les plus basses pour Cameo, Granny Smith et Braeburn (tableau 10). Pour ces trois dernières variétés, on peut supposer que la contrainte appliquée sur les fruits a entraîné une rupture importante du matériel cellulaire (rupture des parois et éclatement des cellules). A l'inverse, pour les variétés Belchard, Canada Grise et Royal Gala, la contrainte appliquée a entraîné une dégradation progressive des tissus majoritairement due à un décollement des cellules

constitutives des tissus les unes par rapport aux autres. Les variétés Ariane, Fuji, Golden Delicious et Cripps Pink ont des valeurs intermédiaires de cohésion. Leur mode de dégradation tissulaire associerait les deux phénomènes présentés précédemment : rupture des parois et décollement intercellulaire. Guillermin *et al.* (2006) ont observé les mêmes phénomènes sur les variétés de pommes à cidre Avrolles et Douce Coetligné. Le « gommeux » a été défini par Bourne (2002) comme l'énergie requise pour déstructurer un aliment et le rendre prêt à être avalé. Ce paramètre a aussi permis de distinguer les variétés de pommes Belchard et Canada Grise des autres fruits. Avec des valeurs basses en gommeux, ces deux variétés peuvent être considérées comme des fruits ayant une texture molle associée à un mode de rupture des tissus par décollement intercellulaire, lors de la compression. A l'opposé, avec des valeurs de gommeux élevées, les variétés Braeburn et Ariane se sont révélées comme ayant une texture ferme et croquante associée à un mode de rupture des tissus par éclatement cellulaire. Selon Pitt (1992), la pression de turgescence est un des paramètres les plus importants à prendre en compte lorsque l'on étudie la façon dont se déstructurent les tissus végétaux soumis à une contrainte. En développant un modèle analogue à la structure cellulaire de ces tissus, ils ont révélé que plus la pression de turgescence au sein des cellules était élevée et plus la pente des courbes de force déformation obtenues lors de tests mécaniques de compression augmentait. Par ailleurs, Pitt et Lin (1986) ont aussi mis en évidence cette relation dans des tissus de pommes et de pommes de terre. Dans les échantillons où la pression de turgescence était très basse, l'écrasement par compression entraînait une rupture du tissu par décollement intercellulaire. La rupture par éclatement cellulaire a été observée majoritairement avec une pression de turgescence élevée. Ces observations peuvent expliquer en partie les différences de gommeux observées précédemment entre les variétés Belchard, Canada Grise, et Braeburn et Ariane.

Les paramètres de double compression ont permis de mettre en évidence les propriétés rhéologiques différentes des pommes selon leur génotype. Les variétés Belchard et Canada Grise se sont distinguées par un caractère gommeux et une dureté faible, mais par des valeurs élevées de cohésion. Les variétés les plus fermes sont la Braeburn et l'Ariane. Elles sont suivies par un groupe constitué des Fuji, Cripps Pink, Granny Smith et Royal Gala. Les variétés Cameo et Golden Delicious présentent des valeurs de dureté intermédiaire. Parmi tous ces fruits, la Royal Gala se démarque par son caractère cohésif élevé, ce qui n'est pas le cas de la Cameo. L'analyse des propriétés mécaniques des pommes 5^{ème} gamme et des spécialités fruitières est nécessaire

pour déterminer si l'effet variétal reste important, et si la hiérarchie de fermeté est maintenue, après transformation industrielle.

III. Propriétés mécaniques des pommes transformées

En fonction des procédés utilisés, certaines variétés de pommes n'ont pas bien résisté aux traitements thermiques imposés et n'ont donc pas pu être soumises aux tests d'analyses de leurs propriétés mécaniques. Ainsi, sur les 10 variétés de pommes sélectionnées et transformées, seulement 8 ont pu être analysées en 5^{ème} gamme, et 5 en spécialité fruitière.

III.1. Pommes 5^{ème} gamme

Pour la caractérisation des pommes 5^{ème} gamme, 1440 mesures de double compression (8 variétés x 30 fruits x 6 répétitions) sont réalisées. Des analyses de variance à 1 facteur sont effectuées pour chaque paramètre textural sur l'ensemble des données. Les variétés Belchard et Canada grise n'ont pas pu être analysées car elles n'ont pas résisté au traitement thermique (transformation en purée lors de la cuisson). Les résultats montrent que l'effet variétal est visible et hautement significatif sur les pommes 5^{ème} gamme avec la méthode de double compression (tableau 11).

Tableau 11 : influence du génotype sur les variables mesurées par double compression. ANOVA à 1 facteur sur 8 variétés de pommes transformées (Canada grise et Belchard non analysées car n'ayant pas résisté au traitement thermique).

Paramètre de double compression,	Effet variétal	
	F	P
H ₁ (N)	8,68	<0,05
H ₂ (N)	8,28	<0,05
WH ₁ (N.mm)	13,41	<0,05
WH ₂ (N.mm)	14,38	<0,05
Grad ₁ (N.mm ⁻¹)	10,58	<0,05
Grad ₂ (N.mm ⁻¹)	10,52	<0,05
Elasticité globale	15,85	<0,05
Cohésion	6,78	<0,05
Gommeux	8,80	<0,05

Comme prévu, les paramètres de double compression (H₁, H₂, WH₁, WH₂, Grad₁, Grad₂, gommeux) des pommes transformées sont plus faibles que ceux des pommes fraîches. D'après les résultats d'analyse de variance complétés par un test LSD (tableau 12), les variétés Royal Gala, Cripps Pink et Cameo sont les plus tolérantes aux traitements thermiques avec des valeurs de dureté H₁ supérieures à 2,2 N. Ariane et Fuji ont des valeurs de dureté intermédiaires entre 2 et

2,1 N. Les variétés les moins résistantes à la cuisson sont la Braeburn, la Granny Smith et la Golden Delicious.

La figure 36 représente une courbe typique de double compression des pommes transformées. Lors de la première compression, les fruits 5^{ème} gamme ont comme les pommes fraîches été soumis à des déformations irréversibles. Cependant, la contrainte appliquée aux fruits a été plus faible et n'a pas conduit à une rupture élevée des cellules et parois cellulaires. Les tissus des fruits ont été déstructurés de façon progressive, ce qui explique les valeurs élevées du paramètre de cohésion (tableau 12). Ceci peut être dû à plusieurs phénomènes associés: la disparition d'espaces intercellulaires par dégazage (Dobias *et al.*, 2005), la perte de turgescence cellulaire (Greve *et al.*, 1994b), l'augmentation de la séparation cellulaire associée à la solubilisation du matériel pectique de la lamelle moyenne (Ng et Waldron, 1997; Waldron *et al.*, 2003; Sajeev *et al.*, 2004; Renard, 2005b). Les valeurs du paramètre "gommeux" permettent de confirmer ces dernières hypothèses car une chute très importante est observée après traitement thermique pour toutes les variétés de pommes (environ 98%). Lorsque la pression de turgescence des cellules diminue, celles-ci peuvent être déformées plus longtemps avant de se rompre, il en résulte une texture plus molle (Thiel et Donald, 2000). Nunes *et al.* (2008) ont montré par l'analyse structurale en microscopie électronique, et texturale en compression uniaxiale, que le traitement thermique de prunes entraînait une chute de fermeté importante associée à une perte de l'adhésion intercellulaire.

Par ailleurs, une aire négative est observée sur la courbe de compression (figure 36) à la fin du premier cycle. Il s'agit de l'adhérence (Bourne, 2002). Elle correspond au travail nécessaire au décollement de la sonde du texturomètre de l'échantillon. La présence d'adhérence (non quantifiée car trop variable) peut être due à la présence d'eau ainsi que d'autres métabolites cellulaires de faible masse molaire rejetés du fruit lors de la première phase de charge du cycle de compression. Ces éléments peuvent jouer un rôle de ciment entre la sonde du texturomètre et le fruit. Ce paramètre a déjà été mis en évidence dans d'autres produits de type 5^{ème} gamme tels que les pommes de terre (Garcia-Segovia *et al.*, 2008).

Tableau 12 : propriétés mécaniques mesurées par double compression, de 8 variété de pommes transformées (valeurs moyennes) Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5% ; n = 1440

Variété	Paramètres								
	H1 ¹ (N)	H2 ¹	WH1 ¹ (N.mm)	WH2 ¹	Grad 1 ¹ N.mm ⁻¹	Grad 2 ¹	Cohésion ¹	Gommeux ¹	Elasticité
Ariane	2,0(±0,7) ^{cd}	1,9(±0,7) ^c	0,60(±0,20) ^d	0,44(±0,14) ^d	1,4(±0,4) ^c	1,4(±0,4) ^c	0,73(±0,09) ^a	1,5(±0,5) ^c	0,925(±0,013) ^{ab}
Braeburn	1,8(±0,6) ^{de}	1,7(±0,6) ^d	0,60(±0,15) ^d	0,42(±0,11) ^d	1,3(±0,4) ^d	1,2(±0,4) ^d	0,69(±0,07) ^{cd}	1,3(±0,4) ^d	0,923(±0,012) ^b
Cameo	2,2(±0,8) ^{bc}	2,1(±0,7) ^{bc}	0,73(±0,21) ^c	0,49(±0,14) ^c	1,5(±0,5) ^{bc}	1,4(±0,5) ^{bc}	0,68(±0,07) ^{de}	1,5(±0,6) ^c	0,920(±0,008) ^c
Cripps Pink	2,3(±0,8) ^b	2,2(±0,8) ^b	0,90(±0,27) ^a	0,64(±0,18) ^a	1,4(±0,5) ^{bc}	1,4(±0,5) ^{bc}	0,71(±0,06) ^{abc}	1,6(±0,6) ^b	0,911(±0,011) ^d
Fuji	2,1(±0,7) ^{bc}	1,9(±0,7) ^c	0,65(±0,19) ^d	0,43(±0,14) ^d	1,5(±0,5) ^b	1,5(±0,5) ^b	0,66(±0,09) ^e	1,4(±0,6) ^c	0,928(±0,011) ^a
Golden Delicious	1,6(±0,5) ^f	1,5(±0,5) ^d	0,59(±0,13) ^d	0,41(±0,10) ^d	1,1(±0,3) ^e	1,0(±0,3) ^e	0,70(±0,07) ^{cd}	1,1(±0,4) ^d	0,918(±0,011) ^c
Granny Smith	1,7(±0,8) ^{ef}	1,6(±0,8) ^d	0,64(±0,26) ^d	0,45(±0,19) ^{cd}	1,1(±0,5) ^e	1,1(±0,5) ^e	0,71(±0,06) ^{bc}	1,2(±0,6) ^d	0,919(±0,011) ^c
Royal gala	2,8(±0,9) ^a	2,6(±0,9) ^a	0,80(±0,26) ^b	0,58(±0,19) ^b	2,0(±0,6) ^a	1,9(±0,7) ^a	0,72(±0,10) ^{ab}	2,0(±0,8) ^a	0,925(±0,013) ^{ab}

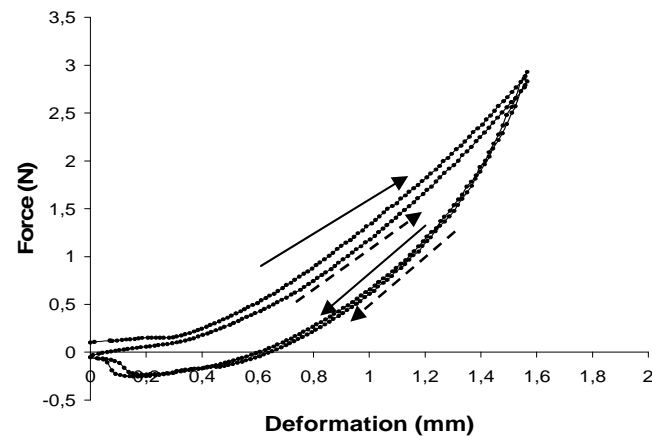


Figure 36 : Courbe de double compression obtenue sur pomme transformée

Le tableau 13 représente le pourcentage de dureté maximale préservée après transformation : les variétés les plus résistantes au traitement thermique sont d'abord la Royal Gala, puis la Cameo et la Cripps Pink.

Tableau 13 : pourcentage de dureté préservée après transformation (valeurs moyennes). Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5% ; n = 1440

Variété	Dureté préservée (%)
Ariane	1,5(±0,3) ^f
Cameo	2,5(±0,2) ^b
Fuji	2,0(±0,3) ^{cd}
Golden Delicious	1,9(±0,3) ^d
Granny Smith	1,7(±0,5) ^{ef}
Cripps Pink	2,3(±0,3) ^{bc}
Royal Gala	2,8(±0,2) ^a
Braeburn	1,2(±0,1) ^g
Belchard	¹ -
Canada Grise	¹ -

1. pas de valeurs car les fruits n'ont pas résisté à la cuisson.

La figure 37 représente la classification des variétés de pommes en fonction de leur dureté avant et après transformation. Il apparaît que le procédé de transformation modifie la hiérarchie de dureté entre les variétés. Ainsi les variétés peuvent être classées en 3 catégories selon leur hiérarchie de dureté avant et après transformation : celles dont la place est inchangée est augmentée, ou diminue dans cette classification. Les pommes Belchard et Canada Grise appartiennent à la première catégorie. A l'état frais, elles étaient les moins fermes et n'ont pas résisté au traitement thermique car se sont transformées en purée. Cameo, Cripps Pink et Royal Gala appartiennent au second groupe car elles étaient caractérisées par une dureté moyenne à l'état frais et sont les plus fermes à l'état cuit. Braeburn, Ariane qui étaient les variétés fraîches les plus fermes, appartiennent au troisième groupe car elles ont mal résisté au procédé de transformation 5^{ème} gamme, avec des valeurs de dureté préservées de 1,2 et 1,5 % respectivement (tableau 13). Anantheswaran *et al.* (1985) ont étudié l'impact de la cuisson avec un test de compression uniaxiale sur les variétés de pommes Cortland et Spigold. Bien que les produits n'aient pas été soumis aux mêmes barèmes de traitements thermiques (barème temps température allant 5 à 45 min et de 87,7°C à 121°C), l'effet variétal était le facteur dominant le comportement du produit à la cuisson. Les auteurs ont émis l'hypothèse que les différences seraient dues à la

structure du parenchyme et à la composition pectique des fruits. Reeve et Leinbach (1953) avaient précédemment confirmé cette hypothèse par l'analyse histologique de pommes cuites fermes (Winesap et Newton Pippin), et de pommes cuites compotées (Cortland et Rome Beauty). La taille des cellules du parenchyme, les espaces intercellulaires, la teneur en gaz dans ces espaces et la pression de turgescence sont des facteurs qui peuvent contribuer aux changements de texture. Dobias *et al.* (2005) ont montré que pendant la cuisson des pommes Golden Delicious, le gaz qui est retenu dans les espaces intercellulaires ainsi que les gaz dissous, se libèrent et s'expansent. Ceci a pour conséquence de casser les structures cellulaires et donc d'entraîner à échelle macroscopique une chute importante de la fermeté des fruits. Reeve et Leinbach (1953) montrent par analyse microscopique que ces phénomènes sont plus ou moins dépendants de la variété de pomme. Dans la cuisson des carottes, Greve *et al.* (1994b) ont mis en évidence que la perte de fermeté des tissus était liée à une diminution parallèle de la turgescence des cellules.

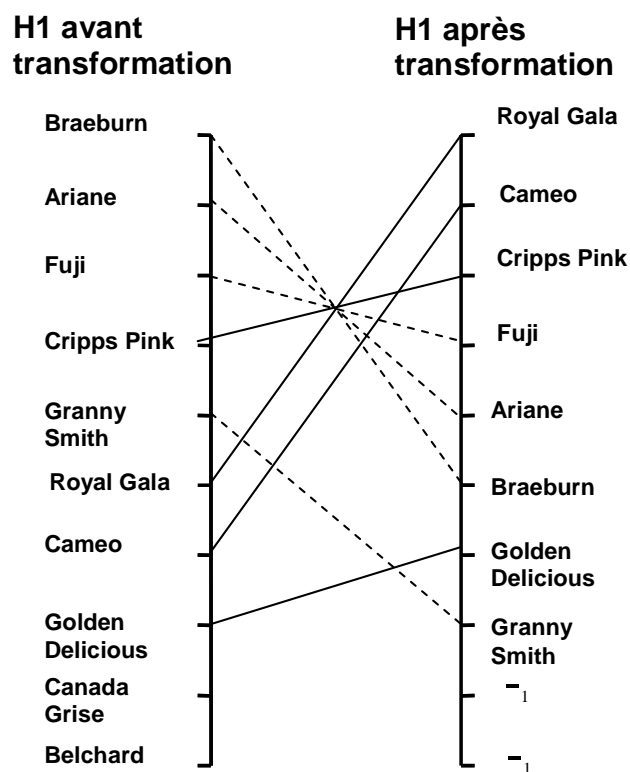


Figure 37 : effet de la transformation 5^{ème} gamme sur la classification de dureté mesurée après la première compression (H1) pour 10 variétés de pommes.

1. pas de valeurs car les fruits n'ont pas résisté à la cuisson.

III.2. Spécialité fruitière

Pour cette caractérisation, 15 mesures de propriétés mécaniques en compression par extrusion avec la cellule de Ottawa (5 variétés x 3 répétitions), 30 mesures de teneur en cubes (10 variétés x 3 répétitions), et 20 mesures d'écoulement Bostwick (10 variétés x 2 répétitions) sont réalisées sur les spécialités fruitières à base de pomme. Des analyses de variance à 1 facteur sont effectuées pour chaque paramètre textural sur l'ensemble des données. Les variétés Belchard, Canada Grise, Ariane, Golden Delicious, Granny Smith n'ont pas pu être analysées en compression par extrusion car elles n'ont pas résisté aux contraintes imposées par le procédé et ont été partiellement ou complètement transformées en purée lors de la cuisson. Les résultats obtenus exposent comme précédemment que l'effet variétal est aussi visible et hautement significatif quelque soit le type de mesure effectuée (tableau 14).

Tableau 14 : Influence du génotype sur les variables mesurées par extrusion, la teneur en cubes, et l'écoulement Bostwick. ANOVA à 1 facteur pour sur 10 variétés de pommes (Canada grise, Belchard, Golden Delicious, Granny Smith, Ariane non analysés par extrusion car n'ont pas résisté au traitement thermique).

Variable mesurée	Effet variétal	
COMPRESSION PAR EXTRUSION	F	P
F_{max} (N)	57,6	<0,05
W_{tot} (N.mm)	217,5	<0,05
TENEUR EN CUBES (%)	85,3	<0,05
ÉCOULEMENT BOSTWICK à 30SEC (cm)	56,4	<0,05

D'après les résultats d'analyse de variance complétés par un test LSD (tableau 15), la variété Royal Gala est clairement la plus résistante aux traitements thermiques avec des valeurs de F_{max} de l'ordre de 150N, de fermeté (W_{tot}) de l'ordre de 1452 N.mm et une teneur en cubes supérieure à 70%. A teneur en cubes équivalente, les variétés Cripps Pink et Fuji restent plus fermes (W_{tot}) que les variétés Cameo et Braeburn. L'analyse du paramètre F_{max} ne permet pas de tirer les mêmes conclusions. En effet, la présence dans les échantillons de quelques éléments solides difficiles voire impossibles à extruder, tels que les pépins ou les carpelles des fruits, est susceptible d'entraîner de fortes fluctuations des résultats (Roudot, 2002). Les propriétés d'écoulement semblent liées à la teneur en cubes présents dans le mélange. Ainsi avec des valeurs respectives d'écoulement de 2,9, 2,3 et 2,5 cm, les variétés Canada Grise, Belchard et Granny, s'écoulent plus que les autres car elles ont une teneur en cubes inférieure à 40%. L'inverse n'est pas forcément vrai puisqu'à teneur en cubes équivalente la variété Royal Gala s'écoule 3,7 fois plus que la variété Cripps Pink (tableau 15).

Tableau 15 : propriétés mécaniques mesurées par compression extrusion, teneur en cubes, et écoulement Bostwick de 10 variété de pommes (valeurs moyennes) (Canada grise, Belchard, Golden Delicious, Granny Smith, Ariane non analysés par extrusion car n'ont pas résisté au traitement thermique). Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5%.

Variété	Paramètres			
	F _{max} N	W _{tot} N.mm	Cubes (%)	Écoulement Bostwick 30 sec (cm)
Ariane	-	-	53,4 (±3) ^c	1,5 (±0,1) ^c
Belchard	-	-	37,2 (±5,2) ^d	2,3 (±0,1) ^b
Braeburn	40,6 (±3,6) ^c	370,6 (±35,5) ^c	63,3 (±5,7) ^b	0,6 (±0,1) ^c
Cameo	66,8 (±20,0) ^b	383,1 (±27,6) ^c	62,3 (±3,8) ^b	1,1 (±0,1) ^d
Canada Grise	-	-	7,8 (±0,7) ^f	2,9 (±0,2) ^a
Fuji	65,1 (±7,9) ^b	579,2 (±86,0) ^b	63,9 (±1,7) ^b	1,8 (±0,4) ^c
Golden Delicious	-	-	48,2 (±4,6) ^c	1,5 (±0) ^c
Granny Smith	-	-	30,2 (±4,9) ^e	2,5 (±0,1) ^b
Cripps Pink	33,4 (±9,2) ^c	494,1 (±43,4) ^b	67,4 (±2,8) ^{ab}	0,3 (±0) ^e
Royal gala	150,9 (±3,3) ^a	1451,8 (±53,5) ^a	71,6 (±1,8) ^a	1,1 (±0,2) ^d

La figure 38 représente l'allure d'une courbe de compression par extrusion sur un échantillon de spécialité fruitière à base de pomme. Elle peut être séparée en trois parties distinctes. De A à B, les phénomènes de compression du produit sont dominants. De B à C, plusieurs événements ont lieu simultanément. Il y a d'une part élimination du sérum et des bulles d'air dans lequel baignent les cubes (d'où la présence d'irrégularités), réarrangement de ces cubes dans le milieu et, d'autre part, une extrusion progressive de ces éléments à travers la grille. La partie CD est de nouveau croissante, et dénote un tassement ainsi qu'une compression importante des cubes avant d'atteindre une force maximale (Roudot, 2002).

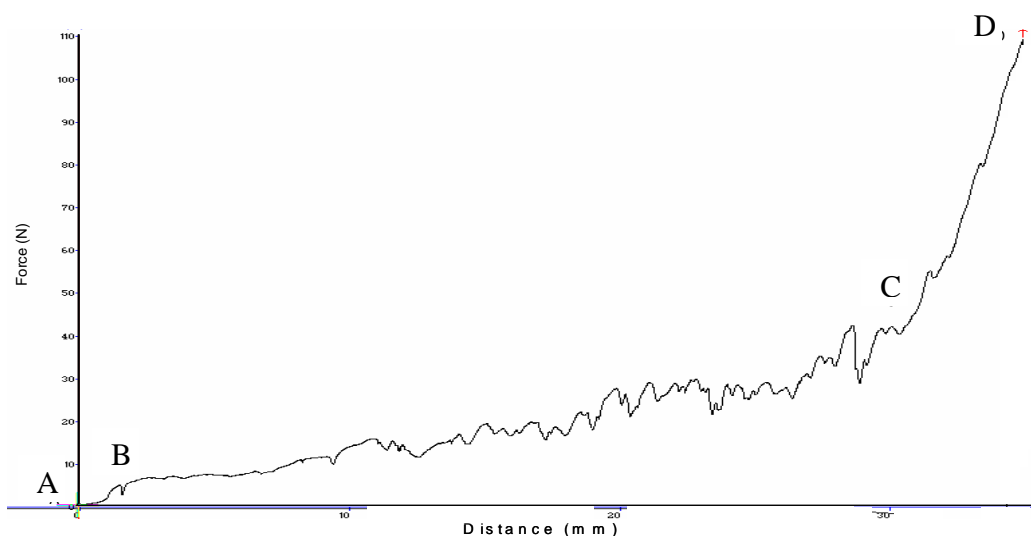


Figure 38 : courbe d'extrusion d'un échantillon de spécialité fruitière à base de pomme

Comme pour les pommes 5^{ème} gamme, la hiérarchie de fermeté des pommes avant et après transformation est modifiée. En comparant les classements obtenus entre les variétés par le paramètre de double compression W_{H1} , sur pomme fraîche et par le paramètre de compression par extrusion W_{tot} sur les spécialités fruitières, les pommes sont classées en deux catégories, celles augmentant dans la classification et celles diminuant (figure 39).

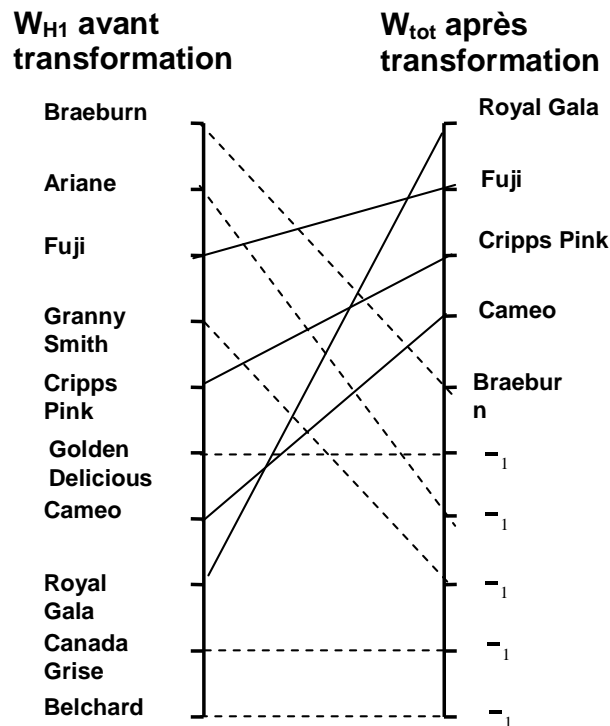


Figure 39 : hiérarchie de fermeté mesurée lors du premier cycle de compression (W_{H1}), lors de la compression par extrusion de 10 variétés de pommes, avant et après transformation industrielle.

1. pas de valeurs car les fruits Golden Delicious, Ariane, Granny Smith, Canada Grise, Belchard n'ont pas résisté à la cuisson.

Les variétés Royal Gala, Cameo, Cripps Pink et Fuji appartiennent au premier groupe, tandis que les autres appartiennent au second. Le fait que les variétés Golden Delicious, Ariane, Granny Smith, Belchard et Canada Grise n'aient pas pu être analysées, peut être dû à l'étape de cubage dans le procédé. En effet, cette étape augmente la surface de contact du produit avec le milieu extérieur et le rend plus sensible aux traitements thermiques et aux dégradations physiques dues à l'agitation lors de la cuisson. Malgré ces différences, l'effet variétal reste tout de même dominant. Les hypothèses évoquées pour expliquer cet effet ont été présentées pour les fruits 5^{ème} gamme. La structure du parenchyme des pommes ainsi que sa composition pectique peuvent différer selon la variété, ce qui expliquerait une résistance plus importante au procédé (Reeve et Leinbach, 1953 ; Anantheswaran *et al.*, 1985). La plus forte présence d'espaces intercellulaires et la teneur en gaz

dans ces espaces, selon le génotype des pommes, peuvent aussi contribuer à ces variations (Dobias *et al.*, 2005). Enfin, en lien avec tous ces phénomènes, l'état hydrique du fruit ou l'évolution de la pression de turgescence de ses cellules parenchymateuses est aussi un facteur qui peut contribuer aux changements de propriétés mécaniques (Greve *et al.* 1994b).

IV. Conclusion et bilan de la première partie

Le suivi des propriétés mécaniques des pommes avant et après transformation industrielle a clairement mis en évidence l'importance du choix variétal selon le type de procédé sélectionné. Par ailleurs, la fermeté initiale des fruits n'a aucune influence sur leur fermeté après transformation. Cela est visible pour la variété Royal Gala qui, à l'état frais, avait un classement médian dans la hiérarchie de fermeté et qui, après traitement thermique, est la plus résistante et ce quel que soit le procédé. Inversement, la variété Granny Smith, qui est plutôt considérée comme une pomme ferme à l'état frais, n'a pas bien toléré les procédés de transformation, et s'est retrouvée en bas de la classification après traitement thermique. En considérant ces résultats préliminaires, nous avons sélectionné les variétés les plus aptes à la transformation ainsi que deux variétés pour lesquelles les résultats obtenus ont été surprenants : Granny Smith et Ariane. Plusieurs facteurs sont évalués, l'impact de la durée de cuisson et le stockage. Leur effet est estimé sur les propriétés mécaniques et sensorielles des fruits. L'évolution de marqueurs biochimiques en lien avec la texture des fruits (polysaccharides pariétaux) et d'intérêt nutritionnel (polyphénols) est aussi suivie. Dans la suite de ce travail, les variétés sélectionnées pour la transformation 5^{ème} gamme sont la Braeburn, la Granny Smith, la Golden Delicious, la Cripps Pink et la Royal Gala. Les variétés sélectionnées pour la préparation de spécialités de fruit à base de pommes sont la Granny Smith, la Cripps Pink, l'Ariane. Ces choix ont été effectués en fonction de l'estimation de la taille des vergers de pommes dans la région Pays de Loire, mais aussi pour effectuer certaines répétitions des expériences réalisées sur les variétés Granny Smith et Ariane car celles ci, bien qu'étant fermes à l'état frais, ont mal résisté aux différents procédés de transformation. Les variétés Braeburn et Golden ont été conservées car elles sont couramment utilisées par les transformateurs de l'étude. Enfin les variétés Royal Gala et Cripps Pink ont été choisies pour leur très bonne résistance aux traitements thermiques.

Partie 2 : Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des pommes au cours de la transformation : effet variétal, impact du stockage et de la durée de cuisson

Cette deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques des pommes fraîches sélectionnées à l'issue des résultats présentés dans la partie 1, transformées à la récolte et après un stockage prolongé sous atmosphère contrôlée. Elle est organisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre propose un bilan récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour l'analyse des propriétés mécaniques des fruits frais et transformés.

Le second chapitre expose l'étude des propriétés mécaniques des pommes fraîches à la récolte et après un stockage prolongé. Il a pour objectif d'évaluer l'impact de la conservation en post récolte sur l'évolution des propriétés mécaniques des fruits.

Le troisième chapitre porte sur l'impact de la transformation industrielle sur les propriétés physiques et sensorielles des fruits à la récolte. L'évolution des propriétés mécaniques est analysée selon les mêmes méthodes que celles présentées dans la partie 1. L'impact de la durée de cuisson est aussi évalué. Par ailleurs, les propriétés sensorielles des fruits 5^{ème} gamme sont étudiées en lien avec leurs propriétés mécaniques.

Enfin, le quatrième chapitre concerne l'étude de la transformation de fruits stockés. Comme pour le chapitre 3, les propriétés mécaniques et sensorielles des fruits sont analysées. La dernière partie présente alors un bilan sur l'évolution des propriétés mécaniques des fruits transformés à la récolte ou après un stockage prolongé.

I. Rappel sur l'ensemble des mesures réalisées

Le tableau 16 présente un bilan de l'ensemble des mesures réalisées pour l'analyse des propriétés mécaniques et de la texture des fruits frais et transformés à la récolte ou après un stockage prolongé.

Tableau 16 : récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation physique et sensorielle des pommes fraîches et transformées.

Stockage	Variété	Cuisson	Type de procédé	Type d'échantillon	Type d'analyse	
T0	Braeburn	Sans	5 ^{ème} gamme	Fruit frais	Pénétrométrie	
	Golden Delicious	20 min			95°C	Double compression
	Granny Smith	25 min		95°C	Fruit 5 ^{ème} gamme	Double compression
	Cripps Pink	40 min				Analyse sensorielle
	Royal Gala					
	Granny Smith	Sans	Spécialité fruitière	Fruit frais	Pénétrométrie	
	Cripps Pink	45 min			85°C	Double compression
	Royal Gala	60 min		85°C	Spécialité fruitière	Compression par extrusion
Ariane		Taux de cubes				
				Écoulement Bostwick		
T6	Braeburn	Sans	5 ^{ème} gamme	Fruit frais	Pénétrométrie	
	Golden Delicious	25 min			95°C	Double compression
	Granny Smith	30 min		95°C	Fruit 5 ^{ème} gamme	Analyse sensorielle
	Royal Gala	40 min				
	Cripps Pink	Sans	Spécialité fruitière	Fruit frais	Pénétrométrie	
		20 min			85°C	Double compression
		25 min		85°C	Spécialité fruitière	Double compression
		40 min				
Royal Gala	Sans	85°C	Spécialité fruitière	Fruit frais	Pénétrométrie	
Cripps Pink	45 min			Double compression		
	60 min			Compression par extrusion		
				Taux de cubes		
				Écoulement Bostwick		

II. Caractérisation des pommes fraîches

II.1. Introduction

Le premier chapitre de cette partie consiste à suivre l'impact du facteur variétal et du stockage sur les propriétés mécaniques des fruits frais. Les variétés de pommes sélectionnées pour cette étude sont la Golden Delicious, la Braeburn, la Cripps Pink, l'Ariane et la Royal Gala. Ces pommes ont été récoltées à maturité commerciale par la société Vergers d'Anjou, puis conservées 6 mois en chambre froide sous atmosphère contrôlée. La texture des fruits a été évaluée par pénétrométrie et double compression. La variété Ariane n'a pas été étudiée après un stockage prolongé (tableau 16) car elle n'a pas bien résisté à la transformation à la récolte.

II.2. Etude sur les pommes à la récolte

Pour cette caractérisation à la récolte, sont réalisées 900 mesures de double compression (6 variétés x 30 fruits x 5 mesures) avec 180 fruits, à raison de 5 mesures par fruit, ainsi que 360 mesures de pénétrométrie (6 variétés x 30 fruits x 2 mesures) sur 180 fruits, avec 2 mesures par fruit. Le nombre de répétitions par fruits passe à 5 car ceux-ci sont de plus petit calibre que la saison précédente. Des analyses de variance à 1 facteur (variété) sont effectuées pour chaque paramètre textural sur l'ensemble des données (900 mesures en double compression, 360 mesures en pénétrométrie) pour les 4 paramètres de pénétrométrie et les 10 paramètres de double compression. Comme précédemment, les résultats obtenus montrent que l'effet variétal est visible et hautement significatif avec les deux méthodes utilisées (Tableau 17).

Tableau 17 : influence du génotype sur les variables mesurées par pénétrométrie et double compression. ANOVA à 1 facteur sur 6 variétés de pommes fraîches.

Variable mesurée	Effet variétal	
	F	P
PENETROMETRIE		
FLC (N)	120	<0,05
D (mm)	19,64	<0,05
S (N.mm ⁻¹)	170,03	<0,05
W _{FLC} (N.mm)	30,76	<0,05
DOUBLE COMPRESSION		
H ₁ (N)	347,55	<0,05
H ₂ (N)	434,23	<0,05
WH ₁ (N.mm)	351,95	<0,05
WH ₂ (N.mm)	361,52	<0,05
Grad ₁ (N.mm ⁻¹)	304,48	<0,05
Grad ₂ (N.mm ⁻¹)	364,15	<0,05
Elasticité globale	21,76	<0,05
Cohésion	214,53	<0,05
Gommeux	381,92	<0,05

Comme lors de la première étude, toutes les variables pénétrométriques mesurées discriminent au moins une des 6 variétés testées. Les paramètres FLC et S ont les valeurs de Fisher les plus élevées. Les propriétés mécaniques de la chair des pommes sont fortement liées aux variations génotypiques de leur texture. En effet le paramètre FLC est associé à la limite d'élasticité de la chair au moment de la pénétration de la sonde (figure 30). La capacité de ces deux dernières variables à discriminer les différentes variétés de pommes grâce à leurs propriétés mécaniques a déjà été démontrée par Grotte *et al.* (2001). L'analyse du tableau des données moyennes (tableau 18) met en évidence que les pommes de la variété Braeburn et Granny Smith sont les plus fermes (S), et possèdent une résistance de leur chair à la rupture (FLC) supérieure aux autres variétés de l'étude. La variété Ariane est la moins ferme et se distingue par un déplacement à la rupture (ou capacité à la déformation à la rupture) (D) supérieure aux autres pommes. García *et al.* (1995),

ont montré que ce paramètre pouvait être un indicateur de l'état de turgescence du parenchyme et de la perte hydrique du fruit. Ainsi, une forte turgescence se traduit par des valeurs basses du paramètre D, et une faible turgescence, par de hautes valeurs. Les pommes Ariane, Granny Smith et Royal Gala sont caractérisées par une haute valeur de D, ce qui signifie que lors du test de pénétrométrie les cellules du parenchyme, sont moins turgescents, et qu'elles peuvent donc se déformer de façon plus importante avant de se rompre.

Tableau 18 : propriétés mécaniques, mesurées par pénétrométrie de 6 variétés de pommes (valeurs moyennes). Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5% . n = 360

Variété	Paramètres			
	FLC (N)	D (mm)	S (N.mm ⁻¹)	W_{FLC} (N.mm)
Ariane	1,8 (±1,1) ^e	1,8 (±0,4) ^a	3,5 (±0,8) ^f	6,7 (±2,4) ^{cd}
Braeburn	12,1 (±1,6) ^a	1,2 (±0,3) ^d	8,2 (±1,2) ^a	9,8 (±2,8) ^b
Golden Delicious	8,8 (±1,2) ^c	1,3 (±0,4) ^{cd}	5,5 (±0,8) ^c	7,5 (±2,1) ^c
Granny Smith	10,9 (±1,3)^b	1,5 (±0,3)^b	6,0 (±0,8)^b	10,7 (±2,5)^a
Cripps Pink	8,0 (±2,3)^d	1,2 (±0,5)^d	5,1 (±0,9)^d	6,8 (±3,5)^{cd}
Royal Gala	7,5 (±1,3) ^d	1,4 (±0,2) ^c	4,8 (±1,0) ^e	6,3 (±1,6) ^d

La totalité des variables de double compression discrimine aussi les 6 variétés de pommes (tableau 19). Seul le paramètre élasticité globale semble moins discriminant. En, effet, le test LSD au seuil de 5% (tableau 19) montre que les variétés Ariane, Braeburn, Golden Delicious et Royal Gala ne présentent pas de différences significatives entre elles. Seul le groupe des variétés Granny Smith et Cripps Pink se différencie par une élasticité globale légèrement plus élevée. Ces constatations confirment celles de Mehinagic (2004) sur les variétés Braeburn, Fuji et Golden Delicious, avec le paramètre élasticité globale. D'après les paramètres relatifs à la première compression (H_1 , $Grad_1$, WH_1), les variétés peuvent être classées en 5 groupes (tableau 19). Avec des duretés supérieures à 300N, Braeburn et Granny Smith sont les plus fermes. Elles sont suivies par la Cripps Pink (257N), la Golden Delicious (237N) et l'Ariane (225N). Le dernier groupe est celui de la Royal Gala dont le niveau de dureté moyen est inférieur à 200N (186N). Comme lors de la première campagne de mesures, ces résultats confirment le travail déjà réalisé sur une partie de ces variétés de pommes par d'autres auteurs. Zerbini *et al.* (1997) et Mehinagic (2004) ont montré que la chair des pommes Braeburn est plus ferme que celle des Golden Delicious. Par ailleurs, les équipes de Paoletti *et al.* (1992) et de Varela *et al.* (2007) ont mis en évidence que la fermeté des Granny Smith était supérieure à celle des Golden Delicious. La variation des

propriétés mécaniques des fruits selon leur génotype est le résultat de la combinaison de plusieurs composantes. Reeve (1953) et Vincent (1988) exposent notamment que le volume des espaces intercellulaires peut différer selon la variété. D'après Harker et Hallett (1992), Tu *et al.* (1996), plus le volume d'air contenu dans les fruits augmente, et plus leur fermeté diminue. Les fruits étant constitués d'espaces intercellulaires de plus petite taille sont donc plus fermes (Volz, 2004). La morphologie cellulaire peut aussi avoir un effet. Son influence sur la texture de plusieurs variétés de pommes (Jonagold, Cox's Orange Pippin et Boskoop) a été étudiée par De Smedt *et al.* (1998). Ils observent un lien négatif entre la fermeté des fruits et la circularité de leurs cellules. Camps (2006) confirme ces observations sur les variétés Royal Gala, Elstar et Smoothie. La turgescence et l'adhésion intercellulaire sont aussi des paramètres ayant une forte influence sur les propriétés mécaniques des fruits. Varela *et al.* (2007) montrent par analyse microscopique et mesures de compression sur des prélèvements tissulaires de pommes Golden Delicious et Granny Smith, que la perte de fermeté est liée à une diminution de l'adhésion entre les cellules. De plus, Pitt et Lin (1986), Alvarez *et al.* (2000) et Oey *et al.* (2007) trouvent en modifiant la pression osmotique par différentes solutions de mannitol, un lien entre la rigidité des tissus parenchymateux des pommes et la turgescence de leurs cellules. Les tissus plongés dans des milieux très hypotoniques ou hypertoniques sont caractérisés par des forces à la rupture moins élevées que celles observées en milieux non modifiés.

L'ensemble des paramètres de pénétration ainsi que ceux de double compression révèlent de fortes différences entre les variétés en fonction de leurs propriétés mécaniques. Les pommes Granny Smith et Braeburn sont significativement différentes de celles de la Royal Gala. La chair des Granny Smith et Braeburn est plus dure, plus rigide que celle des Royal Gala. D'après les travaux présentés dans l'étude bibliographique, les conditions de stockage peuvent influencer sur la fermeté des fruits. De plus, cette évolution est dépendante de la variété (Johnston *et al.*, 2002). Il apparaît donc important d'analyser les modifications de la texture des pommes apparaissant au cours d'un stockage prolongé. En effet, ce facteur peut avoir des répercussions sur la qualité des produits transformés.

Tableau 19 : propriétés mécaniques mesurées par double compression, de 6 variétés de pommes (valeurs moyennes) Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5%. n = 900

Variété	Paramètres								
	H ₁ ¹ (N)	H ₂ ¹	WH ₁ ¹ (N.mm)	WH ₂ ¹	Grad ₁ ¹ N.mm ⁻¹	Grad ₂ ¹	Cohesion ¹	Gommeux ¹	Elasticité
Ariane	225(±29) ^d	63(±40) ^d	520(±73) ^e	43(±21) ^d	90(±10) ^e	34(±15) ^e	0,081(±0,038) ^d	18(±9) ^d	0,692(±0,225) ^b
Braeburn	305(±29) ^a	185(±62) ^c	781(±75) ^a	75(±21) ^b	128(±15) ^a	56(±12) ^c	0,097(±0,027) ^c	29(±9) ^{bc}	0,710(±0,065) ^b
Golden Delicious	237(±25) ^c	180(±42) ^c	593(±60) ^d	69(±13) ^c	98(±10) ^d	55(±9) ^c	0,117(±0,023) ^b	28(±6) ^c	0,705(±0,052) ^b
Granny Smith	302(±24) ^a	234(±39) ^a	664(±64) ^b	109(±15) ^a	102(±8) ^c	73(±8) ^a	0,166(±0,026) ^a	50(±9) ^a	0,783(±0,035) ^a
Cripps Pink	257(±25) ^b	209(±25) ^b	646(±61) ^c	75(±10) ^b	115(±10) ^b	60(±8) ^b	0,117(±0,014) ^b	30(±5) ^b	0,766(±0,076) ^a
Royal Gala	186(±44) ^e	55(±39) ^d	447(±105) ^f	32(±20) ^e	83(±14) ^f	23(±15) ^f	0,070(±0,036) ^e	13(±8) ^e	0,692(±0,096) ^b

II.3. Etude sur les pommes stockées

L'évolution des paramètres mécaniques de 5 variétés de pommes au cours de 6 mois de stockage sous atmosphère contrôlée a été étudiée (tableau 20). Des ANOVA à 2 facteurs (effet stockage et variété) ont été réalisées sur toutes les données de pénétrométrie et de compression (tableau 20), soit 1500 mesures pour la compression (5 variétés x 30 fruits x 5 mesures x 2 dates de stockage), sur 300 fruits, et 600 mesures pour la pénétrométrie (5 variétés x 30 fruits x 2 mesures x 2 dates de stockage) sur 300 fruits. La variété Ariane n'a pas été étudiée à 6 mois car elle ne donnait pas de bons résultats aux traitements thermiques dès la récolte.

Tableau 20 : influence du génotype et du stockage sur les variables mesurées par pénétrométrie et double compression. ANOVA à 2 facteurs sur 5 variétés de pommes.

Variable mesurée	Effet stockage		Effet variétal		Interaction	
	F	P	F	P	F	P
PENETROMETRIE						
FLC (N)	1284	<0,05	99	<0,05	72	<0,05
D (mm)	25	<0,05	8	<0,05	2	NS
S (N.mm ⁻¹)	1394	<0,05	130	<0,05	64	<0,05
WFLC (N.mm)	382	<0,05	37	<0,05	31	<0,05
DOUBLE COMPRESSION						
H ₁ (N)	3337	<0,05	514	<0,05	194	<0,05
H ₂ (N)	2444	<0,05	616	<0,05	204	<0,05
WH ₁ (N.mm)	4580	<0,05	674	<0,05	191	<0,05
WH ₂ (N.mm)	1707	<0,05	589	<0,05	189	<0,05
Grad ₁ (N.mm ⁻¹)	3257	<0,05	402	<0,05	88	<0,05
Grad ₂ (N.mm ⁻¹)	2841	<0,05	631	<0,05	209	<0,05
Elasticité globale	21	<0,05	37	<0,05	7	<0,05
Cohésion	442	<0,05	398	<0,05	136	<0,05
Gommeux	1277	<0,05	536	<0,05	218	<0,05

D'après le tableau 20, en observant les valeurs de F, on constate que pour chaque type de mesure l'effet du stockage est très largement supérieur à l'effet variétal. Par ailleurs, l'interaction stockage x variété est aussi significative. Cela signifie qu'au moins une des variétés testées, a ses propriétés mécaniques évoluant différemment au cours du stockage. L'effet du stockage ne peut donc pas être considéré indépendamment de l'effet variétal et inversement. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les deux dates de stockage sont présentés pour chaque variété.

Tableau 21 : évolution des propriétés mécaniques de 6 variétés de pommes évaluées par pénétrométrie au cours d'un stockage prolongé (6 mois) sous atmosphère contrôlée. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre la date de stockage, pour chaque variété au seuil de 5%. n = 60 par variété et durée de stockage.

Variété	Stockage	Paramètres			
		<i>FLC (N)</i>	<i>D (mm)</i>	<i>S (N.mm⁻¹)</i>	<i>W_{FLC} (N.mm)</i>
Ariane	T0	1,8 (±1,1)	1,8 (±0,4)	3,5 (±0,8)	6,7 (±2,4)
	T6	-	-	-	-
Braeburn	T0	12,1 (±1,6) ^a	1,2 (±0,3) ^a	8,2 (±1,2) ^a	9,8 (±2,8) ^a
	T6	5,8 (±1,1) ^b	1,4 (±0,3) ^b	3,8 (±1,0) ^b	4,7 (±1,7) ^b
Golden Delicious	T0	8,8 (±1,2) ^a	1,3 (±0,4) ^a	5,5 (±0,8) ^a	7,5 (±2,1) ^a
	T6	3,4 (±0,4) ^b	1,4 (±0,2) ^a	2,2 (±0,4) ^b	2,7 (±0,7) ^b
Granny Smith	T0	10,9 (±1,3) ^a	1,5 (±0,3) ^a	6,0 (±0,8) ^a	10,7 (±2,5) ^a
	T6	5,4 (±1,0) ^b	1,5 (±0,3) ^a	3,2 (±0,7) ^b	4,9 (±1,7) ^b
Cripps Pink	T0	8,0 (±2,3) ^a	1,2 (±0,5) ^a	5,1 (±0,9) ^a	6,8 (±3,5) ^a
	T6	7,2 (±2,2) ^a	1,5 (±0,4) ^b	4,2 (±1,1) ^b	6,7 (±3,4) ^a
Royal Gala	T0	7,5 (±1,3) ^a	1,3 (±0,2) ^a	4,8 (±1,0) ^a	6,3 (±1,6) ^a
	T6	4,2 (±1,0) ^b	1,5 (±0,3) ^b	2,6 (±0,7) ^b	3,7 (±1,6) ^b

Au cours de la conservation des fruits, les paramètres de pénétrométrie diminuent de façon significative pour toutes les variétés (tableau 21) à l'exception de la Cripps Pink. La fermeté (S) des pommes est réduite en moyenne de 50%. Des résultats similaires ont été observés par Grotte *et al.* (2001). On constate une augmentation significative du paramètre D pour toutes les variétés, sauf pour la Granny Smith. Ce résultat semble concorder avec les hypothèses émises par García, *et al.*, (1995), car cet auteur montre qu'il existe une relation entre la perte de turgescence des cellules de parenchyme de pommes stockées et l'augmentation de la déformation à la rupture.

L'analyse des propriétés mécaniques des fruits mesurées par double compression sur les 5 variétés de pommes au cours du stockage indique que les paramètres liés à la première compression sont significativement plus faibles que ceux des pommes à la récolte. Les valeurs de dureté à la première compression (H_1) chutent d'environ 50%. On note toutefois comme pour les mesures de pénétrométrie, une évolution moins importante pour la Cripps Pink (-10%) et la Royal Gala (-30%).

Tableau 22 : évolution des propriétés mécaniques de 6 variétés de pommes évaluées par pénétrométrie au cours d'un stockage prolongé (6 mois) sous atmosphère contrôlée. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre la date de stockage, pour chaque variété au seuil de 5% ; n = 150 par variété et durée de stockage.

Variété	Stockage	Paramètres								
		H ₁ ¹ (N)	H ₂ ¹	WH ₁ ¹ (N.mm)	WH ₂ ¹	Grad ₁ ¹ (N.mm ⁻¹)	Grad ₂ ¹	Cohesion ¹	Gommeux ¹	Elasticité
Ariane	T0	225(±29)	63(±40)	520(±73)	43(±21)	90(±10)	34(±15)	0,081(±0,038)	18(±9)	0,692(±0,225)
	T6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Braeburn	T0	305(±29) ^a	185(±62) ^a	781(±75) ^a	75(±21) ^a	128(±15) ^a	56(±12) ^a	0,097(±0,027) ^a	29(±9) ^a	0,710(±0,065) ^a
	T6	164(±27) ^b	47(±31) ^b	410(±72) ^b	28(±15) ^b	81(±11) ^b	17(±12) ^b	0,066(±0,031) ^b	11(±6) ^b	0,708(±0,103) ^a
Golden Delicious	T0	237(±25) ^a	180(±42) ^a	593(±60) ^a	69(±13) ^a	98(±10) ^a	55(±9) ^a	0,117(±0,023) ^a	28(±6) ^a	0,705(±0,052) ^a
	T6	115(±13) ^b	11(±6) ^b	224(±35) ^b	9(±5) ^b	54(±7) ^b	1(±5) ^b	0,040(±0,023) ^b	5(±3) ^b	0,720(±0,164) ^a
Granny Smith	T0	302(±24) ^a	234(±39) ^a	664(±64) ^a	109(±15) ^a	102(±8) ^a	73(±8) ^a	0,166(±0,026) ^a	50(±9) ^a	0,783(±0,035) ^a
	T6	180(±31) ^b	74(±51) ^b	441(±80) ^b	49(±27) ^b	73(±9) ^b	27(±16) ^b	0,105(±0,050) ^b	20(±11) ^b	0,740(±0,098) ^b
Cripps Pink	T0	257(±25) ^a	209(±25) ^a	646(±61) ^a	75(±10) ^a	115(±10) ^a	60(±8) ^a	0,117(±0,014) ^b	30(±5) ^b	0,766(±0,076) ^a
	T6	230(±48) ^b	180(±65) ^b	524(±85) ^b	78(±26) ^a	82(±15) ^b	54(±18) ^b	0,146(±0,036) ^a	35(±14) ^a	0,734(±0,055) ^b
Royal gala	T0	186(±44) ^a	55(±39) ^a	447(±105) ^a	32(±20) ^a	83(±14) ^a	23(±15) ^a	0,070(±0,036) ^a	13(±8) ^a	0,692(±0,096) ^a
	T6	132(±26) ^b	20(±10) ^b	278(±59) ^b	12(±6) ^b	67(±14) ^b	5(±8) ^b	0,044(±0,023) ^b	6(±3) ^b	0,607(±0,290) ^b

L'analyse de la cohésion permet d'évaluer la résistance du fruit à la suite de la première compression. On constate que ce paramètre diminue pour toutes les variétés à l'exception de la Cripps Pink. Après un stockage prolongé, les pommes sont moins résistantes à la première compression, elles sont plus facilement déstructurées qu'à la récolte. Les travaux de Harker et Hallet (1992) et de De Smedt *et al.* (1998) montrent que dans les pommes fraîchement récoltées soumises à une contrainte mécanique (compression ou tension), la déformation des tissus se fait principalement par rupture des cellules constitutives du parenchyme. Ces fruits sont caractérisés par une cohésion élevée, une turgescence importante des cellules parenchymateuses, et des parois cellulaires intègres. Après un vieillissement accéléré ou un stockage prolongé, la cohésion tissulaire est réduite. L'application d'une contrainte mécanique sur ces fruits entraîne une rupture des tissus par détachement intercellulaire. Ce phénomène est dû notamment aux changements métaboliques se déroulant au sein du fruit, tels que la solubilisation des pectines constitutives de la paroi cellulaire (Knee, 1973 ; Fisher et Amado, 1994). Lors du stockage, l'activité accrue de certaines enzymes (polygalacturonases, pectinéméthylestérases) peut provoquer une dépolymérisation des chaînes pectiques des parois cellulaires. Ceci a pour conséquence de diminuer l'adhésion intercellulaire et donc la fermeté des fruits (Waldron *et al.*, 2003). Toutefois, ces évolutions peuvent être dépendantes de la variété de pomme. Les études de Billy *et al.* (2008) et de Mehinagic (2004) montrent que les propriétés mécaniques de certaines variétés telles que les Fuji, peuvent être moins affectées par le stockage que d'autres comme la Golden Delicious. Selon Harker *et al.* (1997), ces différences peuvent être dues à la structure des cellules parenchymateuses des pommes. En effet, les fruits tardifs tels que la Cripps Pink seraient constitués de cellules et de méats intercellulaires de plus petite taille que les précoces. Cette caractéristique histologique expliquerait pourquoi dans le cas présent les Cripps Pink sont plus résistantes que les autres à un stockage prolongé en chambre froide. Elle ne permet cependant pas d'expliquer le cas de la Royal Gala qui est précoce et qui semble se conserver mieux que les autres variétés testées lors de cette étude.

II.4. Bilan sur l'étude des propriétés mécaniques des pommes fraîches

La variabilité de la texture des fruits a été analysée par pénétrométrie et double compression. Les deux types de mesures ont donné des informations complémentaires concernant la variation des propriétés mécaniques dues au génotype des fruits ainsi qu'à leur stockage. Pour résumer les résultats obtenus, une ACP normée (figure 40) sur l'évolution des propriétés mécaniques mesurées par pénétrométrie et double compression des pommes, au cours de la conservation et en fonction des variétés, a été réalisée. Le premier plan factoriel permet d'expliquer 78,47 % de la variance. Sur le premier axe, la majorité des pommes à la récolte (T0) s'opposent à celles ayant été stockées (T6). Cet axe permet donc d'avoir une information importante sur les changements des propriétés mécaniques des fruits au cours du stockage. Par ailleurs, au sein de chaque groupe, l'effet variétal est lui aussi très visible car certains individus sont très éloignés les uns des autres sur l'axe 1. Ainsi, à T0 les variétés étant les plus fermes sont la Braeburn et la Granny Smith. Golden Delicious et Cripps Pink ont une position intermédiaire. Enfin, la Royal Gala est la plus éloignée des autres sur cet axe et est la moins ferme. Ces propriétés sont expliquées par les 10 paramètres de double compression et 3 paramètres de pénétrométrie, qui sont très corrélés entre eux. La totalité des pommes stockées est située à l'opposé de l'axe 1, ce qui traduit la diminution des propriétés mécaniques au cours de la conservation des fruits. A 6 mois de stockage, les variétés les plus fermes sont la Cripps Pink, la Granny Smith et la Braeburn. Inversement, Royal Gala et Golden Delicious sont caractérisées par des propriétés mécaniques basses. L'axe 2 ne représente que 13,52 % de la variance et est constitué principalement du paramètre pénétrométrique D. Il oppose les individus dont la déformation des tissus avant la rupture est forte à ceux dont ce paramètre est faible. Enfin, grâce à cette ACP, il est possible d'identifier les fruits dont les propriétés mécaniques dans leur globalité sont le moins altérées au cours du stockage. Il s'agit principalement de la Cripps Pink et de la Royal Gala.

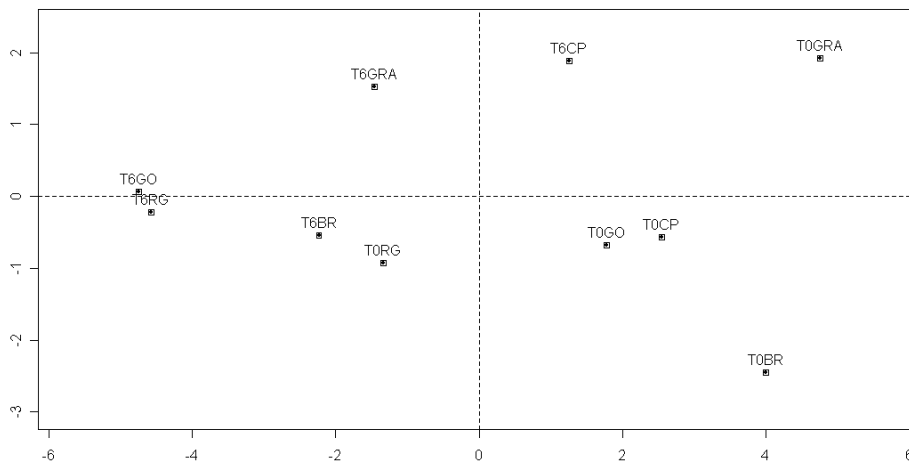
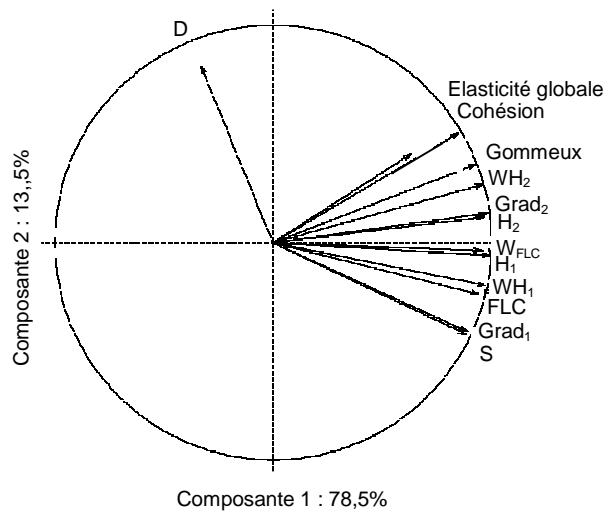


Figure 40 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de compression et de pénétrétrie de 5 variétés de pommes stockées pendant 6 mois sous atmosphère contrôlée (T6) (b) ou non (T0) et cercle des corrélations associé (a). (GRA : Granny Smith, BR : Braeburn, GO : Golden Delicious, CP : Cripps Pink, RG : Royal Gala).

Par ailleurs, si l'on analyse le pourcentage d'évolution de certains paramètres mécaniques entre les pommes analysées à la récolte et après 6 mois de conservation, la résistance de la chair diminue au cours stockage (tableau 23). On constate que la texture des variétés Cripps Pink et Royal Gala semble évoluer plus faiblement. La dureté de leur chair diminue respectivement de 10 et 29%, alors que celle des Braeburn, Golden Delicious et Granny Smith diminue respectivement de 46, 51 et 40%.

Tableau 23 : pourcentage d'évolution des paramètres mécaniques analysés par double compression des pommes à la récolte et conservées 6 mois sous atmosphère contrôlée.

Variété	Paramètres de double compression								
	H ₁	H ₂	WH ₁	WH ₂	Grad ₁	Grad ₂	Cohesion	Gommeux	Elasticité
Braeburn	-46	-74	-47	-63	-37	-70	-32	-62	-2
Golden Delicious	-51	-94	-62	-87	-45	-98	-66	-82	+2
Granny Smith	-40	-68	-33	-55	-72	-63	-37	-60	-5
Cripps Pink	-10	-14	-19	+4	-28	-10	+20	+14	-5
Royal gala	-29	-64	-38	-62	-19	-78	-37	-54	-12

Les variations de texture au cours du stockage sont dépendantes du génotype des pommes. Ces modifications sur fruits frais sont importantes à analyser car elles peuvent avoir un impact important sur la qualité des produits transformés.

III. Caractérisation des pommes transformées à la récolte

D'après les résultats présentés dans la première étude (partie 1), le choix de la variété de pomme a une importance élevée sur la fermeté des fruits après transformation industrielle. Ainsi, il a été montré que la variété la plus ferme après transformation était la Royal Gala. Par ailleurs, d'autres pommes telles que la Granny Smith se sont avérées mal adaptées au procédé malgré leurs fermetés initiales plutôt élevées. Les objectifs de cette 2^{ème} étude sont d'une part de confirmer ou non les résultats obtenus lors de la première année, puis d'autre part d'étudier l'impact de la durée de cuisson à température constante sur les propriétés mécaniques des produits finis. Par ailleurs, il apparaît important de vérifier si ces caractéristiques physiques ont un lien avec les propriétés sensorielles texturales des produits. Pour l'étude portant sur le procédé 5^{ème} gamme, les variétés de pommes sélectionnées sont les suivantes : la Braeburn, la Granny Smith, la Golden

Delicious, la Cripps Pink et la Royal Gala. Celles sélectionnées pour la préparation de spécialités de fruit à base de pommes sont : la Granny Smith, la Cripps Pink, l’Ariane et la Royal Gala (tableau 16). Pour chaque type de procédé, l’impact d’une transformation industrielle moyenne est d’abord testé sur les fruits. Dans un second temps, l’effet de la durée du traitement thermique est évalué. Enfin, pour le procédé 5^{ème} gamme les propriétés sensorielles des produits sont aussi testées en fonction de la variété de pomme et de la durée du traitement thermique.

III.1.Procédé 5^{ème} gamme

III.1.1. Caractérisation des pommes ayant été soumises à une transformation moyenne

Les pommes 5^{ème} gamme sont fabriquées selon le procédé décrit dans la section matériel et méthodes (§ I.3.1.). Pour chaque variété le barème de cuisson temps/température « moyen » est le suivant : 25 min/95°C. Il est important de rappeler que les poches de fruits sont stockées à 4°C puis sorties 12 heures à température ambiante avant l’analyse des propriétés mécaniques.

La caractérisation instrumentale des propriétés mécaniques des pommes 5^{ème} gamme a nécessité 750 mesures de double compression (5 variétés x 30 fruits x 5 répétitions x 1 durée de cuisson) réalisées sur 150 fruits à raison de 5 mesures par fruit. Comme précédemment, des analyses de variance à 1 facteur (effet variétal) ont été effectuées pour chaque paramètre textural sur l’ensemble des données. Le tableau 24 présente les valeurs de Fisher ainsi que les probabilités associées. Les résultats obtenus montrent que l’effet variétal est hautement significatif sur les pommes 5^{ème} gamme ce qui permet de confirmer en partie les résultats de la première étude.

Tableau 24 : influence du génotype sur les variables mesurées par double compression. ANOVA à 1 facteur sur 5 variétés de pommes transformées 5^{ème} gamme.

Paramètres de double compression	Effet variétal	
	F	P
H1 (N)	160,47	<0,05
H2 (N)	154,03	<0,05
WH ₁ (N.mm)	138,5	<0,05
WH ₂ (N.mm)	177,55	<0,05
Grad ₁ (N.mm ⁻¹)	143,21	<0,05
Grad ₂ (N.mm ⁻¹)	133,81	<0,05
Elasticité globale	121	<0,05
Cohésion	186,78	<0,05
Gommeux	206,43	<0,05

Les valeurs des paramètres de double compression sont ensuite comparées et les variétés sont séparées les unes des autres à l’aide du test LSD de Fisher (tableau 25).

Tableau 25 : propriétés mécaniques mesurées par double compression, de 5 variétés de pommes 5^{ème} gamme (valeurs moyennes). Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5% ; n = 750

Variété	Paramètres								
	H1 (N)	H2	WH1 (N.mm)	WH2	Grad 1 N.mm ⁻¹	Grad 2	Cohesion	Gommeux	Elasticité
Braeburn	15,0(±5,4) ^b	9,4(±4,6) ^d	23,9(±7,3) ^a	4,4(±1,5) ^b	4,3(±1,4) ^a	4,0(±1,5) ^b	0,190(±0,055) ^d	2,93(±1,54) ^d	0,837(±0,045) ^d
Golden Delicious	13,5(±3,9) ^c	10,8(±3,2) ^c	14,7(±4,3) ^c	4,3(±1,1) ^b	3,2(±0,9) ^b	3,2(±0,9) ^c	0,299(±0,049) ^b	4,00(±1,20) ^c	0,875(±0,032) ^b
Granny Smith	5,6(±1,6) ^d	4,1(±1,4) ^e	9,5(±2,6) ^d	2,5(±0,5) ^c	1,5(±0,5) ^c	1,4(±0,4) ^d	0,275(±0,060) ^c	1,53(±0,59) ^e	0,858(±0,032) ^c
Cripps Pink	15,2(±5,1) ^b	12,6(±4,1) ^b	15,6(±5,6) ^c	5,8(±1,5) ^a	3,3(±1,3) ^b	3,2(±1,3) ^c	0,385(±0,060) ^a	5,74(±1,77) ^a	0,942(±0,040) ^a
Royal Gala	18,4(±5,9) ^a	13,9(±3,9) ^a	21,7(±8,4) ^b	5,9(±1,5) ^a	4,4(±1,6) ^a	4,4(±1,5) ^a	0,297(±0,081) ^b	5,30(±1,88) ^b	0,839(±0,076) ^d

En analysant le paramètre H₁, les pommes de la variété Royal Gala se détachent des autres fruits et sont les plus résistantes avec une valeur moyenne de 18,4 N. Les pommes Braeburn et Cripps Pink forment un second groupe et caractérisé par une dureté moyenne de l'ordre de 15 N. La variété Granny Smith est la moins dure avec une moyenne de H₁ de 5,6 N. Ces résultats confirment ceux de la première étude. Les Royal Gala et Cripps Pink se distinguent des autres fruits pour leur bonne aptitude à la transformation industrielle. A l'inverse la Granny Smith, malgré une fermeté élevée à l'état frais, ne résiste pas aux traitements thermiques. La variable « cohésion » correspond au rapport entre W_{H2} et W_{H1}. On constate qu'à dureté équivalente, la Cripps Pink se distingue fortement de la Braeburn avec ce paramètre. Cette différence serait surtout due aux propriétés des parois cellulaires des fruits. Comme indiqué précédemment, le ramollissement des tissus peut être associé à une altération de la lamelle moyenne des cellules parenchymateuses par les traitements thermiques (Greve *et al.*, 1994a ; Sila *et al.*, 2006). Celle ci permet l'adhésion des cellules entre elles et assure la cohésion des tissus. Sa dégradation peut provoquer une désolidarisation des cellules et à plus grande échelle un ramollissement des fruits. La pression de turgescence peut elle aussi influencer. Les traitements thermiques peuvent la réduire fortement (Greve *et al.*, 1994b).

Si l'on effectue une classification des variétés de pommes en fonction de leur dureté avant et après transformation, l'hypothèse selon laquelle le procédé de cuisson modifie la hiérarchie de

dureté entre les variétés est confirmée (figure 41). Braeburn et Granny Smith qui étaient les plus fermes à l'état frais résistent moins bien aux traitements thermiques que Cripps Pink et Royal Gala. La variété Golden Delicious garde sa position avant et après traitement thermique.

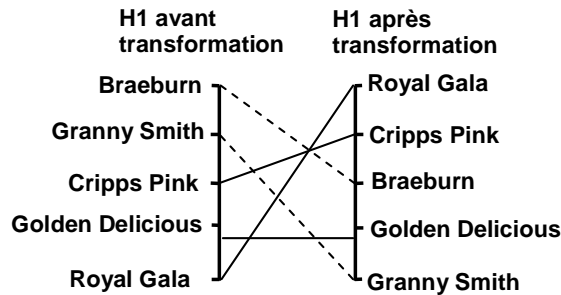


Figure 41 : effet de la transformation 5^{ème} gamme sur la classification de dureté mesurée après la première compression (H1) entre 5 variétés de pommes.

Ces résultats confirment donc ceux observés lors de la première campagne de mesures. Les variétés Royal Gala et Cripps Pink sont les plus fermes après transformation industrielle alors que la Braeburn et la Granny Smith sont moins résistantes. Afin de mieux visualiser l'effet de la cuisson sur les propriétés mécaniques des fruits, d'autres barèmes de traitements thermiques sont appliqués. Leur impact sur les propriétés mécaniques et sensorielles des fruits est analysé.

III.1.2. Impact de la durée de cuisson

Pour tester l'impact de la durée de cuisson sur les propriétés mécaniques des fruits, les barèmes temps température appliqués ont été les suivants : 20 min/95°C, 25min/95°C, 40min/95°C. La caractérisation instrumentale des pommes 5^{ème} gamme a nécessité 2250 mesures de double compression (5 variétés x 30 fruits x 5 répétitions x 3 barèmes de cuisson) réalisées sur 450 fruits à raison de 5 mesures par fruit. Des ANOVA à 2 facteurs (variété et barème de cuisson) sont réalisées sur tous les paramètres calculés à partir des courbes de double compression (tableau 26).

Tableau 26 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des courbes de double compression.

Variable mesurée	Effet variétal		Effet barème de cuisson		Interaction	
	F	P	F	P	F	P
DOUBLE COMPRESSION						
H1 (N)	500	<0,05	115,04	<0,05	20,5	<0,05
H2 (N)	485,07	<0,05	120,2	<0,05	14,9	<0,05
WH ₁ (N.mm)	411,86	<0,05	52,7	<0,05	30,4	<0,05
WH ₂ (N.mm)	582	<0,05	141,7	<0,05	16,6	<0,05
Grad ₁ (N.mm ⁻¹)	443	<0,05	68,4	<0,05	26,2	<0,05
Grad ₂ (N.mm ⁻¹)	423,8	<0,05	88,5	<0,05	32,5	<0,05
Elasticité globale	211,8	<0,05	5,1	<0,05	11,1	<0,05
Cohésion	451	<0,05	23,4	<0,05	14,2	<0,05
Gommeux	598,2	<0,05	137,8	<0,05	6,5	<0,05

D'après les résultats de ces analyses, il existe des différences significatives entre tous les produits. L'effet variétal est significatif pour tous les paramètres au seuil de 5%. Les propriétés mécaniques des fruits 5^{ème} gamme sont donc dépendantes du génotype. Pour l'effet barème de cuisson, tous les paramètres sont aussi hautement significatifs à l'exception de l'élasticité globale. La durée de cuisson a donc un impact fort sur la texture des fruits transformés. Les interactions variété x barème de cuisson sont elles aussi significatives pour tous les paramètres de double compression : au moins une des variétés testées ne réagit pas de la même façon aux traitements thermiques. Elles sont étudiées au travers des résultats de l'ACP normée réalisée sur ces données (figure 42).

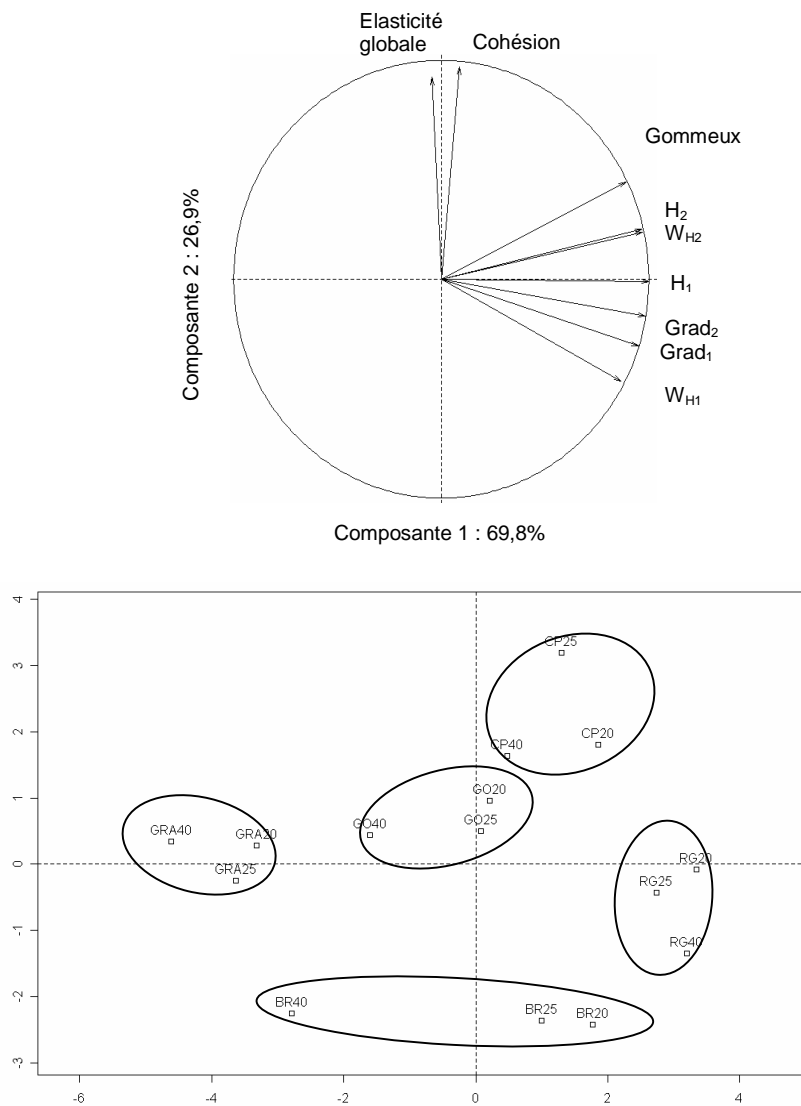


Figure 42 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de compression de 5 variétés de pommes transformées 5^{ème} gamme soumises à 3 barèmes de cuisson temps/T°C : 20 min/95°C (20), 25 min/95°C (25), 40 min/95°C (40) et cercle des corrélations associé (a). (GRA : Granny Smith, BR : Braeburn, GO : Golden, CP : Cripps Pink, RG : Royal Gala)

Les 2 composantes principales de l'ACP décrivent 96,6% de la variance. Le premier axe restitue 69,8% de l'information totale et est très corrélé avec les paramètres gommeux, H_1 , H_2 , WH_1 , WH_2 , $Grad_1$, $Grad_2$. Il permet de séparer les variétés les unes des autres et au sein d'une même variété, de prendre en compte l'impact de la durée de cuisson. Ceci est confirmé par les résultats de l'ANOVA et du test LSD de Fisher à 5%. En effet, pour le paramètre H_1 , l'effet variétal est clairement visible pour chaque durée de cuisson (figure 43, lettres majuscules), mais aussi l'impact de la durée de cuisson pour chaque variété (figure 43, lettres minuscules). Ainsi, la variété Royal Gala résiste très bien à toutes les durées de cuisson et reste la plus dure quel que soit le traitement imposé. Ce n'est pas le cas de la variété Granny Smith qui est toujours classée en dernière position. Cripps Pink, Braeburn et Golden Delicious résistent bien à la cuisson basse et moyenne, mais leur fermeté diminue pour une cuisson longue. Cet effet est notamment plus important pour la variété Braeburn avec une chute moyenne de la dureté après la première compression de l'ordre de 53%. Ces différences de résistance aux traitements thermiques ont déjà été étudiées sur les variétés Spigold et Cortland par Anantheswaran *et al.* (1985). Les auteurs montrent que l'effet température est plus important que la durée du traitement imposé. De plus selon les travaux de Reeve et Leinbach (1953), la taille des cellules parenchymateuses, la présence d'espaces intercellulaires, la pression de turgescence des cellules sont les facteurs ayant un effet sur la tenue à la cuisson des pommes. Les auteurs révèlent par analyses microscopiques qu'en fonction de la variété, l'application d'un traitement thermique entraîne une expansion des gaz intercellulaires facilitée par le détachement des cellules. Ces phénomènes peuvent affecter les propriétés mécaniques des fruits. C'est notamment le cas pour les variétés Gravenstein, Delicious, Cortland, Mac Intosh, et Rome Beauty. Pour d'autres pommes plus résistantes, les auteurs, mettent aussi en évidence une expansion des gaz intercellulaires, mais celle-ci est accompagnée d'une dégradation importante des parois, essentiellement due à la rupture des cellules parenchymateuses des fruits. Ces mécanismes ont été observés sur les variétés Winesap, Newton Pippin et Jonathan. Par l'analyse combinée des propriétés mécaniques et de la structure microscopique des tissus de carottes soumises à des traitements thermiques allant de 0 à 25 minutes à 99°C, Verlinden *et al.* (1996) observent que le mode de rupture des cellules change en fonction de la durée de cuisson. Pour les plus faibles durées, la pression de turgescence élevée et les liaisons fortes entre les cellules font que lorsque celles-ci sont soumises à un test de tension, des phénomènes d'éclatement et de rupture des parois apparaissent. Pour les échantillons traités plus longtemps, les mécanismes de détachement intercellulaires sont majoritaires.

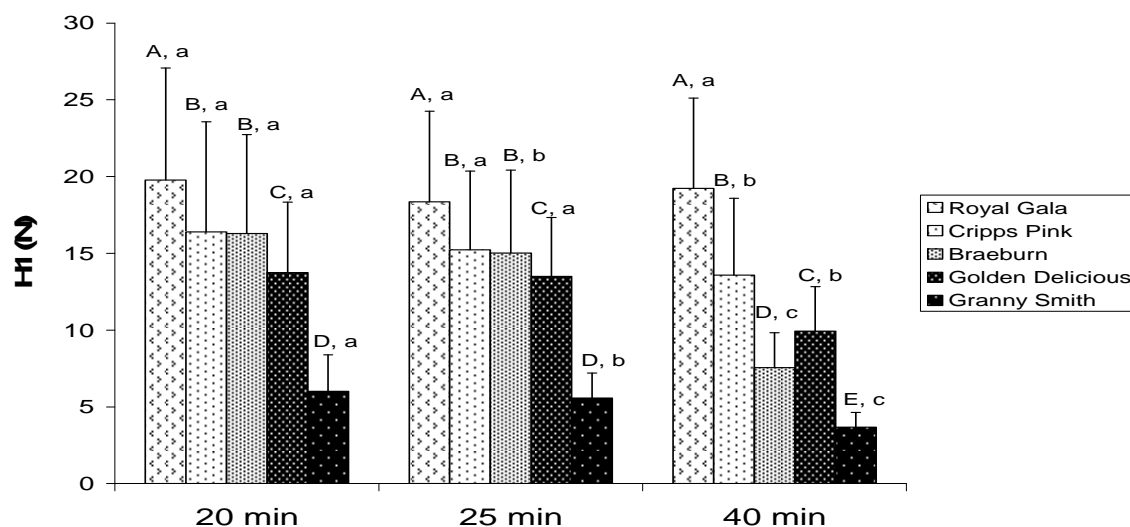


Figure 43 : évolution du paramètre de double compression H1 en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscule) au seuil de 5%.

Le deuxième axe de l'ACP est défini par les paramètres cohésion et élasticité globale. Il met surtout en évidence les différentes caractéristiques rhéologiques des pommes Cripps Pink par rapport aux Braeburn. Les Cripps Pink sont caractérisées par des valeurs de cohésion haute, alors que l'inverse est observé pour les Braeburn (figure 58). Par ailleurs, la durée de cuisson a un faible impact sur les valeurs de cohésion. Ces résultats sont en partie en accord avec (Anantheswaran 1985), qui montre que le temps de cuisson peut entraîner des modifications significatives de la cohésion sur certaines variétés (Spigold), mais pas sur d'autres (Cortland).

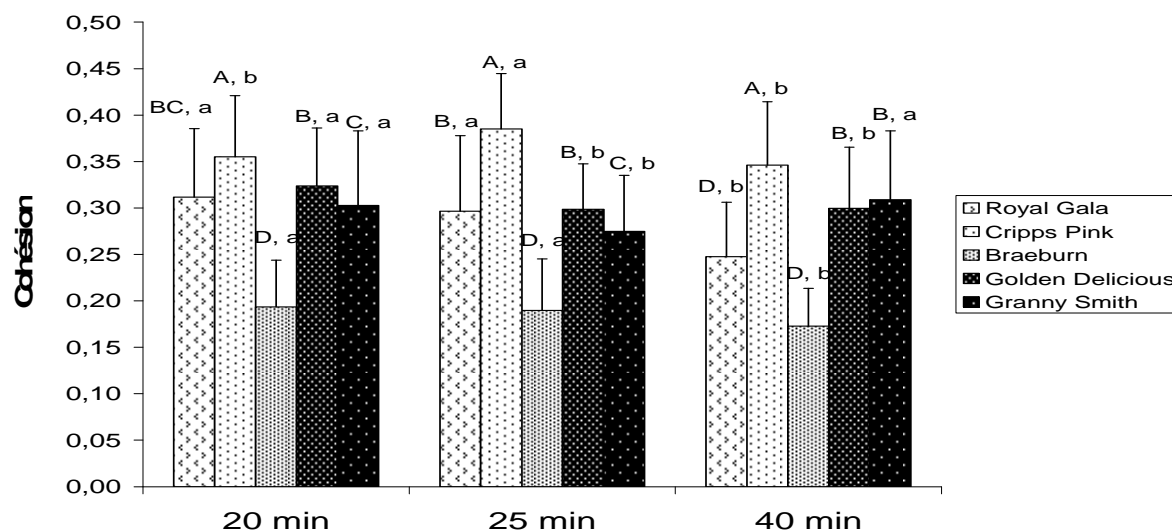


Figure 44 : évolution du paramètre de double compression cohésion en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscule) au seuil de 5%.

Ces données de double compression ont permis de séparer les pommes 5^{ème} gamme en plusieurs groupes. Les variétés Royal Gala et Cripps Pink sont les plus résistantes aux traitements thermiques. A l'inverse, la variété Granny Smith est la moins ferme des fruits 5^{ème} gamme. Les propriétés mécaniques de ces deux groupes sont faiblement affectées par la durée de cuisson. L'effet variétal reste dominant. Le groupe intermédiaire est constitué des Braeburn et Golden Delicious. Ces variétés ont une dureté moyenne. La Braeburn, est caractérisée par une mauvaise résistance à un traitement thermique de longue durée. Une caractérisation sensorielle des produits permettra d'obtenir des informations supplémentaires.

III.1.3. Analyse sensorielle des produits transformés

La caractérisation sensorielle des fruits 5^{ème} gamme a été réalisée sur les fruits provenant des mêmes lots que ceux ayant été analysés en double compression. Pour des raisons de logistique, la Cripps Pink n'a pu être étudiée sensoriellement (tableau 16). Cette variété étant tardive, elle n'a pu être transformée industriellement suffisamment tôt pour être incluse dans les échantillons analysés sensoriellement.

III.3.1. Performances du panel et sélection des descripteurs

Les performances du panel ont été testées selon, sa capacité à discriminer les échantillons, sa répétabilité, ainsi que l'accord entre les juges. Les descripteurs discriminants de l'étude ont été sélectionnés par la réalisation d'analyses de variance sur l'ensemble des données d'après le modèle suivant :

Descripteur = produit + juge + répétition+ juge x produit + juge x répétition + répétition x produit + erreur.

Si l'effet produit est significatif au seuil de 5% pour un des descripteurs, celui ci est discriminant. Les résultats des ANOVA montrent que la totalité des descripteurs de l'étude sont discriminants (Tableau 27).

Tableau 27 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5^{ème} gamme.

Descripteur	Résultats des ANOVA					
	Produit	Juge	Séance	Juge x Produit	Juge x Séance	Séance x Produit
Visuel						
Visuel.couleur	9,8x 10⁻¹⁷	1,4 x 10⁻⁴	0,07	0,17	0,62	0,92
Visuel.peau	0,09	0,04	0,83	0,96	0,11	0,86
Homocouleur	8x 10⁻⁴	7,233x 10⁻¹²	0,01	0,03	0,66	0,14
Odeur						
Odeurintglobale	1,7x 10⁻⁶	3,686x 10⁻³³	0,77	0,56	0,02	0,69
Arôme						
Arômeintglobal	2,1 x 10⁻³	1,225x 10⁻⁴⁹	0,95	0,14	0,55	0,41
Saveur						
Sucré	2,7x 10⁻¹⁴	9,3x 10⁻³⁵	0,23	0,06	5 x 10⁻³	0,22
Acide	3,6 x 10⁻²⁷	2,1x 10⁻²⁵	0,06	0,02	0,76	0,14
Astringent	1,6 x 10⁻³	2,1x 10⁻³⁴	0,11	0,09	0,57	0,41
Amer	4,6 x 10⁻³	1,2x 10⁻²⁵	0,06	0,15	5,9 x 10⁻⁴	0,15
Texture						
Fermeté	1,3 x 10⁻⁴⁴	3,8x 10⁻⁷	0,24	0,56	0,89	0,87
Resistcoupe	1,8 x 10⁻³⁶	1,3x 10⁻¹¹	0,10	0,19	0,51	0,11
Masticabilité	5,1 x10⁻²⁷	5,1x 10⁻⁹	0,29	0,36	0,69	0,98
Granulosité	5,4 x 10⁻²²	5,4x 10⁻³²	0,38	0,02	7,9 x 10⁻³	0,48
Pâteux	1,7x 10⁻²⁰	2,4x 10⁻²⁰	0,46	0,04	0,89	0,92
Fondant	1,1x 10⁻¹⁸	2,4x 10⁻¹⁰	0,27	0,09	0,39	0,51
Homogénéité	1,1x 10⁻¹²	6,8x 10⁻⁵	0,39	0,76	0,29	0,62
Humidité	3,4x 10⁻⁷	4,1x 10⁻⁶	0,34	1,52 x 10⁻⁴	1,9x 10⁻⁶	0,34

L'effet **juge** est significatif pour tous les descripteurs. Il rend compte de l'hétérogénéité d'utilisation de l'échelle de notation des panélistes. L'interaction **juge x séance** rend compte de l'utilisation différente de l'échelle pour certains juges, d'une séance à l'autre. Elle n'est pas gênante dans l'interprétation des données.

L'interaction **juge x produit** lorsqu'elle est significative, signifie que les juges sont en désaccord entre eux : soit ils n'ont pas été assez entraînés sur le descripteur, soit ce descripteur a mal été défini. Une interaction juge x produit élevée peut être due au fait que les juges n'ont pas classé les produits dans le même ordre, ou à la différence d'utilisation de l'échelle de notation (certains juges pouvant disperser plus leur notes sur l'échelle que d'autres) (Pineau, 2006). Cette interaction est significative au seuil de 5 % pour les descripteurs « Saveur acide », « granulosité », « pâteux », « humidité » et « homogénéité de couleur ». Pour vérifier si le désaccord entre les juges est très important sur ces descripteurs, une ACP normée par descripteur a été réalisée avec les juges en variables, bien que l'interaction juge x produit soit très inférieure à l'effet produit. La figure 45 A représente le consensus des juges par rapport au descripteur humidité. On y voit clairement que le groupe constitué des juges 5, 6, 7, 9, 12 ne sont pas en

accord avec le reste du panel. A l’opposé, on peut clairement voir le consensus du panel pour le descripteur « fermeté » (figure 45 B).

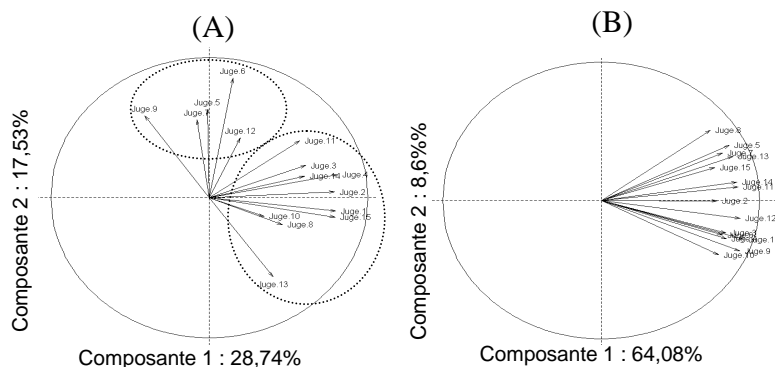


Figure 45 : ACP pour un descripteur (humidité : A, fermeté : B), avec les juges en variables.

La répétabilité du panel est évaluée par les valeurs de probabilité de l’interaction **produit x séance**. Dans le cas où celle-ci n’est pas significative, le jury est répétable dans sa caractérisation des produits. Cela signifie que d’une séance à l’autre, chacun des juges du panel évalue les produits de la même manière. Dans le tableau 27, le jury est donc répétable pour tous les descripteurs de l’étude au seuil de 5%.

Au final, les descripteurs conservés pour la réalisation du profil sensoriel des fruits 5^{ème} gamme sont les suivants (Tableau 28):

Tableau 28 : liste des descripteurs conservés pour l’analyse des propriétés sensorielles des fruits 5^{ème} gamme.

Descripteur	Définition	Borne inférieure	Borne supérieure
Visuel			
<i>Couleur</i>	Couleur de l’échantillon analysé avant dégustation	Beige	Jaune orangé
Odeur			
<i>Intensité odorante globale</i>	Intensité de l’odeur globale du fruit mesurée avant dégustation		
Arôme			
<i>Intensité aromatique globale</i>	Intensité de l’arôme global du fruit mesurée lors de la mastication		
Saveur			
<i>Sucré</i>			
<i>Astringent</i>			
<i>Amer</i>			
Texture			
<i>Résistance à la coupe</i>	Fermeté de la pomme lorsqu’elle est coupée au couteau avant dégustation	Mou	Dur
<i>Masticabilité</i>	nombre de mastications nécessaires pour avaler le morceau de pomme	facilement masticable (peu de mastications)	difficilement masticable (beaucoup de mastications)
<i>Homogénéité</i>	homogénéité de texture ressentie en bouche	hétérogène	homogène
<i>fermeté dureté</i>	résistance du produit lors de la mastication	Mou	Dur
<i>Fondant</i>	capacité du produit à passer de l’état de solide à celui de liquide	pas fondant	très fondant »
<i>Pâteux</i>	capacité du produit à constituer en bouche un bol alimentaire (purée) qui adhère un peu à la cavité buccale).	pas pâteux	extrêmement pâteux

Le descripteur visuel peau n'a pas été conservé car il n'a pas été considéré comme utile pour la suite de l'étude.

III.3.2. Profil sensoriel des pommes 5^{ème} gamme.

Avant la réalisation du profil des pommes 5^{ème} gamme, des analyses de variance à plusieurs facteurs ont été réalisées sur l'ensemble des notes données par le panel, afin d'évaluer l'impact de la variété et de la cuisson sur les propriétés sensorielles des produits. Le modèle sélectionné pour les ANOVA est le suivant :

Descripteur = juge + variété + cuisson + juge x cuisson + juge x variété + variété x cuisson + variété x juge x cuisson.

Tableau 29 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5^{ème} gamme avec effet variété et cuisson.

Descripteur	Résultats des ANOVA						
	Variété	Juge	Cuisson	Variété x Cuisson	Variété x Juge	Juge x Cuisson	Variété x Juge x Cuisson
Visuel							
Visuel.couleur	$1,1 \times 10^{-10}$	$7,6 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-4}$	0,03	0,04	0,03	0,64
Odeur							
Odeurintglobale	$1,1 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-34}$	0,06	0,84	0,57	0,68	0,64
Arôme							
Arômeintglobal	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-54}$	0,09	0,94	0,005917	0,86	0,33
Saveur							
Sucré	$1,1 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^{-34}$	0,55	0,49	$9,5 \times 10^{-5}$	0,45	0,99
Astringent	$9,7 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-37}$	0,12	0,41	$6, \times 10^{-5}$	0,25	0,97
Amer	$9,5 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-23}$	0,39	0,87	0,22	0,36	0,88
Texture							
Fermeté	$3, \times 10^{-21}$	$6,6 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-11}$	0,10	0,16	0,39	0,65
Resistcoupe	$3,2 \times 10^{-18}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$4,7 \times 10^{-11}$	0,21	0,11	0,50	0,41
Masticabilité	$1,4 \times 10^{-12}$	$5,8 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^{-9}$	0,69	2×10^{-4}	0,66	0,85
Pâteux	$4,1 \times 10^{-12}$	$8,2 \times 10^{-23}$	$5,9 \times 10^{-2}$	0,79	$5,3 \times 10^{-4}$	0,06	0,36
Fondant	$2,8 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-9}$	0,36	$1,1 \times 10^{-3}$	0,33	0,71
Homogénéité	$1,3 \times 10^{-7}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-2}$	0,07	0,08	0,44	0,99

Les résultats de l'ANOVA présentés dans le tableau 29, mettent en évidence la forte influence de la variété et de la durée du traitement thermique sur les descripteurs « Visuel couleur » (figure 47, lettres majuscules) et la totalité des descripteurs de texture à l'exception du pâteux. Cependant, ni les saveurs, ni l'arôme ni l'odeur globale ne sont modifiés par la durée des barèmes de transformation. L'interaction Variété x Cuisson n'est significative pour aucun des descripteurs de l'étude, sauf pour le visuel couleur. Les produits évoluent donc tous de la même façon au cours du procédé. Ainsi, un traitement thermique de longue durée semble avoir un effet significatif sur la fermeté des produits (figure 46, lettres minuscules). Cela est indiqué par les résultats du test LSD de Fisher à 5%. L'effet variétal est fortement visible pour chaque barème de transformation.

La hiérarchie de fermeté pour chaque cuisson est la suivante : Royal Gala, Golden Delicious, Braeburn, Granny Smith (figure 46, lettres majuscules).

L'évolution de la couleur des pommes 5^{ème} gamme est dépendante de la variété ainsi que de la durée de cuisson (figure 47, tableau 30). Le test LSD réalisé sur ce descripteur permet de mettre en évidence que la couleur des Braeburn et des Golden Delicious devient de plus en plus orangée avec la durée de cuisson, alors que celle des autres variétés reste homogène quel que soit le traitement thermique appliqué.

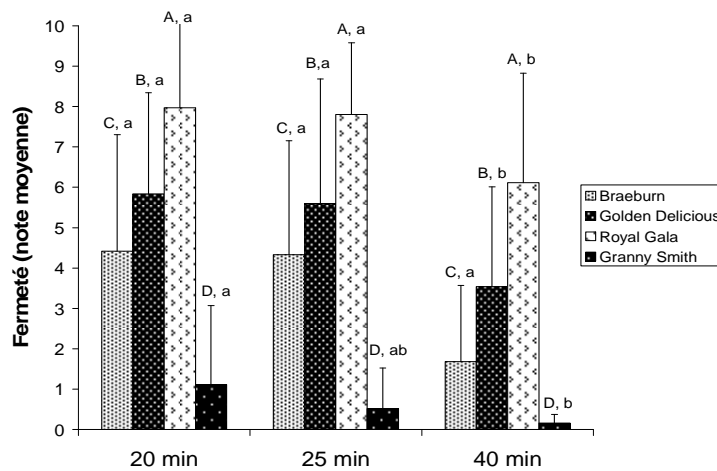


Figure 46 : évolution du descripteur sensoriel « fermeté » en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscule) au seuil de 5%.

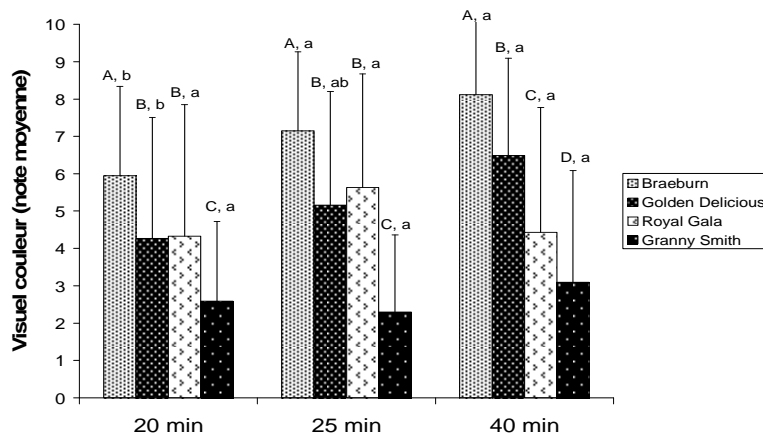


Figure 47 : évolution du descripteur sensoriel « Visuel Couleur » en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscule) au seuil de 5%.

Une ACP normée est réalisée sur les notes moyennes des descripteurs sensoriels conservés pour cette étude (Figure 48).

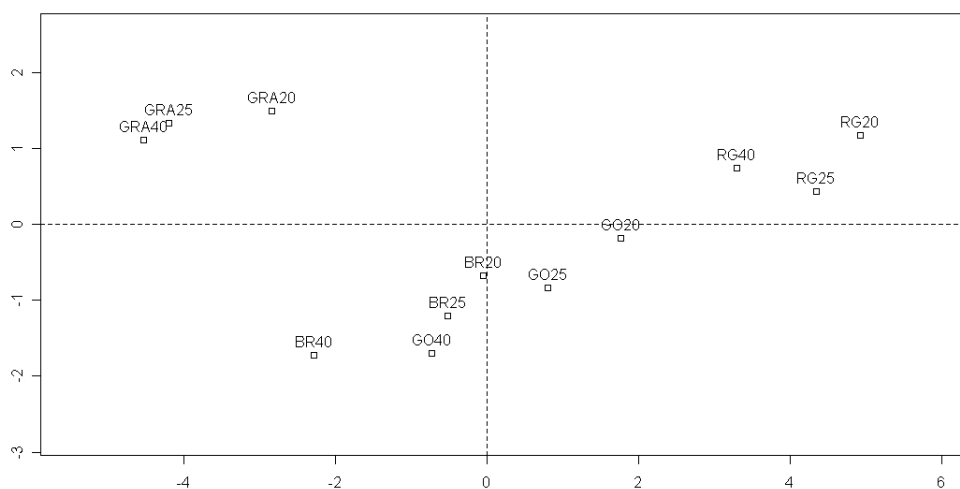
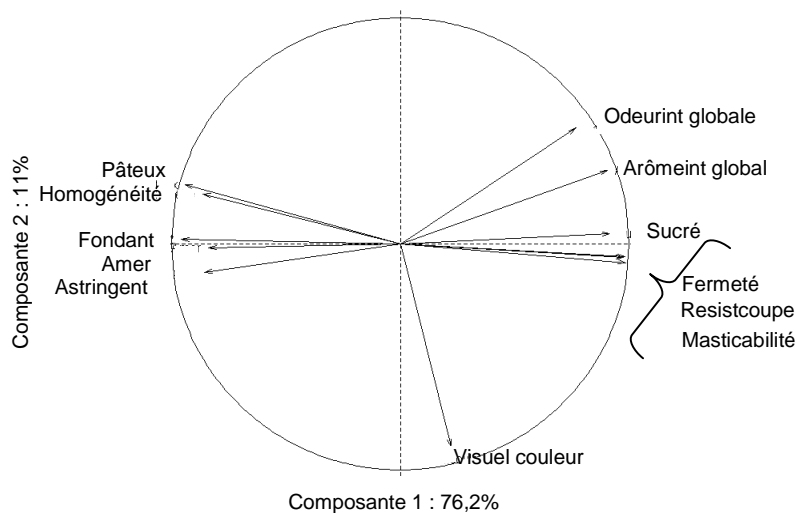


Figure 48 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données sensorielles de 4 variétés de pommes transformées 5^{ème} gamme soumises à 3 barèmes de cuisson temps/T°C : 20 min/95°C (20), 25 min/95°C (25), 40 min/95°C (40) et cercle des corrélations associé (a). (GRA : Granny Smith, BR : Braeburn, GO : Golden, , RG : Royal Gala).

Les 2 composantes principales de l'ACP décrivent 87,3% de la variance. Le premier axe restitue 76,2% de l'information totale. Il est corrélé avec les descripteurs sensoriels « intensité odorante globale », « sucré », « intensité aromatique globale », « résistance à la coupe », « masticabilité », « fermeté ». Il permet de séparer les variétés en différents groupes, et au sein d'un même groupe, de différencier les durées de traitements thermiques. Ceci est confirmé par les résultats de l'ANOVA et du test LSD de Fisher à 5% (tableaux 29 et 30). Ainsi, les pommes Royal Gala constituent le premier groupe. Elles ont caractérisées par une fermeté élevée, une intensité aromatique et odorante forte. Cette fermeté diminue faiblement en fonction de la durée de cuisson alors que les descripteurs d'odeur et d'arôme n'évoluent pas. Les variétés Golden Delicious et

Braeburn, forment respectivement le deuxième et troisième groupe. Elles sont caractérisées par une fermeté intermédiaire qui diminue de façon importante pour les barèmes de transformation les plus longs (tableau 30, figure 46). De plus, l'homogénéité perçue en bouche reste constante pour les Braeburn, alors qu'elle n'augmente pas en fonction des barèmes de transformation pour la Golden Delicious. Le quatrième groupe est celui constitué par la variété Granny Smith. Ces fruits sont caractérisés par des saveurs amères et astringentes plus élevées (tableau 30), une texture pâteuse et fondante en bouche et une fermeté très basse qui n'évolue pas au cours de la cuisson. Le deuxième axe de l'ACP est corrélé avec le descripteur sensoriel « visuel couleur ». Il permet de faire une distinction entre les variétés Braeburn, Golden Delicious qui sont caractérisées par une couleur évoluant du jaune orangé à l'orangé, et les variétés Royal Gala et Granny Smith, caractérisées par une teinte s'étalant respectivement du jaune clair au beige verdâtre.

Tableau 30 : notes moyennes des descripteurs sensoriels utilisés pour la caractérisation des pommes 5^{ème} gamme Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les durées de cuisson au seuil de 5%. (Astr : astringent, Resistcoup : résistance à la coupe, mastic : masticabilité, Homogén : homogénéité).

Variété	Cuisson (min)	Descripteur sensoriel											
		Visuel	Odeur	Arôme	Saveur	Texture							
			Global		Amer	Astr	Sucré	Fermeté	Resistcoup	Mastic	Pâteux	Fondant	Homogén
Braeburn	20	6,0 ^a	4,7 ^a	4,6 ^a	1,1 ^a	2,5 ^a	3,0 ^a	4,4 ^a	5,8 ^a	3,7 ^a	3,8 ^a	3,8 ^b	6,3 ^a
	25	7,1 ^b	4,6 ^a	4,3 ^a	1,4 ^a	2,4 ^a	3,6 ^a	4,3 ^a	4,5 ^b	3,8 ^a	4,5 ^a	4,4 ^b	6,5 ^a
	40	8,1 ^b	4,0 ^a	3,9 ^a	0,9 ^a	2,2 ^a	3,3 ^a	1,7 ^b	2,5 ^c	2,2 ^b	5,2 ^a	6,6 ^a	7,7 ^a
Golden Delicious	20	4,3 ^b	4,6 ^a	4,7 ^a	1,3 ^a	1,6 ^a	3,9 ^a	5,8 ^a	5,7 ^a	5,4 ^a	2,6 ^a	3,3 ^b	3,9 ^b
	25	5,2 ^{ab}	4,4 ^a	4,0 ^a	1,2 ^a	1,9 ^a	4,4 ^a	5,6 ^a	5,3 ^{ab}	4,9 ^a	2,4 ^a	3,7 ^b	6,0 ^a
	40	6,5 ^a	3,7 ^a	4,0 ^a	1,2 ^a	1,9 ^a	4,0 ^a	3,5 ^b	4,4 ^b	3,0 ^b	3,0 ^a	6,1 ^a	5,8 ^a
Granny Smith	20	2,6 ^a	4,7 ^a	4,2 ^a	1,3 ^a	2,1 ^a	2,7 ^a	1,1 ^a	2,8 ^a	1,8 ^a	6,5 ^a	6,9 ^a	7,9 ^a
	25	2,3 ^a	4,3 ^a	3,9 ^a	1,9 ^a	2,4 ^a	2,6 ^a	0,5 ^{ab}	1,6 ^b	1,2 ^{ab}	7,0 ^a	7,0 ^a	8,2 ^a
	40	3,1 ^a	4,4 ^a	3,9 ^a	1,4 ^a	3,1 ^a	3,1 ^a	0,2 ^b	0,8 ^b	0,5 ^b	6,9 ^a	7,8 ^a	8,9 ^a
Royal Gala	20	4,3 ^a	6,0 ^a	5,5 ^a	0,4 ^a	0,9 ^a	5,4 ^a	8,0 ^a	8,1 ^a	6,7 ^a	1,7 ^a	1,6 ^b	5,8 ^a
	25	5,6 ^a	6,3 ^a	5,3 ^a	0,5 ^a	1,7 ^a	5,1 ^a	7,8 ^a	7,4 ^b	6,5 ^a	1,7 ^a	2,3 ^{ab}	4,8 ^a
	40	4,4 ^a	5,5 ^a	5,2 ^a	0,5 ^a	1,3 ^a	5,4 ^a	6,1 ^b	6,3 ^b	5,1 ^b	2,4 ^a	3,5 ^a	4,9 ^a

Les données sensorielles de texture semblent confirmer les résultats obtenus par double compression sur ces produits. La fermeté des Royal Gala s'oppose à celle des Granny Smith. Les variétés Braeburn et Golden Delicious ont une position intermédiaire dans ce classement. Elles

semblent moins bien résister à un traitement thermique long de 40 minutes. Afin d'étudier la relation entre la perception sensorielle de la texture des pommes 5^{ème} gamme et les propriétés mécaniques de ces fruits, les corrélations entre les deux types de mesures ont été analysées.

III.1.4. Etude des relations entre les paramètres sensoriels et instrumentaux des pommes 5^{ème} gamme

L'évolution des propriétés mécaniques et de la perception sensorielle liée à la texture des pommes 5^{ème} gamme, au cours de la cuisson a été étudiée au cours des 2 chapitres précédents. Afin de confirmer ces éventuelles associations, les corrélations entre les différents paramètres mécaniques obtenus par double compression et les descripteurs sensoriels ont été testées sur un jeu de données constitué de 12 moyennes (4 variétés x 3 temps de cuisson). La matrice utilisée pour calculer les coefficients de corrélation est donc constituée 15 colonnes (9 paramètres de double compression + 6 descripteurs sensoriels de texture) et de 12 lignes. Le tableau 31 présente les coefficients de corrélation de Pearson calculés à partir de cette matrice.

Tableau 31 : coefficients de corrélation de Pearson calculés entre les 6 descripteurs sensoriels et les 9 paramètres de double compression des pommes 5^{ème} gamme (n=12) (en gras les coefficients de corrélation sont significatifs au seuil $\alpha=0,05\%$).

Descripteurs sensoriels							Paramètres de double compression								
Résistcoupe	Homogénéité	Fermeté	Fondant	Pâteux	Masticabilité	H1	H2	WH1	WH2	Grad1	Grad2	Elasticité	Cohésion	Gommeux	
Descripteurs sensoriels															
Résistcoupe	1					0,96	0,98	0,76	0,97	0,88	0,92	-0,30	0,12	0,97	
Homogénéité	-0,86	1				-0,81	-0,87	-0,57	-0,80	-0,71	-0,77	0,02	-0,19	-0,86	
Fermeté	0,98	-0,88	1			0,95	0,98	0,72	0,95	0,85	0,90	-0,27	0,16	0,98	
Fondant	-0,97	0,83	-0,98	1		-0,95	-0,97	-0,76	-0,96	-0,87	-0,92	0,32	-0,10	-0,96	
Pâteux	-0,94	0,91	-0,96	0,90	1	-0,88	-0,92	-0,63	-0,87	-0,78	-0,83	0,14	-0,17	-0,93	
Masticabilité	0,97	-0,88	0,99	-0,98	-0,94	1	0,93	0,97	0,69	0,94	0,83	0,88	-0,24	0,17	0,97
Paramètres de double compression															
H1	0,96	-0,81	0,95	-0,95	-0,88	0,93	1								
H2	0,98	-0,87	0,98	-0,97	-0,92	0,97	0,97	1							
WH1	0,76	-0,57	0,72	-0,76	-0,63	0,69	0,89	0,75	1						
WH2	0,97	-0,80	0,95	-0,96	-0,87	0,94	0,99	0,98	0,84	1					
Grad1	0,88	-0,71	0,85	-0,87	-0,78	0,83	0,97	0,88	0,97	0,93	1				
Grad2	0,92	-0,77	0,90	-0,92	-0,83	0,88	0,99	0,94	0,93	0,97	0,99	1			
Elasticité	-0,30	0,02	-0,27	0,32	0,14	-0,24	-0,49	-0,30	-0,75	-0,45	-0,64	-0,55	1		
Cohésion	0,12	-0,19	0,16	-0,10	-0,17	0,17	-0,08	0,15	-0,50	0,03	-0,32	-0,17	0,69	1	
Gommeux	0,97	-0,86	0,98	-0,96	-0,93	0,97	0,92	0,99	0,65	0,95	0,80	0,87	-0,21	0,29	1

L'étude des corrélations **entre les paramètres de double compression** indique que ceux ci sont fortement liés entre eux (r compris entre 0,65 et 0,79). Seule la cohésion et l'élasticité ne sont pas ou faiblement corrélés avec le reste des mesures. L'élasticité est anticorrélée significativement avec les paramètres WH_1 et $Grad_1$ ($r = -0,75$ et $-0,64$ respectivement). Les **descripteurs sensoriels** sont aussi fortement associés entre eux. Ainsi, la « résistance à la coupe », est fortement liée à la « fermeté en bouche » ($r = 0,98$) et à la « masticabilité » ($r = 0,97$) des produits. A l'inverse, les termes « fondant », « homogénéité en bouche » et « pâteux » sont fortement anticorrélés à la « fermeté » ($r = -0,98$, $-0,88$ et $-0,96$ respectivement) ou encore à la « masticabilité » ($r = -0,98$, $-0,88$ et $-0,94$ respectivement).

L'étude des coefficients de Pearson **entre les descripteurs sensoriels et les paramètres de double compression** indique la présence de corrélations significatives entre les données sensorielles et instrumentales. Le paramètre mécanique H_1 est ainsi fortement corrélé aux descripteurs sensoriels « résistance à la coupe » ($r = 0,96$) « fermeté en bouche » ($r = 0,95$), « masticabilité » ($r = 0,93$), et anticorrélé avec le « fondant » ($r = -0,95$), le « pâteux » ($r = -0,88$), « l'homogénéité en bouche » ($r = -0,81$).

Il existe donc un lien fort entre les paramètres mécaniques des pommes et la perception sensorielle de leur texture. Ces résultats confirment ceux obtenus par Mehinagic (2004) ainsi que Billy *et al.* (2008) qui observent sur pommes fraîches que les paramètres sensoriels tels que la fermeté et la masticabilité des fruits sont fortement liés à leur dureté mécanique. A l'inverse, le descripteur sensoriel fondant est anticorrélé avec ces paramètres mécaniques. Par ailleurs, ces derniers auteurs, mettent en évidence un lien entre le paramètre de double compression H_1 et la teneur en acide galacturonique des pectines solubles ainsi que la teneur en oses neutres totaux du matériel insoluble à l'alcool, sur les pommes Fuji et Golden Delicious. Ces résultats seront donc à confirmer sur d'autres variétés dans la partie 3.

III.1.5. Conclusion

L'étude des propriétés mécaniques des pommes 5^{ème} gamme complétée par l'analyse de leur perception sensorielle a permis de réaliser une caractérisation complète de la texture de chaque variété au cours du procédé. La variété Royal Gala se distingue par sa bonne résistance aux traitements thermiques. Elle est caractérisée par des valeurs élevées de certains paramètres de double compression (H_1 , WH_1), une fermeté et masticabilité importante. A l'inverse la Granny Smith se différencie par son côté pâteux et fondant marqué, ainsi que des propriétés mécaniques bien plus basses que les autres pommes. La Braeburn et la Golden Delicious occupent une position intermédiaire. Elles présentent une mauvaise résistance pour des barèmes de cuisson plus

importants (40minutes/95°C), ce qui se traduit par une diminution parallèle de leurs propriétés texturales mesurées instrumentalement et sensoriellement. Pour le procédé 5^{ème} gamme, ces caractéristiques semblent liées à la variété de pomme utilisée. Il sera donc intéressant de vérifier si les mêmes évolutions sont observées avec un autre procédé de transformation.

III.2. Procédé spécialité fruitière à base de pommes

III.2.1. Caractérisation des pommes ayant été soumises à une transformation moyenne

Le procédé de fabrication des spécialités fruitières à base de pomme est décrit dans la section matériel et méthodes (§ I.3.2.). Pour chaque variété de pomme le barème de cuisson temps/température « moyen » est le suivant : 45 min/85°C (tableau 16). Les produits transformés ont été stockés à température ambiante une nuit avant la réalisation des mesures de texture.

La caractérisation instrumentale des propriétés mécaniques des spécialités fruitières a nécessité 12 mesures de compression par extrusion, de teneur en cubes, et d'écoulement (4 variétés x 3 répétitions x 1 durée de cuisson). Des analyses de variance à 1 facteur (variété) ont été effectuées pour chaque paramètre textural sur l'ensemble des données. Les résultats obtenus montrent que l'effet variétal est hautement significatif sur les spécialités fruitières, ce qui permet de confirmer en partie les résultats de la première étude (tableau 32). Les variétés Ariane et Granny Smith n'ont, comme précédemment, pas pu être analysées en compression par extrusion car elles n'ont pas résisté au traitement thermique imposé et ont été partiellement ou complètement transformées en purée lors de leur cuisson.

Tableau 32 : influence du génotype sur les variables mesurées par extrusion, la teneur en cubes, et l'écoulement Bostwick. ANOVA à 1 facteur pour 4 variétés de pommes (Granny Smith et Ariane non analysés par extrusion car n'ont pas résisté au traitement thermique).

Variable mesurée	Effet variétal	
	F	P
COMPRESSION PAR EXTRUSION		
F_{max} (N)	46,42	<0,05
W_{tot} (N.mm)	66,4	<0,05
TENEUR EN CUBES (%)	124,88	<0,05
ÉCOULEMENT BOSTWICK 30SEC	592	<0,05

Les résultats d'analyse de variance complétés par un test LSD (tableau 33), mettent en exergue la meilleure tolérance au traitement thermique des variétés Cripps Pink et Royal Gala. A teneur en cubes équivalente (ca 60%), la Cripps Pink est plus résistante que la Royal Gala avec des valeurs de F_{max} de l'ordre de 37,5N, et de fermeté (W_{tot}) de l'ordre de 341 N.mm. Ce n'était pas le cas lors de l'étude préliminaire dans laquelle la Royal Gala était la plus ferme après cuisson. Les différences en terme de propriétés mécaniques par rapport à la première étude, sur ce procédé de

transformation, peuvent être essentiellement dues, à l'origine des fruits qui n'est pas la même, mais aussi au traitement thermique plus drastique imposé cette fois-ci (barème de 45 min/85°C au lieu de 1min/90°C). La cinétique de perte de fermeté de cubes de pommes au cours d'un traitement thermique à température variable a été suivie par Anantheswaran *et al.* (1985). Les auteurs ont mis en évidence que celle-ci se décomposait en deux phases du premier ordre, la première correspondant à une rapide diminution de la fermeté, et la deuxième se déroulant moins rapidement. Ces remarques conduisent à formuler l'hypothèse que si les fruits ont été cuits moins longtemps lors de la première étude, la cinétique de perte de fermeté a été interrompue au cours de la première phase du premier ordre. Les fruits de la deuxième étude ayant été traités pendant 45 minutes, sont plus dégradés, car ont atteint la deuxième phase de cette cinétique. Par ailleurs, l'effet du cubage ainsi que de l'agitation lors de la cuisson et du refroidissement sont susceptibles d'entraîner des modifications plus importantes du fait de l'augmentation de la surface de contact des fruits avec le milieu extérieur.

Tableau 33 : propriétés mécaniques mesurées par compression extrusion, taux de cubes, et écoulement Bostwick de 4 variétés de pommes (valeurs moyennes) (Granny Smith, Ariane non analysés par extrusion car n'ont pas résisté au traitement thermique). Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5%. n = 3 par variété.

Variété	Paramètres			
	F _{max} N	W _{tot} N.mm	Cubes (%)	Écoulement Bostwick (30sec)
Ariane	-	-	37,3 (±1,4) ^b	1,6 (±0,2) ^b
Granny Smith	-	-	12 (±6,1) ^c	5 (±0) ^a
Cripps Pink	37,5 (±9) ^a	341,1 (±67,5) ^a	59,5 (±3,3) ^a	1 (±0) ^c
Royal Gala	8,1 (±1) ^b	106,8 (±10,7) ^b	62,4 (±1,6) ^a	1,6 (±0,2) ^b

On note toutefois, que le comportement global des pommes reste le même que celui de la première étude, à savoir que :

- les variétés de pommes les plus résistantes à la cuisson sont la Royal Gala ainsi que la Cripps Pink ;
- les propriétés d'écoulement semblent liées à la teneur en cubes dans le mélange. La variété Granny Smith s'écoule plus que les autres car sa teneur en cubes est la moins élevée. Il convient toutefois de nuancer cette remarque car la variété Royal Gala présente une teneur en cubes (62,4%) largement supérieure à l'Ariane, mais une consistance identique.

L'étude de l'impact de la durée de cuisson apparaît intéressante dans la mesure où elle fournira des informations sur le comportement des produits au cours d'un traitement plus long.

III.2.2. Impact de la durée du traitement thermique

Pour cette étude, seules les variétés de pommes résistantes aux traitements thermiques ont été conservées : la Cripps Pink et la Royal Gala. Ariane et Granny Smith n'ont pas été testées à d'autres barèmes de cuisson car les résultats des essais présentés dans le chapitre III.2.1 ont confirmé ceux de la première étude : ces variétés n'ont pas une bonne aptitude à la transformation.

Ainsi les barèmes temps température appliqués ont été les suivants : 45min/85°C, 60min/85°C (tableau 16). La caractérisation instrumentale des spécialités fruitières à base de pomme a donc nécessité 12 mesures compression par extrusion, de teneur en cubes et d'écoulement (2 variétés x 3 répétitions x 2 barèmes de cuisson). Des ANOVA à 2 facteurs (variété et barème de cuisson) ont été réalisées sur l'ensemble des données (tableau 34).

Tableau 34 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des mesures de taux de cube, d'écoulement et de compression par extrusion.

Variable mesurée	Effet variétal		Effet barème de cuisson		Interaction	
	F	P	F	P	F	P
COMPRESSION PAR EXTRUSION						
F_{max} (N)	-	-	-	-	-	-
W_{tot} (N.mm)	-	-	-	-	-	-
TENEUR EN CUBES (%)	21,7	<0,05	13,9	<0,05	7,4	<0,05
ECOULEMENT BOSTWICK 30SEC	312,5	<0,05	200	<0,05	18	<0,05

Les ANOVA concernant les données de compression par extrusion n'ont pas pu être réalisées car certains échantillons, devenus trop fluides à la suite de la transformation n'ont pu être analysés instrumentalement. Cependant, les résultats concernant le taux de cubes et l'écoulement Bostwick montrent qu'il existe des différences significatives entre certains produits. L'effet du génotype, de la durée de cuisson ainsi que l'interaction variété x cuisson sont significatifs pour ces paramètres au seuil de 5% (tableau 34). Elles sont étudiées au travers des résultats des tests de LSD de Fisher (figure 46).

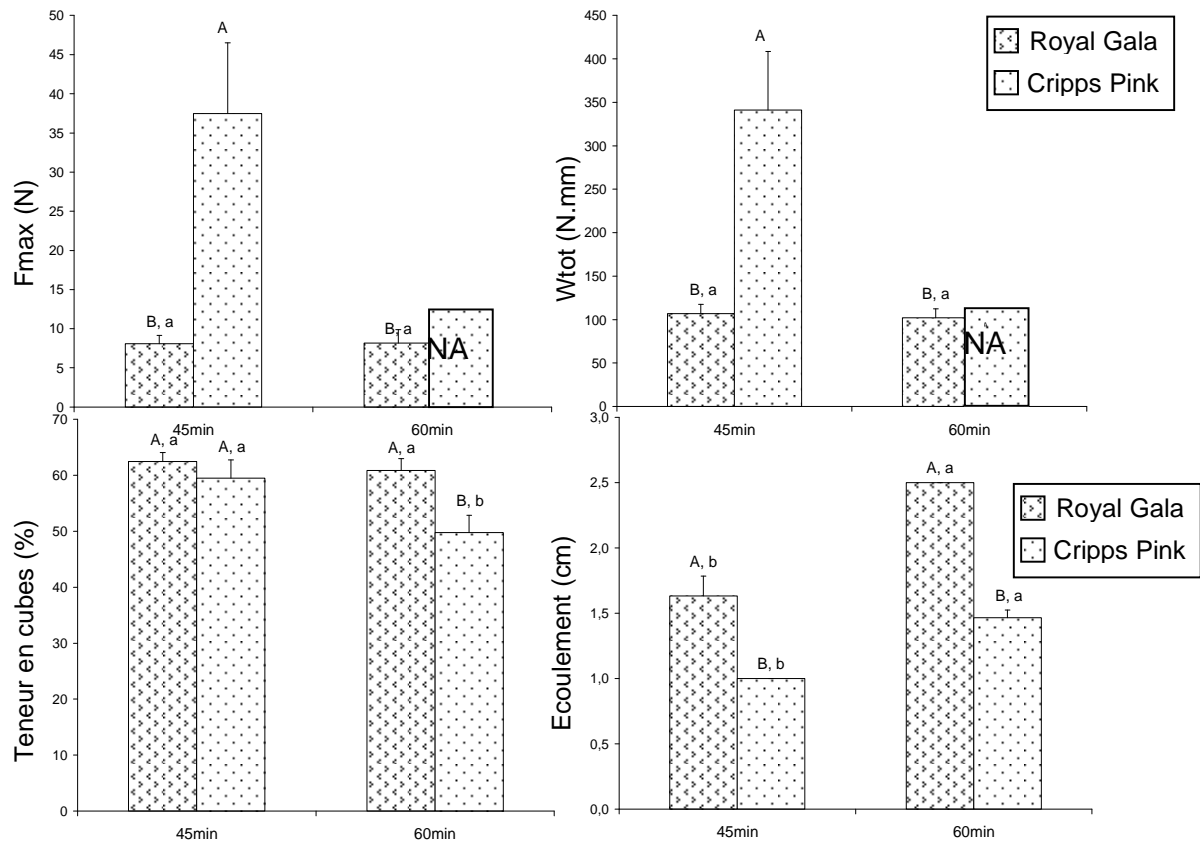


Figure 49 : évolution des paramètres rhéologiques en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 85°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscules) au seuil de 5%. (N.A. : Non Analysable), n = 3 par variété et par durée de cuisson.

Si l'on observe les paramètres de compression par extrusion F_{max} et W_{tot} , on constate pour la variété Royal Gala une faible évolution des propriétés mécaniques en fonction de la durée de cuisson. A l'inverse, la Cripps Pink, qui est nettement plus ferme que la Royal Gala en cuisson moyenne, semble moins bien résister puisque les échantillons ne sont pas analysables pour un traitement de 60 minutes à 85°C. Les courbes de compression par extrusion de ces derniers échantillons présentent un comportement similaire dont l'exemple est donné en figure 50.

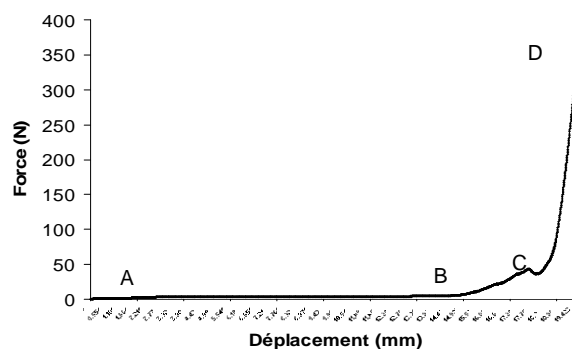


Figure 50 : exemple de courbe de compression par extrusion obtenue sur un échantillon de spécialité fruitière à base de pomme Cripps Pink cuite pendant 60 minutes à 85°C.

Ces produits sont caractérisés par une courbe dont la première partie (zone de A à B, figure 50) est linéaire et présente des valeurs proches de zéro. Cette zone correspond à l'élimination du sérum et des autres éléments de faible taille composant la matrice dans laquelle reposent les cubes. La zone de B à C correspond à la compression des cubes. De C à D, une forte augmentation de la force sur une très faible distance est observée. Elle correspond à l'extrusion d'éléments solides (peau, pépins) entraînant une saturation de la sonde de compression. En effet, le F_{max} n'est pas atteint en fin de mesure. Le fait que les forces mesurées dans la zone de A à B soient proches de zéro suppose plusieurs phénomènes :

- soit une grande partie des cubes a été déstructurée par le traitement thermique et l'agitation du milieu, ce qui suppose une forte diminution de la teneur en cubes associée à une forte augmentation du volume de la matrice dans laquelle sont ces cubes;
- soit le procédé de transformation altère les propriétés mécaniques des cubes (fort ramollissement des cubes dû à une perte de turgescence des cellules élevée (Greve *et al.* 1994b), sans pour autant totalement les désagréger.

L'analyse de l'évolution du taux de cube semble être en accord avec la deuxième hypothèse puisqu'une faible perte (17%) est observée pour la variété Cripps Pink alors qu'il n'y a pas d'évolution significative pour la variété Royal Gala (figure 47). Par ailleurs le traitement thermique entraîne une augmentation de l'écoulement, équivalente pour les deux variétés de pommes ($\approx + 35\%$).

III.2.3. Conclusion

Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques de spécialités fruitières à base de pommes Cripps Pink, Royal Gala, Ariane et Granny Smith, au cours de différents traitements thermiques, met en évidence de fortes différences entre les variétés dans leur aptitude à la transformation.

Un traitement de 45 minutes à 85°C provoque une dégradation importante des spécialités à base de Granny Smith et Ariane. Celles-ci ne sont plus assez consistantes pour être analysées en compression par extrusion, et présentent des teneurs en cubes relativement faibles. Inversement, les produits à base de Cripps Pink et Royal Gala sont plus résistants aux traitements thermiques. Cependant l'application d'un traitement de 60 minutes à 85°C dégrade de façon importante les produits à base de Cripps Pink, ce qui rend impossible leur analyse en compression par extrusion. La Royal Gala donne les meilleurs résultats en termes d'aptitude à la transformation car un traitement thermique de longue durée n'entraîne pas de modifications significatives des propriétés mécaniques et de la teneur en cubes des produits. Un bilan sur la caractérisation de l'ensemble des produits permettra de résumer cette étude.

III.3. Bilan sur les propriétés mécaniques des pommes transformées à la récolte

L'utilisation de mesures instrumentales et de l'analyse sensorielle a permis d'identifier les variétés les plus résistantes aux différents procédés de transformation, et d'étudier leur comportement face à différents barèmes de cuisson.

Pour le procédé 5^{ème} gamme, les mesures instrumentales des propriétés mécaniques des fruits par double compression ont mis en évidence que :

- les variétés les plus fermes après transformation sont la Royal Gala et la Cripps Pink. La variété la moins résistante est la Granny Smith. Braeburn et Golden Delicious occupent une position intermédiaire dans cette hiérarchie ;
- les barèmes de cuisson à température constante ont un effet variable selon le génotype des fruits. Alors que la durée de cuisson n'affecte pas ou peu la dureté des pommes Royal Gala et Cripps Pink, elle a une influence élevée sur la Braeburn (chute de la dureté de 53% pour un traitement long).

L'utilisation du panel expert pour la caractérisation sensorielle des fruits 5^{ème} gamme permet de confirmer les résultats obtenus par mesures instrumentales, puisque la majorité des descripteurs utilisés pour la caractérisation de la perception texturale des produits sont corrélés aux paramètres de double compression. Par ailleurs, ces données ont permis d'affiner les résultats et comprendre l'évolution globale de la texture du fruit au cours du procédé 5^{ème} gamme. Ainsi, les pommes Granny Smith se distinguent des autres variétés par leur texture homogène, pâteuse et fondante. A l'opposé, la variété Royal Gala se détache des autres groupes avec des caractéristiques de fermeté et de masticabilité élevée. Le groupe formé par les Braeburn et les Golden Delicious occupe une position intermédiaire.

Pour le procédé de fabrication des spécialités fruitières, les mesures de compression par extrusion, de teneur en cubes et d'écoulement ont aussi permis d'identifier les variétés les plus résistantes à la transformation. Royal Gala et Cripps Pink sont caractérisées par une teneur en cubes (ca 60%) et une fermeté élevée ainsi qu'un écoulement faible après transformation. Ce n'est pas le cas des variétés Granny Smith et Ariane. La durée des traitements thermiques appliqués a aussi un effet important. Alors qu'une cuisson longue affecte peu les propriétés mécaniques de la variété Royal Gala, celles de la Cripps Pink sont fortement altérées.

D'après les résultats obtenus sur pommes fraîches, et les données de la littérature sur l'impact d'autres procédés tels que la compote, sur les propriétés mécaniques des fruits (Rao *et al.*, 1986; Schijvens *et al.*, 1998; Colin-Henrion, 2008), l'état de maturité des pommes (Colin-Henrion, 2008) a un effet fort sur la qualité des produits finis. L'analyse des propriétés mécaniques des fruits transformés après un stockage prolongé permettra d'identifier les variétés les plus résistantes. Par ailleurs, étant donné que l'évolution de la teneur et de la composition en polysaccharides pariétaux des pommes peut avoir un effet sur leur fermeté (Knee 1973 ; Renard, 2005b ; Billy *et al.*, 2008 ; Colin-Henrion *et al.*, 2009), il sera intéressant d'étudier leur modifications au cours du procédé, à la récolte et après un stockage prolongé.

IV. Caractérisation des pommes transformées après un stockage prolongé

Les résultats présentés dans le chapitre 2 de cette partie ont mis en évidence l'impact d'un stockage prolongé sur les propriétés mécaniques des pommes fraîches. Ceux du chapitre 3 ont révélé l'importance du choix variétal ainsi que de la durée de cuisson sur la qualité texturale des produits transformés à la récolte. Le quatrième chapitre a pour objectif d'étudier l'impact de la transformation sur des fruits ayant été stocké 6 mois sous atmosphère contrôlée. Pour l'étude portant sur le procédé 5^{ème} gamme, les variétés de pommes sélectionnées sont la Braeburn, la Granny Smith, la Golden Delicious, la Cripps Pink et la Royal Gala (tableau 16). Les variétés utilisées pour la préparation de spécialités de fruit sont la Cripps Pink et la Royal Gala (tableau 16). Pour chaque type de procédé, l'impact de la durée de cuisson et du stockage est testé. Pour le procédé 5^{ème} gamme, les propriétés sensorielles des produits sont aussi évaluées en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson.

IV.1. Procédé 5^{ème} gamme

IV.1.1. Caractérisation des propriétés mécaniques des pommes, influence du stockage et de la durée du traitement thermique.

Comme pour les pommes transformées à la récolte, le barème de cuisson temps température moyen utilisé pour ce procédé est de 25 minutes à 95°C. Après un stockage prolongé, les traitements thermiques ont eu un impact fort sur la qualité des fruits. La majorité des variétés testées à la récolte (Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Royal Gala), à l'exception de la Cripps Pink, n'ont pas pu être analysées en raison de leur mauvaise résistance au procédé de transformation (figure 51). Les fruits transformés ayant été trop déstructurés, les mesures de

double compression se sont avérées inefficaces, car trop variables, pour caractériser les propriétés mécaniques des produits. Cependant, ces fruits ont pu être analysés par les profils sensoriels.



Figure 51 : échantillons de pommes transformées après un stockage prolongé

Les résultats présentés ne concernent donc que les pommes de la variété Cripps Pink. Des ANOVA à 2 facteurs (effet stockage et durée de cuisson) ont été réalisées sur toutes les données de compression (tableau 35), soit 300 mesures sur 60 fruits (1 variété x 30 fruits x 5 mesures x 2 dates de stockage).

Tableau 35 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des courbes de double compression pour la variété Cripps Pink.

Variable mesurée	Effet Stockage		Effet barème de cuisson		Interaction	
	F	P	F	P	F	P
DOUBLE COMPRESSION						
H ₁ (N)	118,2	<0,05	45,2	<0,05	6,4	<0,05
H ₂ (N)	170,5	<0,05	47,9	<0,05	5,7	<0,05
WH ₁ (N.mm)	1,5	NS	31,4	<0,05	6,2	<0,05
WH ₂ (N.mm)	60,7	<0,05	57,7	<0,05	5,4	<0,05
Grad ₁ (N.mm ⁻¹)	54,1	<0,05	27,7	<0,05	8,7	<0,05
Grad ₂ (N.mm ⁻¹)	68,3	<0,05	32,9	<0,05	11,7	<0,05
Elasticité globale	74,3	<0,05	34,6	<0,05	20,4	<0,05
Cohésion	48,9	<0,05	22,7	<0,05	2,8	NS
Gommeux	232,5	<0,05	63,6	<0,05	2,1	NS

D'après le tableau 35, on constate que pour chaque paramètre de double compression, l'effet du stockage et du barème de cuisson sont significatifs. L'effet du stockage n'est toutefois pas visible sur le paramètre WH₁. Par ailleurs l'interaction stockage x barème de cuisson est aussi significative pour tous les paramètres à l'exception de la cohésion et du gommeux. Cela signifie que les propriétés mécaniques des pommes Cripps Pink évoluent différemment à la cuisson, en fonction de l'état de conservation des fruits. Dans la suite des analyses, les résultats de double

compression moyens pour les deux dates de stockage sont présentés et comparés entre eux à l'aide d'une ACP normée (figure 52).

Les 2 composantes principales de l'ACP décrivent 99% de la variance. Le premier axe restitue 88,2% de l'information totale et est très corrélé avec les paramètres H_1 , H_2 , WH_1 , WH_2 , $Grad_1$, $Grad_2$. Il permet de séparer les pommes transformées à la récolte de celles transformées après un stockage prolongé sous atmosphère contrôlée. Par ailleurs, il permet de prendre en compte l'impact de la durée de cuisson pour chaque période de stockage. Ceci est confirmé par les résultats de l'ANOVA et du test LSD de Fisher à 5%.

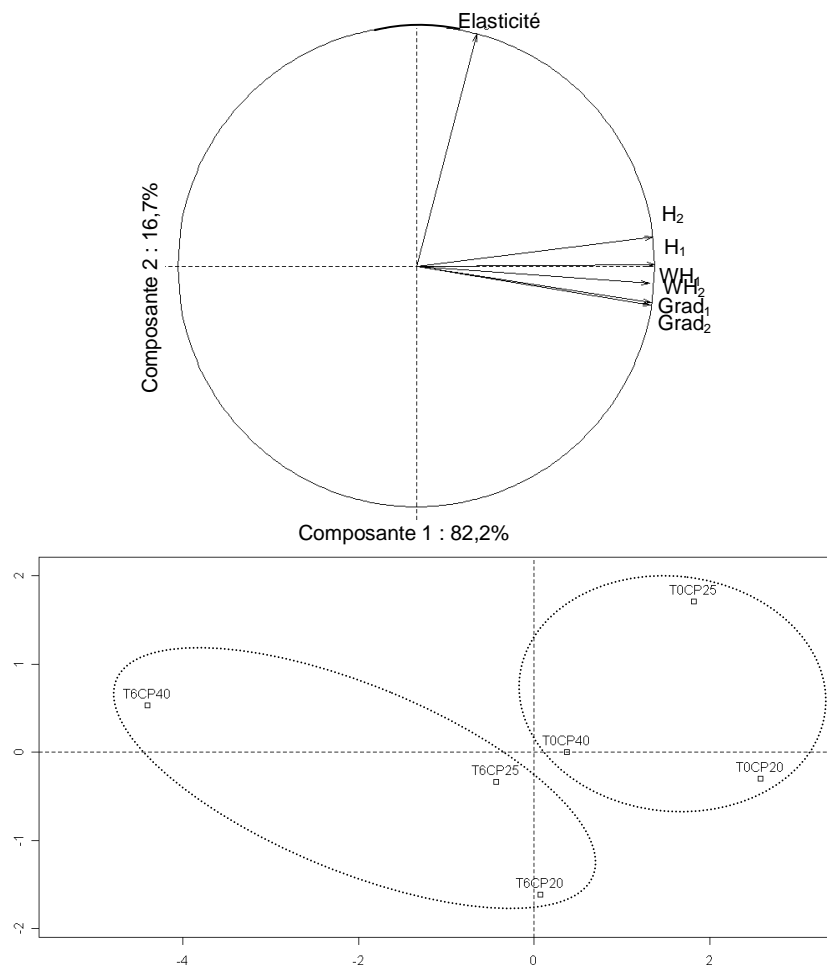


Figure 52 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de double compression de pommes transformées 5^{ème} gamme de la variété Cripps Pink (CP) soumises à 3 barèmes de cuisson temps/ $T^{\circ}C$: 20 min/ $95^{\circ}C$ (20), 25 min/ $95^{\circ}C$ (25), 40 min/ $95^{\circ}C$ (40) après récolte (T0) ou un stockage prolongé (T6) et cercle des corrélations associé (a).

Si l'on étudie le paramètre H_1 , l'effet de la conservation est clairement visible pour chaque durée de cuisson (figure 53, lettres majuscules) : les pommes transformées après un stockage prolongé sont moins dures que celles transformées à la récolte. L'impact de la durée de cuisson est lui

aussi significatif : à T0 ou T6 mois, plus la cuisson est longue et plus les propriétés mécaniques des produits sont altérées (figure 53, lettres minuscules). L'interaction significative cuisson x stockage met en évidence la moins bonne résistance à une cuisson longue pour les pommes transformées après 6 mois de stockage. Entre les cuissons moyennes (25min/95°C) et hautes (40 min/95°C) une chute de la dureté de l'ordre de 37 % est observée, alors qu'elle n'est que de 11% pour les pommes transformées à la récolte.

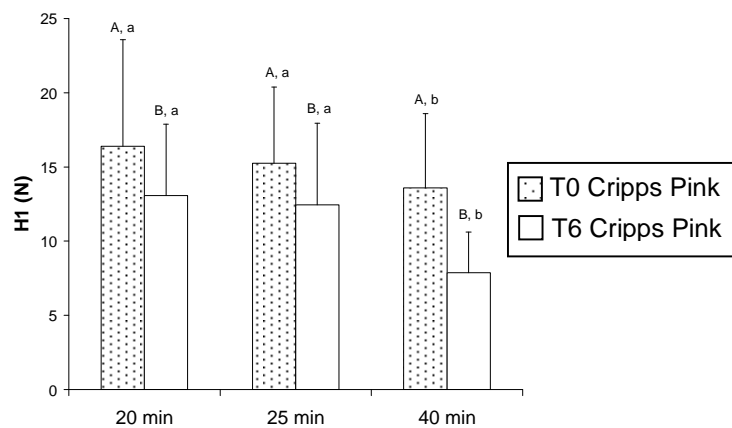


Figure 53 : évolution du paramètre de double compression H1 en fonction de la période de transformation (à la récolte : T0, après un stockage prolongé : T6) et de la durée de cuisson à 95°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les périodes de stockage (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscule) au seuil de 5%.

Par ailleurs, les Cripps Pink cuites pendant 20 et 25 minutes après un stockage prolongé, présentent des caractéristiques rhéologiques comparables à celles des pommes récoltées fraîchement et cuites pendant 40 minutes.

Le deuxième axe de l'ACP est défini par le paramètre élasticité globale. Il oppose les pommes cuites pendant 20 minutes à la récolte de celles ayant été transformées 25 minutes après un stockage prolongé. Les fruits stockés présentent une élasticité globale moins élevée.

Les résultats présentés semblent en accord avec les observations d'autres auteurs. Au cours du stockage, le ramollissement des fruits peut être associé à la perte de l'adhésion intercellulaire (Harker et Hallet, 1992; De Smedt *et al.*, 1998). D'un point de vue biochimique, il est associé à une solubilisation des pectines (Knee 1973; Billy *et al.*, 2008). La transformation de pommes stockées, et donc de structure interne plus fragile, est susceptible d'entraîner de plus fortes modifications sur le fruit que s'il avait été transformé à la récolte.

IV.1.2. Analyse sensorielle des produits transformés

Comme mentionné précédemment, le stockage des pommes a eu des effets néfastes sur leur résistance à la transformation. Les fruits n'ont pas pu être caractérisés instrumentalement pour cause de variabilité trop importante des mesures de double compression (coefficients de variation dépassant les 50%). Cependant, ces produits ont tout de même été caractérisés par le panel expert. Par ailleurs, des problèmes inhérents au procédé de transformation ont entraîné la modification d'un des barèmes de cuisson des fruits 5^{ème} gamme lors de la deuxième série d'essais (tableau 16). Tous les échantillons transformés après 6 mois de stockage, à l'exception de la Cripps Pink, ont été soumis aux barèmes suivants : cuisson basse 25min/95°C, cuisson moyenne 30min/95°C, cuisson haute 40 min/95°C. Des problèmes pour les essais réalisés sur la variété Granny Smith, ont entraîné une perte des échantillons (par éclatement des poches dans l'autoclave lors de la pasteurisation) transformés 30 et 40 minutes à 95°C.

IV.1.2.1. Performances du panel

Les performances du panel ont été testées à nouveau, sur les pommes 5^{ème} gamme transformées après 6 mois de stockage selon : sa capacité à discriminer les échantillons, sa répétabilité, ainsi que l'accord entre les juges.

Les mêmes descripteurs que ceux de l'étude à la récolte ont été utilisés. La capacité à des juges à discriminer les échantillons a été évaluée par la réalisation d'analyses de variance sur l'ensemble des données selon le même modèle d'ANOVA que précédemment :

Descripteur = produit + juge + séance+ juge x produit + juge x séance + séance x produit + erreur.

Les résultats des ANOVA ont révélé que la totalité des descripteurs de l'étude sont discriminants, à l'exception des descripteurs de saveur. L'interaction **produit x séance** évaluant la répétabilité du panel, n'est significative pour aucun des descripteurs à l'exception du **visuel couleur** et du **pâteux**, au seuil de 5%. Le panel est donc répétable pour tous les descripteurs sauf le visuel couleur et le pâteux.

Au final, tous les descripteurs ont été conservés pour la réalisation du profil sensoriel des fruits 5^{ème} gamme à T6 mois, sauf le visuel couleur et des descripteurs de saveur. Le pâteux n'est pas éliminé car sa valeur de probabilité pour l'interaction produit x séance est faiblement significative.

IV.1.2.2. Profil sensoriel des pommes 5^{ème} gamme.

Comme précédemment, avant la réalisation du profil des pommes 5^{ème} gamme, des analyses de variance à plusieurs facteurs ont été réalisées sur l'ensemble des notes données par le panel afin d'apprécier l'effet de la variété et de la cuisson sur les propriétés sensorielles des produits après 6 mois de stockage. Le modèle suivi pour les ANOVA est le même que celui présenté sur l'étude des pommes à la récolte:

Descripteur = variété + juge + cuisson + juge x cuisson + juge x variété + variété x cuisson + variété x juge x cuisson.

Tableau 36 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5^{ème} gamme transformées après un stockage prolongé, avec effet variété et cuisson.

Descripteur	Résultats des ANOVA						
	Variété	Juge	Cuisson	Variété x Cuisson	Variété x Juge	Juge x Cuisson	Variété x Juge x Cuisson
Odeur							
Odeurintglobale	0,0018	1,3x 10⁻²⁵	0,64	0,40	0,085	0,91	0,56
Arôme							
Arômeintglobal	0,079	5,1x 10⁻³⁰	0,019	0,95	8,6 x 10⁻³	0,95	0,99
Texture							
Fermeté	2,9 x 10⁻⁷	7,12 x 10⁻⁶	2,4 x 10⁻⁴	0,15	0,99	0,44	0,94
Resistcoupe	3,7 x 10⁻⁴	0,0002919	6,8 x 10⁻⁴	0,66	0,71	0,30	0,37
Masticabilité	7,9 x 10⁻³	5,8x 10⁻⁷	0,01312	0,35	0,71	0,37	0,88
Pâteux	0,000542	1,1x 10⁻⁵	1,2x 10⁻⁵	0,47	0,084	0,96	0,94
Fondant	0,00117	4,2x 10⁻¹⁹	0,19	0,09	0,23	0,39	0,92
Homogénéité	0,004302	1,1x 10⁻¹⁰	0,28	0,69	0,32	0,20	0,82

Les résultats de l'ANOVA présentés dans le tableau 36, mettent en évidence la forte influence de la variété et de la durée de cuisson sur les descripteurs d'arôme et de texture, à l'exception du fondant et de l'homogénéité. L'interaction variété x cuisson n'est significative pour aucun des descripteurs de l'étude, ce qui signifie qu'à T6 mois, les produits évoluent de la même façon au cours de la transformation. L'interaction variété x juge est significative sur le descripteur arômeintglobal. Elle met en évidence un désaccord entre les juges et n'est donc pas conservée pour l'ACP (figure 55) et le tableau de données moyennes (tableau 37).

Une chute significative de la fermeté pour la variété Royal Gala entre 25 et 30 minutes est observée (figure 54, lettres minuscules, figure 55). A l'inverse, ce descripteur sensoriel n'évolue pas pour les variétés Braeburn et Golden Delicious (tableau 30). Ces résultats conduisent à formuler l'hypothèse que cette évolution est non significative car la texture des fruits est altérée à son maximum dès 25 minutes de cuisson. L'effet variétal, bien qu'étant significatif, est plus faible qu'à T0. En effet, les résultats du test LSD de Fisher à 5% (figure 54, lettres majuscules), révèlent qu'à 25 minutes de cuisson, seule la Golden Delicious est séparée des autres variétés. Aux barèmes de transformation plus longs, il n'y a plus de différence entre ces 3 groupes. Ce

résultat pourrait confirmer l'hypothèse présentée précédemment. La texture des fruits étant fortement altérée par la transformation, les différences entre produits seraient plus faibles, le panel les discernerait alors plus difficilement.

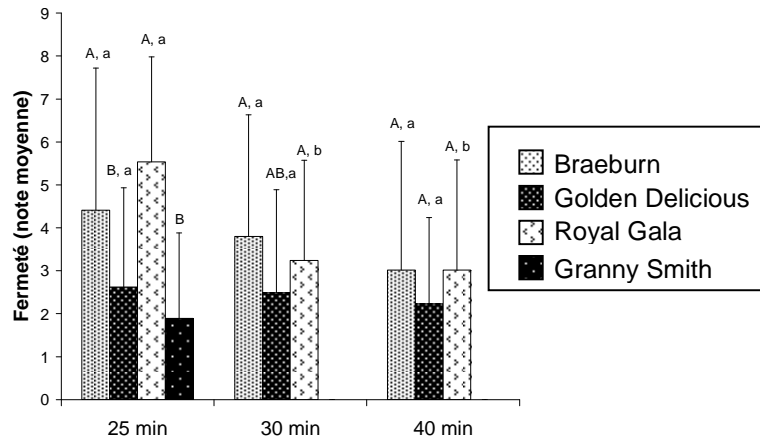


Figure 54 : évolution du descripteur sensoriel « fermeté » en fonction de la variété de pomme et de la durée de cuisson à 95°C. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les cuissons (lettres en minuscule) au seuil de 5%.

Une ACP normée est réalisée sur les notes moyennes des descripteurs sensoriels conservés pour cette étude (Figure 55).

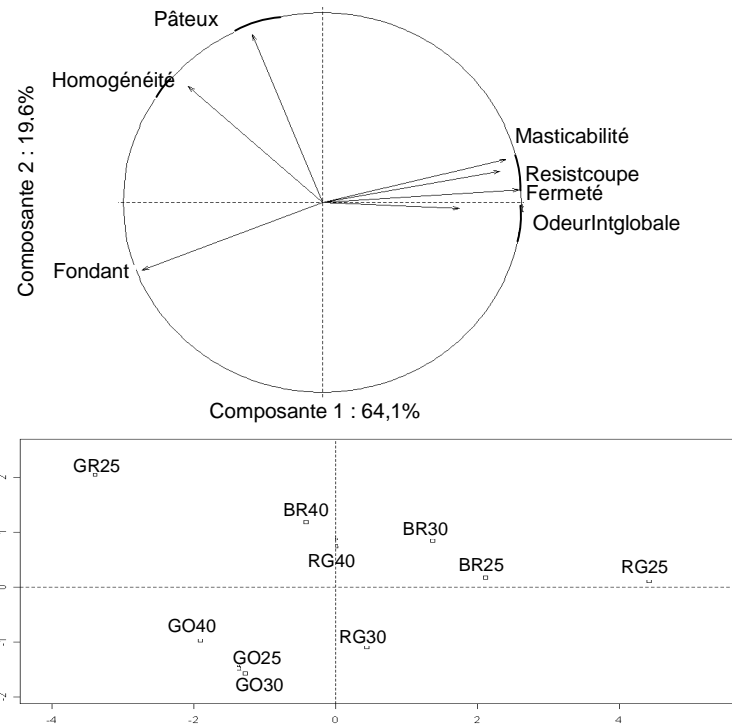


Figure 55 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données sensorielles de 4 variétés de pommes transformées 5^{ème} gamme soumises à 3 barèmes de cuisson temps/T°C : 25 min/95°C (20), 30 min/95°C (25), 40 min/95°C (40)) et cercle des corrélations associé (a). (GRA : Granny Smith, BR : Braeburn, GO : Golden, RG : Royal Gala).

Les 2 composantes principales de l'ACP décrivent 83,7% de la variance. Le premier axe restitue 64,15% de l'information totale. Il est corrélé avec les descripteurs sensoriels « intensité odorante globale », « résistance à la coupe », « masticabilité », « fermeté ». Il permet de séparer les variétés en différents groupes et confirme les résultats obtenus par ANOVA sur le descripteur sensoriel fermeté (figure 55, tableau 37). Il oppose la variété Royal Gala à la Granny Smith. L'effet de la cuisson est visible sur les pommes Braeburn et Royal Gala. Ces dernières sont caractérisées par une fermeté élevée à cuisson basse, qui chute fortement dès que les barèmes sont modifiés. La variété Golden Delicious se distingue par son côté fondant plus important que les autres produits (tableau 37). Le quatrième groupe est celui constitué par la variété Granny Smith dont la fermeté est la plus basse. Le deuxième axe de l'ACP est corrélé avec les descripteurs sensoriels « pâteux » et « homogénéité ». Il permet d'isoler la variété Granny Smith des autres groupes. Ces pommes possèdent d'ailleurs les notes les plus élevées sur ces deux descripteurs (tableau 37).

Tableau 37 : notes moyennes des descripteurs sensoriels utilisés pour la caractérisation des pommes 5^{ème} gamme après 6 mois de stockage. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les durées de cuisson au seuil de 5%.

Variété	Cuisson (min)	Descripteur sensoriel							
		Odeur			Arôme		Texture		
		Global	Fermeté	Resistcoupe	Masticabilité	Pâteux	Fondant	Homogénéité	
Braeburn	25	4,3 ^a	4,4 ^a	4,4 ^a	6,0 ^a	3,6 ^a	2,6 ^b	4,6 ^a	6,5 ^a
	30	4,0 ^a	4,1 ^a	3,8 ^a	4,8 ^{ab}	3,7 ^a	4,1 ^{ab}	4,0 ^a	6,1 ^a
	40	4,6 ^a	3,9 ^a	3,0 ^a	4,1 ^b	2,9 ^a	5,0 ^a	5,1 ^a	6,9 ^a
Golden Delicious	25	3,0 ^a	3,5 ^a	2,6 ^a	4,3 ^a	2,5 ^a	2,0 ^a	6,1 ^a	6,2 ^a
	30	3,9 ^a	2,9 ^a	2,5 ^a	3,3 ^a	2,7 ^a	2,5 ^a	6,1 ^a	5,9 ^a
	40	3,6 ^a	3,1 ^a	2,2 ^a	3,3 ^a	2,2 ^a	3,4 ^a	5,8 ^a	6,0 ^a
Granny Smith	25	2,3	3,1	1,9	3,4	2,7	6,0	5,8	7,8
Royal Gala	25	4,3 ^a	4,0 ^a	5,5 ^a	5,9 ^a	4,5 ^b	3,0 ^b	3,0 ^b	4,8 ^a
	30	3,9 ^a	3,2 ^a	3,2 ^b	4,0 ^b	3,2 ^b	2,7 ^b	5,0 ^a	5,3 ^a
	40	4,2 ^a	3,3 ^a	3,0 ^b	4,5 ^{ab}	2,8 ^a	4,9 ^a	4,6 ^{ab}	6,1 ^a

Malgré la forte hétérogénéité de texture observée sur les produits transformés après un stockage prolongé, les données sensorielles semblent confirmer les résultats obtenus sur la hiérarchie de fermeté des fruits transformés à la récolte. Les Royal Gala ont des propriétés texturales opposées à celle des Granny Smith. Les pommes Braeburn et Golden Delicious occupent une position

intermédiaire dans la classification. La Royal Gala stockée semble toutefois moins bien résister à des traitements thermiques de longue durée. Ces résultats confirment les observations générales de Kunzek *et al.* (1999) sur la texture des végétaux. Au cours du stockage, les substances pectiques de la lamelle moyenne sont solubilisées. Ceci a pour effet d'entraîner un ramollissement des fruits lié à une désolidarisation des cellules qui le composent. Par ailleurs, l'application d'un traitement physique (mécanique ou thermique) sur ce type de produit peut accentuer ces phénomènes en augmentant la part des pectines solubles, qui sont alors dégradées par β -élimination (Greve *et al.*, 1994a). La texture des fruits est alors détériorée de façon plus ou moins importante en fonction de la variété.

IV.1.2.3. Comparaison des profils sensoriels des pommes 5^{ème} gamme transformées à la récolte et après un stockage prolongé.

Afin d'évaluer si le panel différencie les produits transformés à la récolte de ceux transformés après un stockage prolongé, une ANOVA à plusieurs facteurs est réalisée selon le modèle suivant :

Descripteur = stockage + juge + produit + stockage x juge + stockage x produit + juge x produit.

Dans ce modèle, le produit combine à la fois la variété de pomme et la durée de cuisson. De plus, seuls les traitements thermiques de 25 et 40 minutes sont conservés à T0 et T6 mois de stockage. Par ailleurs, l'ANOVA n'est réalisée que sur les descripteurs de texture. Les résultats sont présentés dans le tableau 38.

Tableau 38 : valeurs des probabilités P associées au modèle d'ANOVA réalisé sur les données d'analyse sensorielles des pommes 5^{ème} gamme transformées à la récoltes ou après un stockage prolongé, pendant 25 et 40 minutes.

Descripteur	Résultats des ANOVA					
	Stockage	Juge	Produit	Stockage x Juge	Stockage x Produit	Juge x Produit
Texture						
Fermeté	0,19	$2,08 \times 10^{-7}$	$4,95 \times 10^{-25}$	0,01	$6,473 \times 10^{-10}$	0,68
Resistcoupe	0,17	$8,32 \times 10^{-8}$	$4,79 \times 10^{-16}$	0,09	$5,71 \times 10^{-8}$	0,46
Masticabilité	0,46	$3,95 \times 10^{-8}$	$6,49 \times 10^{-20}$	$2,06 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	0,64
Pâteux	0,52	$5,32 \times 10^{-18}$	$9,96 \times 10^{-20}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-4}$	0,043
Fondant	0,57	$1,86 \times 10^{-18}$	$4,78 \times 10^{-12}$	0,04	$1,72 \times 10^{-3}$	0,02
Homogénéité	0,49	$2,72 \times 10^{-9}$	1×10^{-11}	0,01	0,69	0,54

D'après les résultats de l'ANOVA, l'effet du stockage n'est significatif pour aucun des descripteurs de texture. Par ailleurs l'interaction significative stockage x juge indique un désaccord entre les membres du panel en fonction des dates de stockage. Les résultats montrent

que le panel ne différencie pas les produits transformés après un stockage prolongé, de ceux de la récolte.

Pour pouvoir réellement prendre en compte l'effet du stockage sur les produits, il aurait été nécessaire de présenter lors de la même séance d'analyse les pommes transformées à la récolte et celles transformées après un stockage prolongé. Pour des raisons logistiques, cela n'a pas été possible dans la mesure où la date limite de consommation des fruits 5^{ème} gamme est de 2 mois au maximum. La génération des descripteurs et l'entraînement des juges n'a donc pas pu être réalisée sur le véritable espace produit, constitué des pommes transformées à la récolte et après conservation. Ce cas n'est pas rencontré lors de l'évaluation de produits agro-alimentaires, élaborés avec une qualité constante. Dans ce contexte, il aurait été nécessaire de valider un entraînement saisonnier du panel exclusivement sur ces produits. Une telle méthodologie a déjà fourni des résultats concluants notamment dans le cadre de l'évaluation sensorielle de la maturité de baies de raisin (Le Moigne *et al.*, 2008).

IV.1.3. Conclusion

L'étude des propriétés mécaniques et sensorielles des pommes 5^{ème} gamme a permis d'identifier les variétés les plus aptes à la transformation industrielle après un stockage prolongé. La pomme Cripps Pink se distingue par sa bonne résistance aux traitements thermiques. Bien que ses propriétés mécaniques soient altérées de façon plus importante qu'à la récolte, elle est la seule analysable en double compression. Les autres variétés sont plus fortement détériorées par la conservation. Elles ne peuvent pas être analysées mécaniquement. Cependant, leur caractérisation sensorielle indique que la Royal Gala présente une fermeté élevée qui diminue fortement avec la durée des traitements thermiques. Comme à la récolte, la Granny Smith se distingue par son côté pâteux marqué, et une fermeté inférieure à celle des autres fruits. La Braeburn et la Golden Delicious occupent une position intermédiaire. Elles présentent toutes les deux une homogénéité en bouche importante. Les fruits 5^{ème} gamme à base de Golden Delicious sont cependant les plus fondants. **Le stockage affecte donc les propriétés mécaniques des fruits.** Cette altération est dépendante de la variété. Pour le procédé 5^{ème} gamme, la Cripps Pink et la Royal Gala semblent plus résistantes. Il sera donc intéressant de vérifier si les mêmes évolutions sont observées avec un autre procédé de transformation.

IV.2. Procédé spécialité fruitière à base de pommes

IV.2.1. Caractérisation des propriétés mécaniques des produits, influence du stockage de la variété de pomme et de la durée du traitement thermique.

Comme précédemment, les barèmes de cuisson appliqués aux spécialités fruitières sont les suivants : 45min/85°C, 60 min/85°C. Les seules variétés ayant bien résisté au procédé au moment de la récolte sont la Cripps Pink et la Royal Gala. La Granny Smith et l'Ariane n'ont donc pas été conservées par la suite. Après un stockage prolongé, la transformation a eu un impact fort sur la qualité des produits. Seules les spécialités fruitières à base de Cripps Pink traitées 45 minutes ont pu être analysées en compression - extrusion. Tous les autres produits étaient trop fluides pour être détectés par la sonde du texturomètre.

Les résultats présentés ne concernent donc que les analyses de teneur en cubes et d'écoulement Bostwick des variétés Royal Gala et Cripps Pink. Des ANOVA à 3 facteurs (effet stockage variété et durée de cuisson) sont réalisées sur l'ensemble des données (tableau 39).

Tableau 39 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les paramètres calculés à partir des mesures de teneur en cube et d'écoulement des variétés Cripps Pink, Royal Gala.

Variable mesurée	Effet Stockage		Effet variété		Effet barème de cuisson		Stockage x variété		Stockage x cuisson		Variété x cuisson	
	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P
TENEUR EN CUBES(%)	30,5	<0,05	62,3	<0,05	33,8	<0,05	145,3	<0,05	6,1	<0,05	15,9	<0,05
ÉCOULEMENT BOSTWICK 30SEC	228,8	<0,05	3407,6	<0,05	244,1	<0,05	1113,9	<0,05	19,1	<0,05	23,8	<0,05

Selon le tableau 39, tous les effets sont significatifs. L'analyse des données et leur comparaison par le test LSD de Fisher à 5% met en évidence l'impact du stockage et de la variété à cuisson moyenne (figure 56). Ainsi, pour les pommes transformées après une conservation longue, la teneur en cubes des spécialités fruitières à base de Cripps Pink est significativement supérieure à celle des Royal Gala (figure 56, lettres majuscules). Parallèlement, l'écoulement des produits à base de Royal Gala est significativement supérieur à celui des Cripps Pink. Si l'on étudie l'évolution de ces deux paramètres variété par variété, la teneur en cubes de la Royal Gala chute significativement après un stockage prolongé et son écoulement augmente. De plus, la teneur en cubes de la Cripps Pink, à 6 mois de stockage est significativement supérieure à celle de la récolte. L'inverse est observé pour les données d'écoulement. Ces résultats surprenants peuvent être associés à un effet d'échantillonnage, car même si la teneur en cubes de la Cripps Pink à 6 mois est supérieure, elle reste proche des données obtenues à la récolte.

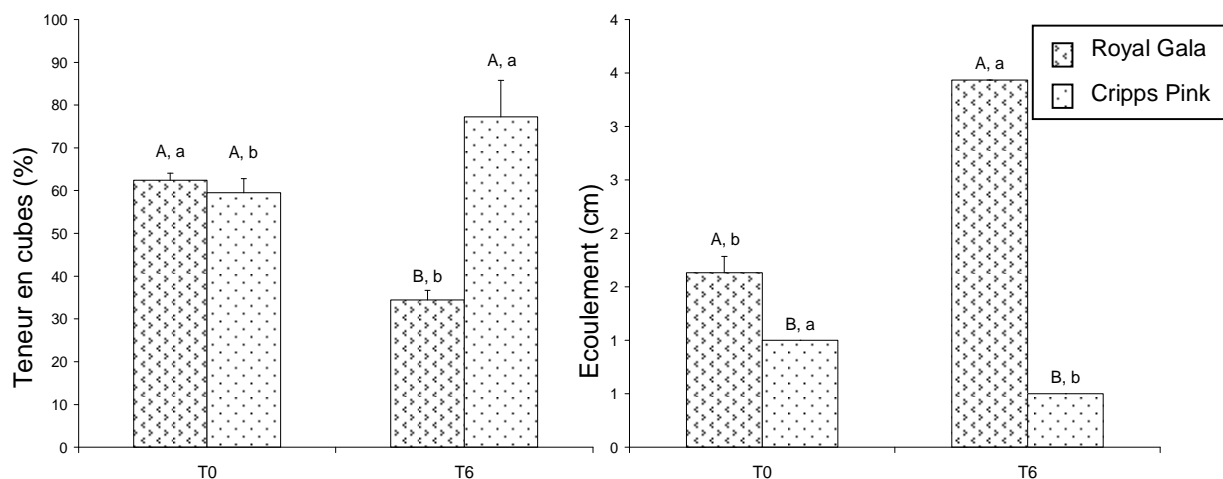


Figure 56 : évolution du taux de cubes et de l'écoulement des spécialités fruitières à base de pomme, cuites 45 minutes à 85°C, en fonction de la variété, et de la durée de stockage avant transformation. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les durées de stockage (lettres en minuscule) au seuil de 5%. n = 3 par échantillon.

L'analyse des données de compression - extrusion à cuisson moyenne entre T0 et T6 mois (figure 57), met en exergue une diminution des variables après un stockage prolongé. Une réduction significative du F_{max} de l'ordre de 47% (figure 57, lettres minuscules) est observée pour la variété Cripps Pink. Les échantillons de Royal Gala sont non analysables car trop fluides et s'écoulent entre les grilles de la cellule d'extrusion avant même le démarrage de l'analyse.

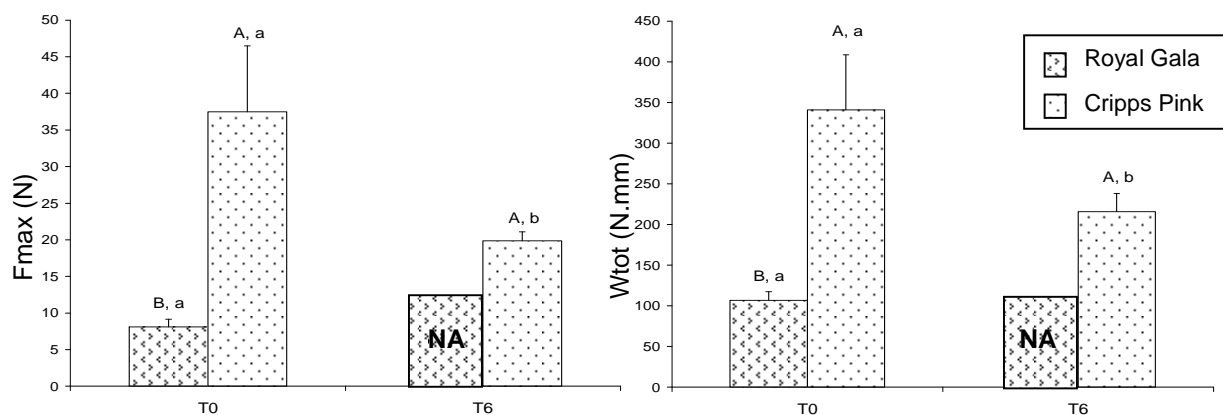


Figure 57 : évolution des paramètres de compression par extrusion des spécialités fruitières à base de pomme cuites 45 minutes à 85°C, en fonction de la variété, et de la durée de stockage avant transformation. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres en majuscules) et les durées de stockage (lettres en minuscule) au seuil de 5% (N.A. : Non Analysable), n = 3 par échantillon.

Les données de teneur en cubes, d'écoulement et de compression par extrusion, analysées par variété, en fonction de la durée de cuisson et du stockage (figure 58), permettent d'étudier de manière plus approfondie l'interaction significative stockage x cuisson présentée dans le tableau 39.

Pour la Cripps Pink (figure 58), les valeurs de teneur en cubes indiquent une évolution des produits dépendante de la durée de cuisson et du stockage. La sensibilité à la transformation est accrue après une conservation longue des pommes. En effet, une diminution de 30% de cette teneur est observée, alors qu'elle n'est que de 16% si les fruits sont transformés à la récolte

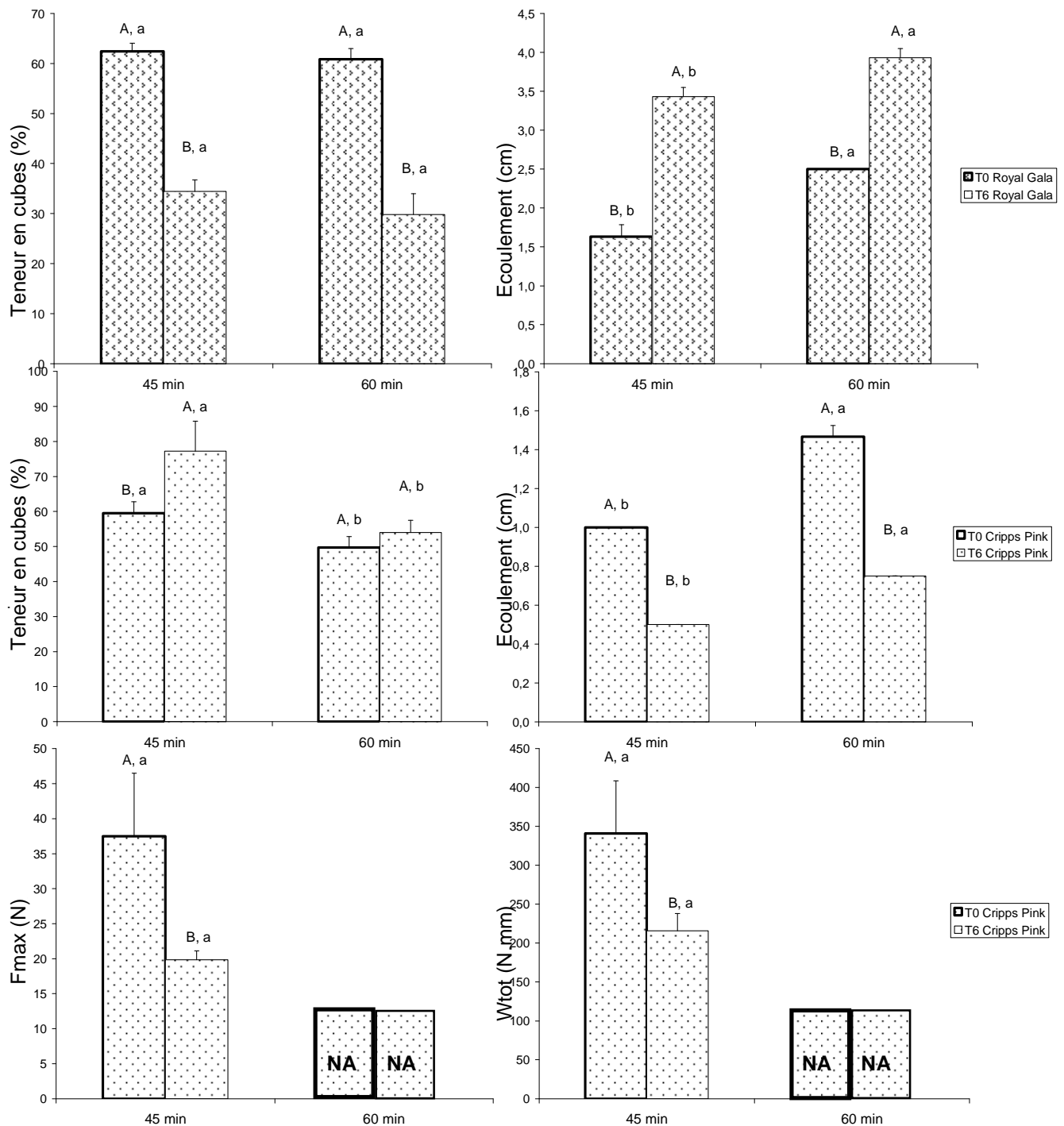


Figure 58 : évolution des paramètres rhéologiques de la spécialité fruitières à base de pomme Cripps Pink en fonction du stockage et de la durée de cuisson à 85°C Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les durée de stockage (lettres en majuscules) et les durées de cuisson (lettres en minuscule) au seuil de 5% (N.A. Non Analysable), n = 3 par échantillon.

L'analyse des données de compression par extrusion F_{\max} et W_{tot} (figure 58) confirme l'observation précédente car pour un traitement thermique de 45 minutes à 85°C, les spécialités fruitières sont plus fermes à la récolte. Par ailleurs, la variété Cripps Pink semble mal résister à une transformation prolongée (60 minutes) quel que soit l'état de maturité des fruits, car aucun de ces échantillons n'est analysable.

La variété Royal Gala se distingue par une faible évolution de sa teneur en cubes aux différents traitements thermiques appliqués, et ce indépendamment de la durée de stockage avant transformation. L'effet de la conservation reste toutefois visible car une différence d'environ 50% de cette teneur est observée sur les spécialités fruitières à base de pommes stockées. Ces derniers résultats sont appuyés par les données d'écoulement. Les produits stockés sont moins consistants et s'écoulent de façon beaucoup plus importante. L'impact de la durée de transformation est aussi visible sur tous les échantillons. L'augmentation de la durée des traitements provoque une diminution significative de la consistance des produits (figure 58). Cette diminution reste cependant moins importante pour les échantillons stockés.

L'ensemble de ces résultats met en évidence le fort impact du stockage sur la qualité des produits. Comme pour les fruits 5^{ème} gamme, lorsque les pommes sont stockées avant la transformation, une solubilisation des pectines des cellules du tissu parenchymateux a lieu (Knee 1973; Billy *et al.*, 2008). Ceci entraîne une diminution de la fermeté qui peut être associée à la perte de l'adhésion intercellulaire (Harker et Hallet 1992 ; De Smedt *et al.*, 1998). L'application des différentes étapes du procédé (cubage, température et agitation) est susceptible d'accroître ces phénomènes. Le cubage provoque une augmentation de la surface de contact des tissus avec le milieu extérieur, l'application d'un traitement thermique entraîne une augmentation de la solubilisation des pectines (Stolle-Smits *et al.*, 2002 ; Renard, 2005b), qui cumulée avec l'agitation, dégrade la texture du produit de façon irréversible. Les spécialités fruitières préparées à base de pommes stockées sont donc caractérisées par une faible consistance, une teneur en cubes inférieure, et une fermeté basse.

IV.2.2. Conclusion

Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques des spécialités fruitières à base de pommes Cripps Pink, Royal Gala, au cours de différents traitements thermiques et après un stockage prolongé, met en évidence de fortes différences entre les variétés dans leur aptitude à la transformation.

Les produits à base de Royal Gala ne sont pas assez consistants pour être analysés en compression par extrusion, et présentent des teneurs en cubes largement inférieures à celles de la récolte. Inversement, les produits à base de Cripps Pink sont plus résistants aux traitements thermiques moyens. Ils sont toutefois moins fermes qu'à la récolte. Un bilan sur la caractérisation de l'ensemble des produits permettra de résumer les résultats obtenus sur fruits stockés.

IV.3. Bilan sur les propriétés mécaniques des pommes transformées après un stockage prolongé.

L'évaluation de l'effet du stockage avant la transformation des fruits, sur leurs propriétés texturales, a permis d'identifier les cultivars les plus résistants.

Pour le procédé 5^{ème} gamme, les mesures instrumentales des propriétés mécaniques des fruits par double compression, n'a pu être réalisée que sur les pommes Cripps Pink. Le stockage a eu un effet néfaste sur autres variétés. L'altération trop importante des fruits transformés après un stockage prolongé, les a rendu inaptes à l'analyse par double compression. Toutefois, l'utilisation du panel expert, a permis de caractériser les propriétés texturales des produits et confirmer une partie des résultats obtenus à la récolte. La variété Royal Gala s'oppose à la Granny Smith du point de vue de sa fermeté. Les pommes Royal Gala sont plus sensibles à la cuisson après un stockage prolongé. Comme pour les Braeburn, elles sont caractérisées par une fermeté élevée à cuisson basse, qui chute fortement dès que les barèmes sont modifiés.

Les variétés se distinguant par leur résistance aux traitements thermiques après un stockage prolongé sont donc **la Royal Gala et la Cripps Pink**.

Pour le procédé de fabrication des spécialités fruitières à base de pomme, les mesures de compression par extrusion, de teneur en cubes et d'écoulement ont permis de caractériser le comportement des pommes Royal Gala et Cripps Pink après un stockage prolongé. Les Royal Gala ne résistent pas bien aux traitements thermiques après 6 mois de stockage. Cela se traduit par, une diminution de la teneur en cubes dans le produit de l'ordre de 50% et une impossibilité à réaliser les mesures de compression par extrusion. La Cripps Pink semble la plus adaptée car elle a une teneur en cubes plus élevée que la Royal Gala et ses propriétés mécaniques sont analysables après stockage. Toutefois cette variété ne résiste pas bien à une cuisson de 60 minutes à 85°C. Ses propriétés texturales sont fortement altérées.

IV. Conclusion

Le suivi de l'évolution des propriétés texturales à l'état frais, au cours du stockage et de la transformation industrielle des pommes Braeburn, Golden Delicious, Ariane, Granny Smith,

Cripps Pink, Royal Gala, a permis d'identifier les variétés les plus adaptées à chaque type de procédé, et d'appréhender leur comportement face à différents barèmes de cuisson temps /température.

Les variations de texture au cours du stockage sont dépendantes du génotype de la pomme. Ainsi, les variétés dont les propriétés mécaniques, à l'état frais, évoluent le plus au cours de la conservation en post-récolte, sont la Braeburn, la Golden Delicious et la Granny Smith. Ce changement est nettement moins marqué pour les Cripps Pink et Royal Gala.

A la récolte, la transformation industrielle a mis en exergue l'effet de la variété sur la résistance des fruits à la cuisson. Ainsi, les pommes les plus résistantes au procédé 5^{ème} gamme sont la Cripps Pink et la Royal Gala. La moins adaptée à ce procédé est la Granny Smith. Les mêmes résultats ont été observés sur les spécialités fruitières. La durée de cuisson a aussi un effet significatif sur certaines variétés telles que la Braeburn qui résiste mal à une cuisson de 40 minutes à 95°C.

Après un stockage prolongé des fruits, l'effet variétal reste toujours important. La transformation industrielle a un effet néfaste sur leurs propriétés mécaniques. Concernant les pommes 5^{ème} gamme, seule la variété Cripps Pink est suffisamment résistante pour être analysée au texturomètre. Les pommes Royal Gala, Braeburn, Golden Delicious et Granny Smith sont trop déstructurées par les traitements thermiques. Elles ne sont analysables que sensoriellement. L'effet de la durée cuisson est moins visible qu'à la récolte car les propriétés mécaniques des pommes sont déjà très fortement altérées après une cuisson courte. Le procédé de transformation des spécialités fruitières a lui aussi un impact important sur la résistance des fruits. Après un stockage prolongé, seule la variété Cripps Pink est analysable en compression par extrusion. L'effet de la durée de cuisson est très important, puisque les produits ayant été soumis à un traitement de 60 minutes à 85°C ne sont plus analysables.

Cripps Pink et Royal Gala sont les variétés de pommes donnant les meilleurs résultats aussi bien lors d'une transformation à la récolte qu'après un stockage prolongé. D'après l'étude bibliographique présentée dans la première partie de ce document, l'évolution des polysaccharides pariétaux aurait une influence importante dans les modifications des propriétés texturales des pommes. Les pectines ont notamment un rôle dans la cohésion des tissus et la structure des parois. Il sera donc intéressant d'étudier leur évolution au cours du stockage et de la cuisson, sur des variétés de pommes dont les propriétés mécaniques sont opposées après un traitement thermique.

Partie 3 : Identification et suivi de marqueurs en lien avec l'évolution des propriétés mécaniques des fruits frais et transformés

Cette quatrième partie est consacrée à l'étude des polysaccharides pariétaux de certaines des pommes fraîches et transformées présentées dans la partie 2. Elle s'organise autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre présente un tableau récapitulatif de l'ensemble des dosages réalisés pour la caractérisation des polysaccharides pariétaux.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la teneur et de la composition en polysaccharides des pommes fraîches à la récolte et après un stockage prolongé. Il a pour objectif d'évaluer si le stockage a un effet significatif sur un de ces marqueurs et si cet effet est plus ou moins important selon la variété de pomme.

Le troisième chapitre porte sur l'impact de la transformation industrielle sur la teneur et la composition des polysaccharides pariétaux des fruits à la récolte. L'évolution de ces marqueurs biochimiques et leurs propriétés est analysée selon les mêmes méthodes que celles présentées dans le chapitre 1. L'impact de la durée de cuisson est aussi analysé.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la transformation de fruits stockés. Comme pour le chapitre 2 l'évolution de la teneur et de la composition des polysaccharides pariétaux est observée. La dernière partie présente alors un bilan sur l'évolution de ces marqueurs biochimiques des fruits transformés à la récolte ou après un stockage prolongé.

I. Rappel sur l'ensemble des mesures réalisées

Le tableau 40 présente un bilan de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation des polysaccharides pariétaux.

Tableau 40 : récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation des polysaccharides pariétaux des pommes fraîches et 5^{ème} gamme.

Stockage	Variété	Cuisson	Type d'échantillon	Type d'analyse
T0	Braeburn Golden Delicious Granny Smith Cripps Pink Royal Gala	Sans 20 min 25 min 40 min	Lyophilisat broyé au mixeur dans de l'azote liquide	Extraction du MIA : 2 extractions x 3 poudres par variété/cuisson
	Granny Smith Cripps Pink Royal Gala	Sans 25 min 40 min	MIA Extrait Oxalate Extrait NaOH Jus de cuisson	Extraction de la fraction soluble à l' Oxalate , et au NaOH : 1 extraction x 3 poudres par variété/cuisson Oses neutres, acide aucun : 1 mesure x 3 extraits par variété/ cuisson. Degré de méthylation : 1 mesure x 3 extraits (MIA et Oxalate) par variété/cuisson.
T6	Braeburn Royal Gala		Lyophilisat broyé au mixeur dans de l'azote liquide	Extraction du MIA : 2 extractions x 3 poudres par variété/cuisson
	Royal Gala	Sans 25 min 40 min	MIA Extrait Oxalate Extrait NaOH Jus de cuisson	Extraction de la fraction soluble à l' Oxalate , et au NaOH : 1 extraction x 3 poudres par cuisson Oses neutres, acide aucun : 1 mesure x 3 extraits par variété/ cuisson. Degré de méthylation : 1 mesure x 3 extraits (MIA et Oxalate) par variété/cuisson.

II. Caractérisation des pommes fraîches : effet variétal et stockage

II.1. Introduction

L'étude instrumentale réalisée sur pommes fraîches a mis en évidence l'impact du stockage et de la variété sur leurs propriétés mécaniques. L'étude bibliographique a par ailleurs mis en avant l'importance des pectines et de certaines enzymes (pectinéméthylestérases, polygalacturonases) dans le ramollissement des fruits au cours du stockage. Le deuxième chapitre de cette partie consiste à suivre l'impact du facteur variétal et du stockage sur la teneur en polysaccharides pariétaux ainsi que leurs extraits solubles, sur une partie des pommes de l'étude. Les variétés sélectionnées sont la Golden Delicious, la Braeburn, la Granny Smith, la Cripps Pink, et la Royal Gala. Les fruits analysés sont ceux ayant été utilisés auparavant pour les mesures de pénétration. Dans le troisième chapitre, l'évolution de la composition de ces extraits est étudiée.

II.2. Etude sur les teneurs en MIA, son résidu, et les fractions solubles à l'oxalate et au NaOH.

II.2.1. Effet variétal

Des ANOVA à 1 facteur sont réalisées pour mettre en évidence l'effet de la variété sur la teneur en MIA des pommes Royal Gala, Golden Delicious, Braeburn, Granny Smith et Cripps Pink (tableau 41). Pour les fractions solubles et le résidu du MIA, l'effet variétal ne concerne que la Granny Smith, la Cripps Pink et la Royal Gala (tableau 40).

Tableau 41 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 1 facteur sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles.

Variable mesurée	Effet variété	
	F	P
MIA	19,76	<0,05
Fractions solubles		
Oxalate	8,04	0,04
NaOH	65,32	<0,05
Résidu du MIA	15,37	<0,05

Les résultats obtenus montrent que l'effet variétal est visible et hautement significatif, aussi bien pour le MIA et son résidu, que pour les fractions solubles (tableau 41). Par ailleurs, les teneurs moyennes en MIA pour chaque variété sont en accord avec les données trouvées dans la littérature sur pomme fraîche pelée (Massiot *et al.*, 1994 ; Massiot et Renard, 1997; Renard 2005a). Les variétés les plus riches en polysaccharides pariétaux sont la Granny Smith, la Braeburn et la Cripps Pink (tableau 42). Le pourcentage des fractions oxalate des variétés Granny

Smith et Cripps Pink est lui aussi dans le même ordre de grandeur que les données de Le Bourvellec *et al.* (2009) sur les variétés de pomme à cidre Avrolles et Marie Ménéard. Celui de la Royal Gala est nettement supérieur et se rapproche de ceux obtenus par Stevens et Selvendran (1984) sur la variété Cox Orange Pippin. Les faibles valeurs de rendements des variétés Granny Smith et Cripps Pink peuvent s'expliquer par le fait que l'extraction à l'oxalate a été réalisée à 40°C alors que pour d'autres auteurs (Stevens et Selvendran, 1984), elle a été réalisée à température élevée (80°C). Par ailleurs, on sait que l'oxalate d'ammonium, tout comme le CDTA sont des agents chélateurs du calcium. En les utilisant, les pectines extraites doivent normalement être basement méthylées et donc être préférentiellement liées entre elles par des liaisons de type boîte à œufs (figure 11). Si l'on prend cette hypothèse en considération, la variété Royal Gala serait donc constituée d'une proportion plus importante de ce type de pectines, par rapport aux pommes Cripps Pink et Granny Smith.

Les rendements d'extraction en milieu alcalin (tableau 42) sont proches de ceux obtenus par d'autres auteurs (Stevens et Selvendran, 1984 ; Renard *et al.*, 1995 ; Le Bourvellec *et al.*, 2009), pour les variétés Cripps Pink et Granny Smith. Les résultats obtenus avec la Royal Gala sont nettement inférieurs. L'extraction en milieu alcalin est utilisée pour extraire majoritairement les hémicelluloses, qui sont fortement associées à la cellulose par des liaisons hydrogène (Stevens et Selvendran 1984 ; Renard *et al.*, 1991, 1995). En prenant en compte ces affirmations, les hémicelluloses de la variété Royal Gala serait donc moins extractibles, que celles de Cripps Pink et Granny Smith.

Tableau 42 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate et NaOH, ainsi que du résidu du MIA pour les pommes fraîches à la récolte Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés au seuil de 5%. Pour le MIA : n=6 par variété, pour les autres fractions, n= 3 par variété.

Variété	MIA	Fraction Oxalate (%)	Fraction NaOH (%)	Résidu
Braeburn	2,05 ± (0,11) ^b	-	-	-
Golden Delicious	1,65 ± (0,07) ^c	-	-	-
Granny Smith	2,37 ± (0,33) ^a	1,50 ± (0,38) ^b	19,12 ± (0,99) ^a	64,19 ± (1,29) ^a
Cripps Pink	1,96 ± (0,04) ^b	0,76 ± (1,32) ^b	19,90 ± (1,88) ^a	65 ± (0,69) ^a
Royal Gala	1,59 ± (0,02) ^c	11,26 ± (4,41) ^a	5,11 ± (2,15) ^b	58,89 ± (1,29) ^b

II.2.2. Effet du stockage

Pour évaluer l'effet du stockage, des ANOVA à 1 facteur sont réalisées sur les données obtenues par analyse :

- du MIA des pommes Braeburn et Royal Gala,
- des fractions solubles et de résidu du MIA des pommes Royal Gala uniquement (tableau 43).

Tableau 43 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 1 facteur sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles.

Variable mesurée	Effet stockage		Interaction stockage x variété	
	F	P	F	P
MIA	206,78	<0,05	51,76	<0,05
Fractions solubles				
Oxalate	0,01	NS	-	-
NaOH	18,37	<0,05	-	-
Résidu du MIA	0	NS	-	-

Les résultats des ANOVA réalisées pour évaluer l'impact du stockage (tableau 43) sur les polysaccharides pariétaux des variétés Royal Gala et Braeburn sont significatifs au seuil de 5%. Cette diminution est plus importante pour la Braeburn (-27%) que pour la Royal Gala (-12%) (tableau 44). Ces résultats s'opposent à ceux de Fisher et Amado, (1994) sur la variété Golden Delicious, de Lo Scalzo *et al.* (2005) sur la variété Annurca et de Billy *et al.* (2008) sur la variété Fuji. En effet, ces auteurs n'observent pas de modifications significatives sur les rendements d'extraction du MIA. Toutefois, les résultats de Massiot *et al.* (1996) sur la variété Judeline, et de Siddiqui *et al.* (1996) sur la variété Golden Delicious, montrent une chute significative de ce paramètre au cours d'un stockage prolongé d'environ 6 mois sous atmosphère normale.

L'évolution des rendements d'extraction de la fraction oxalate de la variété Royal Gala au cours du stockage est non significative (tableau 43). Ce résultat est en accord avec ceux de Fischer *et al.* (1994) et Siddiqui *et al.* (1996) sur les variétés Golden Delicious et Glonapfel. Toutefois, les auteurs n'utilisent pas les mêmes agents chélatants du calcium (EDTA et CDTA). Par ailleurs, sur la variété Annurca, Lo Scalzo *et al.* (2005) observent une chute significative de la fraction extraite à l'oxalate de potassium. Ce résultat non significatif s'explique certainement par la variabilité élevée (coefficients de variation > 35%) inhérente au protocole d'extraction, et d'échantillonnage prenant en compte l'effet de la matière première (tableau 40 et figure 29).

Tableau 44 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate et NaOH, ainsi que du résidu du MIA pour les pommes fraîches à la récolte et après un stockage prolongé. Les lettres différentes signifient que le test LSD montre une différence significative entre les variétés (lettres minuscules) ou le stockage (lettres majuscules) au seuil de 5%. Pour le MIA : n=6 par variété, pour les autres fractions, n= 3 par variété.

Stockage	Variété	MIA	Fraction Oxalate (%)	Fraction NaOH (%)	Résidu (%)
T0	Braeburn	2,05 ± (0,11) ^{aA}	-	-	-
	Royal Gala	1,59 ± (0,02) ^{bA}	11,26 ± (4,41) ^A	5,11 ± (2,15) ^B	58,89 ± (1,29) ^A
T6	Braeburn	1,48 ± (0,04) ^{bb}	-	-	-
	Royal Gala	1,40 ± (0,02) ^{bb}	11,59 ± (4,22) ^A	13,64 ± (2,70) ^A	59,08 ± (0,93) ^A

Les résultats concernant la fraction hémicellulosique (NaOH) s'opposent aux observations de Siddiqui, *et al.* (1996) sur pomme Glonapfel, mais sont en accord avec celles de Percy *et al.*

(1997) sur la variété Braeburn. Ces auteurs montrent qu'après un stockage prolongé, le rendement d'extraction de cette fraction augmente, mais que la masse moléculaire des hémicelluloses n'évolue pas. Une diminution de la taille de cette macromolécule supposerait la présence de phénomènes d'hydrolyse enzymatique. Ce n'est pas le cas ici. L'addition des deux fractions de pectines solubles (oxalate et NaOH), met en exergue une augmentation des rendements sur les fruits stockés. De manière générale, au cours du stockage, une dégradation des pectines de la lamelle moyenne est observée (Knee 1973 ; Ben-Arie et Kislev 1979 ; Billyet *al.*, 2008), elle s'accompagne d'une augmentation des pectines solubles (Ben et Gaweda 1985 ; Massiot *et al.*, 1996) dont la masse moléculaire n'est pas modifiée (Bartley et Knee 1982 ; Percy *et al.*, 1997). Des modifications sont observées dans la composition de ces fractions, avec notamment des variations de la teneur en oses neutres totaux (Fischer *et al.*, 1994 ; Billy *et al.*, 2008) et en acides galacturoniques (Nara *et al.*, 2001). L'étude de la composition des différentes fractions pectiques permettra de confirmer ou non ces résultats.

II.3. Etude de la composition du MIA, et des fractions solubles à l'oxalate et au NaOH, à la récolte et au cours du stockage.

II.3.1. Impact de la variété et du stockage sur la composition du MIA

II.3.1.1. Effet variétal

Le suivi de la composition du MIA est susceptible de fournir des informations sur l'évolution des composés pectiques en fonction de la variété. Des ANOVA à 1 facteur sont effectuées pour tester l'influence de la variété sur la composition osidique du MIA des pommes **Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala** (tableau 45).

Tableau 45 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique du MIA.

Composition osidique du MIA (mg/g)	Effet variété		Effet stockage	
	F	P	F	P
Rha	83,61	<0,05	1,32	NS
Fuc	163,5	<0,05	0,55	NS
Ara	160,5	<0,05	15,65	<0,05
Xyl	1,59	NS	0,55	NS
Man	52,93	<0,05	0,1	NS
Gal	243,52	<0,05	0,72	NS
Glc	23,5	<0,05	0,18	NS
Gal A	3,65	NS	6,77	NS
Somme Oses	265,05	<0,05	0,32	NS
Méthanol	2	NS	7	NS
DM	0,48	NS	0,26	NS

L'effet variétal est significatif pour la totalité des composés dosés, à l'exception de l'arabinose, du xylose, de l'acide galacturonique, et du méthanol.

Le tableau 46, présente la composition moyenne du MIA des variétés Cripps Pink, Granny Smith et Royal Gala à la récolte.

Tableau 46 : composition moyenne du MIA en fonction de la variété et du stockage. Les lettres différentes indiquent un effet variétal significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 3 par variété.

Stockage	Variété	Composition osidique (mg/g MIA)									Méthanol (mg/g)	DM (%)
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Granny Smith	9 ^a	7 ^a	92 ^a	37 ^a	100 ^a	18 ^a	304 ^a	310 ^a	876 ^a	32 ^a	65 ^a
	Cripps Pink	2 ^b	3 ^b	66 ^b	35 ^a	33 ^b	10 ^b	202 ^b	271 ^b	622 ^c	29 ^a	59 ^a
	Royal Gala	8 ^a	7 ^a	62 ^c	34 ^a	34 ^b	8 ^b	287 ^a	299 ^{ab}	740 ^b	35 ^a	68 ^a

La composition osidique de la chair des fruits est proche de celle trouvée par De Vries *et al.* (1981) ; Fisher et Amado 1994 ; Massiot *et al.* (1994) ; Renard *et al.* (2001) ; Renard (2005a). L'acide galacturonique et le glucose sont majoritaires, ils représentent 25 à 30% du résidu. Le glucose est essentiellement cellulosique, car l'amidon initialement présent à été métabolisé (Knee, 1973; Fisher et Amado 1994). Selon la variété, les teneurs en fucose et rhamnose restent très basses (<2%). Les teneurs en arabinose, xylose, mannose et galactose varient de 4 à 11%. Le degré de méthylation moyen de 65% est légèrement inférieur à celui trouvé dans la littérature, qui varie généralement de 72 à 95% (Fisher et Amado 1994; Renard, 2005a).

II.3.1.2. Effet du stockage

Des ANOVA à 1 facteur sont effectuées pour tester l'influence d'une conservation prolongée sous atmosphère contrôlée, sur la composition osidique du MIA des pommes **Royal Gala** (tableaux 47 et 48).

Au cours du stockage, la composition du MIA de la Royal Gala évolue peu. Seule une diminution de la teneur en arabinose est observée, les changements concernant les autres oses sont non significatifs (tableau 48).

Tableau 47 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique du MIA

Composition osidique du MIA (mg/g)	Effet stockage	
	F	P
Rha	1,32	NS
Fuc	0,55	NS
Ara	15,65	<0,05
Xyl	0,55	NS
Man	0,1	NS
Gal	0,72	NS
Glc	0,18	NS
Gal A	6,77	NS
Somme Oses	0,32	NS
Méthanol	7	NS
DM	0,26	NS

Ce phénomène concorde avec les résultats de Fisher et Amado (1994) ; Yoshioka *et al.* (1994) ainsi que Pena et Carpita (2004). Cependant une chute importante de la teneur en galactose peut être mise en évidence (Redgwell *et al.*, 1997). Le degré de méthylation reste lui aussi stable (tableau 48), ce qui concorde avec la littérature (De Vries *et al.*, 1981; Klein *et al.*, 1995).

Tableau 48 : composition moyenne du MIA de la variété Royal Gala en fonction du stockage. Les lettres majuscules différentes indiquent un effet du stockage significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 6.

Stockage	Variété	Composition osidique (mg/g MIA)									Méthanol (mg/g)	DM (%)
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Royal Gala	8 ^A	7 ^A	62 ^A	34 ^A	34 ^A	8 ^A	287 ^A	299 ^A	740 ^A	35 ^A	68 ^A
T6	Royal Gala	6 ^A	9 ^A	37 ^B	40 ^A	37 ^A	11 ^A	320 ^A	336 ^A	796 ^A	34 ^A	60 ^A

Généralement, la perte de fermeté est associée à une chute des teneurs en galactose et arabinose accompagnée d'une augmentation de la fraction de pectines solubles, avec de faibles dépolymérisations (Yoshioka *et al.*, 1992). Il a été montré que l'activité d'enzymes telles que les β -galactosidases, pourraient faciliter la solubilisation de pectines ainsi que le retrait des résidus arabinose et galactose des chaînes latérales arabinogalactanes des pectines lors du ramollissement des pommes (Jonhston *et al.*, 2002).

L'analyse du MIA a permis de mettre en évidence l'effet variétal et l'impact du stockage sur sa composition. Ce résidu est principalement constitué de polysaccharides pectiques (représentés par la forte teneur en acides uroniques), et de glucanes (xyloglucanes pour l'hémicellulose et glucose pour la cellulose). La variété Granny Smith est la plus riche en oses neutres. Au cours du stockage, seule une dégradation de l'arabinose, composé constitutif des pectines, est visible. L'analyse des fractions solubles permettra d'évaluer si l'effet de la variété et du stockage sont visibles sur leur composition.

II.3.2. Impact de la variété et du stockage sur la composition des fractions solubles

II.3.2.1 Fraction oxalate

II.3.2.1.1. Effet variétal

Comme pour l'étude du MIA, des ANOVA à 1 facteur sont effectuées. L'effet variétal est testé sur les variétés **Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala**. Le tableau 49 présente les résultats de ces analyses.

Tableau 49 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique de la fraction oxalate.

Composition osidique de la fraction Oxalate (mg/g)	Effet variété		Effet stockage	
	F	P	F	P
Rha	13,6	NS	0	NS
Fuc	0,2	NS	0,16	NS
Ara	5,38	NS	30,25	<0,05
Xyl	8	NS	30,25	<0,05
Man	52,93	<0,05	0,36	NS
Gal	25,8	<0,05	8,7	<0,05
Glc	0,71	NS	64	<0,05
Gal A	23,27	<0,05	4,11	NS
Somme Oses	106,1	<0,05	3,03	NS
Méthanol				
DM				

L'effet variétal n'est significatif pour aucun des oses, à l'exception du mannose, du galactose et de l'acide galacturonique (tableau 49). Le tableau 50 présente la composition moyenne de la fraction oxalate

Tableau 50 : composition moyenne de la fraction oxalate en fonction de la variété et du stockage. Les lettres différentes indiquent respectivement un effet variétal significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 3 par variété.

Stockage	Variété	Composition osidique (mg/g Oxalate)									Méthanol (mg/g)	DM (%)
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Granny Smith	2 ^a	3 ^b	78 ^a	3 ^a	55 ^a	0 ^c	12 ^a	393 ^b	545 ^b	-	-
	Cripps Pink	0 ^b	14 ^a	38 ^a	3 ^a	10 ^b	1 ^b	1 ^a	406 ^b	473 ^c	-	-
	Royal Gala	3 ^a	1 ^b	21 ^a	5 ^a	23 ^b	0 ^a	7 ^a	612 ^a	632 ^a	-	-

Les pectines extraites par des agents chélatants correspondent généralement aux pectines de la lamelle moyenne des cellules végétales (Fisher et Amado, 1994). Le faible rapport Rha/AcGal indique qu'elles sont constituées majoritairement de zones homogalacturoniques car le rhamnose permet aux chaînes latérales de s'attacher à cette chaîne principale. Quelques régions rhamnogalacturoniques et chaînes d'oses neutres sont présentes (Stevens et Selvendran 1984; Massiot *et al.*, 1994; Le Bourvellec *et al.*, 2009). L'acide galacturonique est majoritaire dans ces extraits. La variété Royal Gala en contient le plus. La composition des extraits sur zone parenchymateuse de pomme pelée est proche de celle obtenue par Stevens et Selvendran (1984) ainsi que Massiot *et al.* (1994).

II.3.2.1.2. Effet du stockage

Comme précédemment, pour étudier l'influence du stockage sur la composition osidique du MIA, des ANOVA à 1 facteur sont effectuées. Ces résultats ne concernent que la variété **Royal Gala**. Ils sont présentés dans le tableau 51.

Tableau 51 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique de la fraction oxalate.

Composition osidique de la fraction Oxalate (mg/g)	Effet stockage	
	F	P
Rha	0	NS
Fuc	0,16	NS
Ara	30,25	<0,05
Xyl	30,25	<0,05
Man	0,36	NS
Gal	8,7	<0,05
Glc	64	<0,05
Gal A	4,11	NS
Somme Oses	3,03	NS
Méthanol		
DM		

L'effet du stockage est significatif sur les teneurs en arabinose, xylose, galactose et glucose des pommes Royal Gala. La composition de l'extrait oxalate des fruits au cours du stockage est faiblement modifiée. Les changements les plus significatifs sont observés au niveau des teneurs en arabinose et galactose qui diminuent respectivement de 71 et 86%. Toutefois, ceux-ci représentent une part minime des extraits dosés (3%). Aucune modification significative n'est observée pour la teneur en acide galacturonique (tableau 52).

Tableau 52 : composition moyenne de la fraction oxalate du stockage. Les lettres majuscules différentes indiquent respectivement un effet du stockage significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 6.

Stockage	Variété	Composition osidique (mg/g Oxalate)									Méthanol (mg/g)	DM (%)
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Royal Gala	3 ^A	1 ^A	21 ^A	5 ^A	23 ^A	0 ^A	7 ^A	612 ^A	632 ^A		
T6		2 ^A	1 ^A	6 ^B	1 ^B	3 ^B	3 ^A	2 ^B	535 ^A	553 ^A		

Ces résultats sont en accord avec les observations de Fisher *et al.*, (1994) sur des fractions pectiques de Golden Delicious extraites avec du CDTA. Les enzymes généralement considérées comme responsables de la solubilisation pectique, et donc du ramollissement des fruits, sont les polygalacturonases avec des activités à la fois endo et exo polygalacturonases (Bartley et Knee 1982; Wu *et al.*, 1993). Ben-Arie et Kislev (1979) ont traité des zones tissulaires de pommes non mûres avec ces enzymes. En les analysant par microscopie électronique, ils ont observé des phénomènes de dissolution des pectines de la lamelle moyenne similaires à ceux apparaissant dans des fruits mûrs. Les travaux de Massiot *et al.* (1994) mettent en évidence que la

dépolymérisation par des endopolygalacturonases de pectines solubles extraites au CDTA, nécessite préalablement l'action de pectinéméthylestérases.

II.3.2.2. Fraction NaOH

II.3.2.2.1. Effet variétal

Pour conclure la première partie de cette étude, des ANOVA à 1 facteur sont effectuées pour tester l'effet variétal. Les données utilisées pour les analyses sont celles des pommes **Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala**.

D'après les résultats de ces ANOVA, comme pour le MIA, la composition osidique des extraits NaOH est dépendante de la variété (tableau 53).

Tableau 53 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique de la fraction NaOH.

Composition osidique de la fraction NaOH (mg/g)	Effet variété		Effet stockage	
	F	P	F	P
Rha	44,5	<0,05	1,68	NS
Fuc	12,21	<0,05	0	NS
Ara	53,96	<0,05	37,62	<0,05
Xyl	73	<0,05	1,15	NS
Man	0,37	NS	0	NS
Gal	12,40	<0,05	3,46	NS
Glc	46,49	NS	17,78	<0,05
Gal A	10,07	<0,05	2,10	NS
Somme Oses	3,83	NS	4,35	NS

Le tableau 54 présente les teneurs moyennes de chaque ose pour chaque variété.

Tableau 54 : composition moyenne de la fraction NA en fonction de la variété et du stockage. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet variétal significatif au test LSD de Fisher à 5%. n= 3 par variété.

Stockage	Variété	Composition osidique (mg/g NaOH)								
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme
T0	Granny Smith	6 ^a	0 ^b	37 ^b	3 ^c	37 ^a	0 ^a	1 ^b	351 ^a	435 ^a
	Cripps Pink	1 ^{ab}	3 ^b	28 ^c	5 ^b	15 ^b	0 ^a	1 ^b	338 ^a	365 ^a
	Royal Gala	0 ^b	10 ^a	53 ^a	8 ^a	28 ^{ab}	0 ^a	39 ^a	196 ^b	287 ^a

La fraction extraite par de la soude diluée est riche en acides uroniques et pauvre en oses neutres avec l'arabinose et le galactose en proportion plus importante. Ces résultats sont similaires à ceux de Renard (2005b) sur la poire. Des teneurs plus élevées en oses neutres ont été trouvées par Stevens et Selvendran (1984) ainsi que Le Bourvellec *et al.*, (2009) sur la pomme mais ces auteurs ont utilisé des solutions alcalines bien plus concentrées alors que dans ce protocole, de la soude à 0,05M a été utilisée.

II.3.2.2.1. Effet du stockage

Des ANOVA à 1 facteur sont effectuées pour tester l'effet du stockage sur les pommes **Royal Gala**. Les résultats présentés dans le tableau 55 indiquent un effet significatif sur l'arabinose et le glucose des fractions extraites à la soude diluée.

Tableau 55 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur la composition osidique de la fraction NaOH.

Composition osidique de la fraction NaOH (mg/g)	Effet stockage	
	F	P
Rha	1,68	NS
Fuc	0	NS
Ara	37,62	<0,05
Xyl	1,15	NS
Man	0	NS
Gal	3,46	NS
Glc	17,78	<0,05
Gal A	2,10	NS
Somme Oses	4,35	NS

Le tableau 56 présente l'évolution de la composition de chaque ose en fonction de la durée de conservation des fruits.

Tableau 56 : composition moyenne de la fraction NA en fonction de la durée de stockage. Les lettres différentes indiquent respectivement un effet du stockage significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 6.

Stockage	Variété	Composition osidique (mg/g NaOH)								
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme
T0	Royal Gala	0 ^A	10 ^A	53 ^A	8 ^A	28 ^A	0 ^A	39 ^A	196 ^A	287 ^A
T6		0 ^A	13 ^A	23 ^B	11 ^B	18 ^B	0 ^A	10 ^B	156 ^A	232 ^A

Le stockage a un effet limité sur la composition de l'extrait NaOH. Seule une diminution significative de 56% pour l'arabinose et de 75% pour le glucose est visible. Ces variations peuvent refléter une modification enzymatique limitée des polysaccharides de cet extrait au cours du stockage. Siddiqui *et al.* (1996) ont observé de faibles dégradations de la fraction extraite en milieu alcalin sur des pommes stockées 6 mois sous atmosphère contrôlée. Cette évolution limitée serait notamment due à la diminution de l'activité d'enzymes telles que la xyloglucane endotransglycosylase (XET) (Percy *et al.*, 1996), alors que celle ci était élevée pendant le développement du fruit.

II.3.2.3. Conclusion

La fraction pectique extraite à l'oxalate d'ammonium est essentiellement composée d'acides uroniques. Sa composition est dépendante de la variété. La Granny Smith est la plus riche en oses neutres (arabinose et galactose) tandis que la Royal Gala est la plus riche en acides uroniques. Le

stockage a une influence marquée sur les teneurs en arabinose et galactose, mais pas sur les acides galacturoniques de la variété Royal Gala.

La fraction extraite à la soude diluée est elle aussi majoritairement constituée d'acides uroniques. Sa composition varie en fonction de la variété et le stockage a une influence limitée sur l'évolution de la composition des oses neutres. On note toutefois une diminution significative des teneurs en arabinose et glucose.

La diminution des teneurs en arabinose, galactose et glucose dans les différentes fractions pourrait être due à l'augmentation de l'activité de certaines enzymes endogènes (pectine méthylestérases, galactosidases, polygalacturonases). Le stockage et la variété sont donc des facteurs influençant fortement la composition des polysaccharides pariétaux des fruits. Il apparaît important de s'intéresser à l'impact de la transformation afin d'évaluer si des modifications du mêmes types sont visibles lors de la cuisson des pommes.

III. Impact de la transformation sur les pommes à la récolte

III.1. Introduction

Les résultats concernant l'étude instrumentale des pommes fraîches et transformées ont mis en exergue l'importance de l'effet variétal sur les propriétés mécaniques des fruits. Ainsi il a été montré que la fermeté du fruit frais n'était pas reliée à sa fermeté après cuisson. Par ailleurs l'étude bibliographique a montré que lors de la cuisson des fruits et légumes, les pectines sont sujettes à des réactions de dépolymérisation qui conduisent très souvent à des ramollissements et à la séparation des cellules des tissus végétaux. Elles sont partiellement solubilisées et leur taille diminue.

Le deuxième chapitre de cette partie consiste à réaliser un bilan global sur les teneurs en MIA, fractions solubles, en fonction de la variété et de la durée de cuisson, sur des fruits frais et ayant été soumis à une transformation industrielle de type 5^{ème} gamme (barèmes de cuisson de 25 et 40 minutes à 95°C). Enfin, le dernier chapitre permet de suivre l'évolution de la composition de chaque fraction, variété par variété en fonction de la durée de cuisson.

III.2. Modification de la teneur en polysaccharides pariétaux au cours de la cuisson

L'effet de la cuisson pour chaque variété et pour chaque fraction est testé par des ANOVA à 2 facteurs (tableau 57). Pour les résidus de MIA, les variétés testées sont **la Cripps Pink, la Braeburn, la Golden Delicious, la Granny Smith et la Royal Gala**. Pour les fractions solubles, les variétés concernées sont **la Granny Smith, et la Royal Gala**.

Les résultats obtenus montrent que l'effet variétal est hautement significatif, aussi bien pour le MIA et son résidu, que pour les fractions solubles (tableau 57). La cuisson n'entraîne pas de modifications importantes sur les teneurs en MIA (car l'effet cuisson est non significatif), mais de très fortes variations pour les fractions solubles. Le résidu est lui aussi impacté par la durée de cuisson.

Tableau 57 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles sur pommes fraîches et transformées. MIJDC : matière insoluble des jus de cuisson.

Variable mesurée	Effet variété		Effet cuisson		Interaction cuisson x variété	
	F	P	F	P	F	P
MIA	57,20	<0,05	1,07	NS	4,20	<0,05
Fractions solubles						
Oxalate	20,03	<0,05	41,11	<0,05	5,07	NS
NaOH	13,73	<0,05	0,41	NS	70,84	<0,05
MIJDC	17,8	<0,05	6,5	<0,05	1,05	NS
Résidu	26,45	<0,05	6,05	<0,05	4,05	NS

Le tableau 53 présente l'effet du procédé sur les teneurs moyennes du MIA, des fractions solubles, et du résidu, variété par variété.

Tableau 58 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate et NaOH, ainsi que du résidu du MIA pour les pommes fraîches à la récolte (lettres majuscules : effet variétal; lettres minuscules : effet cuisson par variété) ; **MIJDC** : matière insoluble des jus de cuisson. MIA : n=6 par échantillon, autres fractions : n=3 par échantillon.

Variété	Cuisson	MIA	Fraction Oxalate (%)	Fraction NaOH (%)	Résidu (%)	MIJDC
Braeburn	Sans	2,05 ± (0,11) ^{Ba}	-	-	-	-
	25 min	1,91 ± (0,05) ^b	-	-	-	-
	40min	1,83 ± (0,04) ^b	-	-	-	-
Golden Delicious	Sans	1,65 ± (0,07) ^{Cb}	-	-	-	-
	25 min	1,77 ± (0,01) ^a	-	-	-	-
	40min	1,86 ± (0,07) ^a	-	-	-	-
Cripps Pink	Sans	1,96 ± (0,04) ^{Bb}	0,76 ± (1,32) ^b	19,90 ± (1,88) ^a	65 ± (0,69) ^a	-
	25 min	2,06 ± (0,02) ^a	-	-	-	-
	40min	2,01 ± (0,06) ^a	-	-	-	-
Granny Smith	Sans	2,37 ± (0,33) ^{Ab}	1,50 ± (0,38) ^{Bb}	19,12 ± (0,99) ^{Aa}	64,19 ± (1,29) ^{Aa}	-
	25 min	2,59 ± (0,31) ^a	14,07 ± (0,22) ^a	8,39 ± (0,51) ^b	60,64 ± (1,49) ^b	0,65 ^a
	40min	2,17 ± (0,02) ^b	17,96 ± (2,31) ^a	5,27 ± (2,66) ^b	62,20 ± (2,46) ^b	0,79 ^b
Royal Gala	Sans	1,59 ± (0,02) ^{Ca}	11,28 ± (4,41) ^{Ab}	5,11 ± (2,15) ^{Bc}	58,89 ± (1,29) ^{Ba}	-
	25 min	1,55 ± (0,08) ^a	17,30 ± (2,38) ^{ab}	13,84 ± (3,19) ^a	58,72 ± (0,54) ^{ab}	0,17 ^a
	40min	1,72 ± (0,05) ^b	18,79 ± (1,61) ^a	9,50 ± (1,61) ^{bc}	56,58 ± (0,55) ^b	0,25 ^b

Selon la variété, la teneur en polysaccharides pariétaux, estimée par le MIA, augmente ou diminue au cours de la cuisson. Pour la Braeburn, une diminution variant de 7 à 11% en fonction de la durée de cuisson est observée. Pour les autres cultivars, une augmentation plus ou moins importante est constatée. Ainsi les variétés Golden Delicious, Cripps Pink, Granny Smith et Royal Gala voient leur teneur en MIA augmenter respectivement de 11, 5, 16 et 7 % au cours de la cuisson. Parallèlement à cette évolution du MIA, la part des fractions solubles (somme des fractions oxalate et NaOH) croît fortement. Des augmentations respectives de 8 à 47% sont

observées pour la Granny Smith et la Royal Gala. L'augmentation moins importante de la variété Granny Smith est certainement liée à la diminution de 50% de la fraction soluble en milieu alcalin. De plus, une diminution significative du pourcentage de résidu insoluble (6% pour Granny Smith et 4% pour Royal Gala), et une augmentation du matériel insoluble dans les jus de cuisson (17% pour Granny Smith et 32% pour la Royal Gala) sont observées.

La cuisson entraîne donc des modifications importantes au sein des polysaccharides pariétaux des fruits. L'augmentation du MIA a déjà été observée à l'étape de cuisson des pommes dans la fabrication de la compote (Colin-Henrion *et al.*, 2009), dans la cuisson à l'eau de poires (Renard, 2005b), dans le procédé de cuisson des haricots verts (Stolle-Smits *et al.*, 2002), et très étudiée sur la carotte (Nyman *et al.*, 1987 ; Greve *et al.*, 1994a ; Ng et Waldron, 1997; Lo *et al.*, 2002). La diminution du résidu insoluble au cours de la cuisson peut être due à la température appliquée qui entraînerait la solubilisation de certains polysaccharides par dépolymérisation (Ng et Waldron, 1997). Le mécanisme chimique mis en cause peut certainement être une hydrolyse acide car le pH moyen des fruits est de 3,5 (Krall et McFetters, 1998). Cette perte contribue à l'augmentation de la teneur des fractions solubles. Ce phénomène peut avoir lieu parallèlement à la libération de polymères pectiques dans le jus de cuisson. Par ailleurs, l'augmentation de la fraction soluble contribue elle-même à l'augmentation de la teneur en MIA (Colin-Henrion, 2008). Plusieurs phénomènes peuvent être mis en cause dans ces réarrangements moléculaires. La teneur plus élevée de MIA dans les pommes cuites peut être associée à une co-précipitation de matériel intracellulaire représenté notamment par les protéines et les procyanidines (Le Bourvellec *et al.*, 2009) qui peuvent alors créer un artefact entraînant une surestimation. Ce mécanisme a été observé par Renard (2005b) dans les poires, où les proportions de ces composés augmentent dans le MIA, au cours de la cuisson. De plus la plupart des auteurs cités observent parallèlement à l'augmentation de la fraction de pectines solubles, une diminution du degré de méthylation. Ce mécanisme serait dû à l'activation des pectinéméthylestérases endogènes, à des températures de l'ordre de 60°C dans la pomme (Denès *et al.*, 2000). L'analyse de la teneur en méthanol des fractions extraites à l'oxalate d'ammonium permettra d'obtenir des informations supplémentaires.

De manière générale, au cours de la cuisson une dégradation des polysaccharides pariétaux est observée. Alors que la teneur en résidu diminue, celle des fractions pectiques solubles augmente. Un suivi de la composition de chaque fraction pectique au cours de la cuisson permettra d'approfondir et de mieux évaluer son impact.

III.3. Modification de la composition des polysaccharides pariétaux au cours de la cuisson

Afin d'évaluer l'impact de la cuisson sur les polysaccharides pariétaux, la composition des MIA des variétés de pommes **Cripps Pink, Granny Smith et Royal Gala** est d'abord évaluée. Celle des fractions solubles des variétés **Granny Smith et Royal Gala** est ensuite testée.

III.3.1. Impact de la cuisson et de la variété sur la composition du MIA

Le suivi de la composition du MIA au cours de la cuisson, et en fonction de la variété de pomme, est susceptible de fournir des informations sur leur évolution. Des ANOVA à 2 facteurs (effet variétal et effet cuisson) sont réalisées sur l'ensemble des données (tableau 59).

Tableau 59 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique du MIA au cours de la cuisson, en fonction de la variété.

Composition osidique du MIA (mg/g)	Effet variété		Effet Cuisson		Interaction cuisson x variété	
	F	P	F	P	P	P
Rha	37,39	<0,05	0,61	NS	0,52	NS
Fuc	56	<0,05	0,62	NS	1,06	NS
Ara	17,83	<0,05	28,17	<0,05	9,65	<0,05
Xyl	0,27	NS	2,16	NS	0,57	NS
Man	59	<0,05	2,16	NS	6,46	<0,05
Gal	109,8	<0,05	2,11	NS	1,22	NS
Glc	89,56	<0,05	3,94	<0,05	0,7	NS
Gal A	3,90	<0,05	0,13	NS	0,6	NS
Somme Oses	45,54	<0,05	0,83	NS	1,18	NS
Méthanol	5,01	<0,05	0,39	NS	0,48	NS
DM	0,21	NS	1,49	NS	0,16	NS

L'effet variétal est significatif pour la totalité des composés dosés (tableau 59), à l'exception du xylose. Le degré de méthylation n'est lui non plus pas dépendant de la variété. L'effet de la cuisson est significatif sur l'arabinose et le glucose des MIA. Les interactions significatives variété x cuisson concernent l'arabinose et le mannose. Elles seront étudiées ultérieurement.

Le tableau 60, présente la composition moyenne du MIA des variétés Cripps Pink, Granny Smith et Royal Gala à la récolte et au cours de la cuisson. La composition du MIA entre pomme fraîche et transformée reste proche des données trouvées dans la littérature par d'autres auteurs sur fruits frais pelés (Aspinall et Fanous, 1984; Missang *et al.*, 1993; Le Bourvellec *et al.*, 2004), et transformés industriellement (compote), (Colin-Henrion *et al.*, 2009).

Tableau 60 : composition moyenne du MIA en fonction de la variété et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 27.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g MIA)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
Cripps Pink	Sans	2 ^a	3 ^a	66 ^a	35 ^a	33 ^a	10 ^a	304 ^b	271 ^a	622 ^a	29 ^a	59 ^a
	25 min	3 ^a	3 ^a	56 ^b	39 ^a	39 ^a	9 ^a	336 ^a	267 ^a	624 ^a	29 ^a	60 ^a
	40 min	3 ^a	3 ^a	50 ^c	38 ^a	32 ^a	11 ^b	318 ^{ab}	277 ^a	635 ^a	28 ^a	55 ^a
Granny Smith	Sans	9 ^a	7 ^a	92 ^a	37 ^a	100 ^a	18 ^a	202 ^a	310 ^a	876 ^a	32 ^a	65 ^a
	25 min	9 ^a	6 ^a	71 ^b	40 ^a	115 ^a	14 ^{ab}	208 ^{ab}	300 ^a	892 ^a	28 ^a	64 ^a
	40 min	7 ^a	6 ^a	52 ^c	37 ^a	89 ^a	13 ^b	219 ^b	280 ^a	801 ^a	28 ^a	66 ^a
Royal Gala	Sans	8 ^a	7 ^a	62 ^a	34 ^a	34 ^a	8 ^a	287 ^a	299 ^a	740 ^a	35 ^a	68 ^a
	25 min	8 ^a	7 ^a	60 ^a	41 ^a	30 ^a	9 ^a	321 ^a	304 ^a	779 ^a	40 ^a	72 ^a
	40 min	8 ^a	7 ^a	59 ^a	34 ^a	30 ^a	8 ^a	316 ^a	304 ^a	767 ^a	34 ^a	63 ^a

La composition du MIA est faiblement modifiée au cours de la transformation. Le traitement thermique entraîne des diminutions significatives des teneurs en arabinose de 25 et 43 % pour les variétés Cripps Pink et Granny Smith. L'évolution de la teneur en mannose pour cette dernière variété est aussi importante puisqu'elle chute de 27%. Par ailleurs, bien que le résultat soit non significatif, on constate une diminution des teneurs en galactose des variétés Royal Gala et Granny Smith de 11 et 12%. La perte en arabinose et galactose dans les résidus insolubles à l'alcool a déjà été observée par Colin-Henrion *et al.* (2009) dans les différentes étapes de transformation des pommes en compote, et par Renard (2005b) dans la cuisson à l'eau des poires. Les auteurs mettent toutefois en avant que les traitements thermiques modifient peu la composition en oses neutres et acides uroniques du MIA car le pH du fruit fait que les pectines sont dans leur zone maximale de stabilité (Sajjaanantakul *et al.*, 1989; Krall et McFetters, 1998). Le degré de méthylation n'est pas non plus modifié (de l'ordre de 65%), alors qu'il l'est dans la cuisson d'autres végétaux (Ng et Waldron 1997 ; Lo *et al.*, 2002 ; Stolle-Smits *et al.*, 2002 ; Sila *et al.*, 2006). Ceci laisse supposer que la température appliquée lors du procédé (95°C) est responsable d'une inactivation des enzymes pectinéméthylestérases ou alors que, bien qu'une déméthylation ait lieu, elle n'est pas visible car les fragments de pectine dosés peuvent être co-extraits avec des pectines hautement méthylées (Le Bourvellec *et al.*, 2009). Les modifications étant limitées sur le MIA, l'analyse des fractions solubles pourra nous indiquer si des transferts de composés ont lieu.

III.3.2. Impact de la cuisson et de la variété sur la composition des fractions solubles

III.3.2.1 Fraction oxalate

Comme pour l'analyse des résidus MIA, des ANOVA à deux facteurs (effet variétal et effet cuisson) sont réalisées sur l'ensemble des composés dosés sur les fractions pectiques solubles à l'oxalate d'ammonium. Pour rappel, seules les variétés **Granny Smith** et **Royal Gala** transformées sont analysées ici. Le tableau 61 présente ces résultats.

Tableau 61 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite à l'oxalate d'ammonium, au cours de la cuisson, en fonction de la variété.

Composition osidique de la fraction oxalate (mg/g)	Effet variété		Effet Cuisson		Interaction cuisson x variété	
	F	P	F	P	P	P
	Rha	0,30	NS	0,29	NS	2,36
Fuc	0,77	NS	0,79	NS	0,70	NS
Ara	10,90	<0,05	10,97	<0,05	10,04	<0,05
Xyl	35,28	NS	0,60	NS	0,20	NS
Man	0,20	NS	0,81	NS	0,25	NS
Gal	49,71	<0,05	20,42	<0,05	6,95	<0,05
Glc	0,18	NS	1,25	NS	1,85	NS
Gal A	16,09	<0,05	1,55	NS	0,52	NS
Somme Oses	6,91	<0,05	0,01	NS	0,08	NS
Méthanol	-	-	-	-	-	-
DM	-	-	-	-	-	-

L'effet de la cuisson est significatif sur l'arabinose et le galactose. Il s'accompagne d'un effet de la variété. Le tableau 62 présente l'évolution de la composition moyenne des fractions extraites du MIA à l'oxalate d'ammonium.

Tableau 62 : composition moyenne de la fraction du MIA extraite à l'oxalate d'ammonium en fonction de la variété et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 18.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g extrait oxalate)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
Granny Smith	Sans	2 ^a	3 ^a	78 ^a	3 ^a	55 ^a	0 ^a	12 ^a	393 ^a	545 ^b	-	-
	25 min	1 ^a	2 ^a	27 ^b	3 ^a	30 ^b	2 ^a	3 ^a	501 ^b	570 ^a	-	-
	40 min	3 ^a	0 ^a	21 ^b	3 ^a	23 ^b	0 ^a	5 ^a	516 ^b	543 ^b	-	-
Royal Gala	Sans	3 ^a	1 ^a	21 ^a	5 ^a	23 ^a	0 ^a	7 ^a	612 ^a	632 ^a	-	-
	25 min	0 ^a	3 ^a	20 ^a	5 ^a	16 ^b	0 ^a	12 ^a	632 ^a	688 ^a	-	-
	40 min	0 ^a	3 ^a	20 ^a	5 ^a	15 ^b	0 ^a	12 ^a	653 ^a	708 ^a	-	-

Les fractions extraites à l'oxalate d'ammonium correspondent aux pectines associées aux parois par des liaisons ioniques (Renard, 2005b). Leur analyse met en évidence une composition majoritaire d'acides uroniques et faible d'oses neutres. Parmi ceux-ci, le galactose et l'arabinose sont plus fortement représentés. La cuisson provoque une diminution de leurs teneurs et une augmentation de celle en acide galacturonique. Pour la Granny Smith les pertes en arabinose et galactose sont respectivement de l'ordre de 65% et 45%. Pour la Royal Gala, seul le galactose est concerné. Il chute de 30% environ. L'analyse des acides galacturoniques montre que la cuisson entraîne une augmentation de leur teneur de 23% pour la Granny Smith et de 11% pour la Royal Gala bien que cette dernière ne soit pas significative. L'analyse des degrés de méthylation a été réalisée sur ces fractions mais les résultats ne sont pas représentés car ils ont été biaisés par la faible teneur en pectine des extraits et la forte variabilité des analyses. Le degré de méthylation de tous les extraits est très faible (<10%). Bien que des évolutions soient constatées sur les oses neutres, ceux-ci représentent une part limitée de la composition des pectines extraites à l'oxalate d'ammonium dans les pommes transformées (<5%). La présence majoritaire des acides galacturoniques dans les extraits ainsi que l'augmentation de leur teneur à la cuisson indique certainement une solubilisation des polysaccharides pariétaux induite par la température. Un enrichissement des jus de cuisson et un appauvrissement de la fraction extraite à la soude diluée est logiquement attendu (Renard, 2005b). L'analyse de ces fractions permettra de confirmer ou non cette hypothèse.

III.3.2.2 Fraction NaOH

Comme précédemment, des ANOVA à deux facteurs sont réalisées pour évaluer l'impact du procédé de transformation et de la variété sur la composition des extraits alcalins (tableau 63).

Ces analyses ne concernent que la variété **Granny Smith et la Royal Gala**.

Tableau 63 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite au NaOH, au cours de la cuisson, en fonction de la variété.

Composition osidique de la fraction NaOH (mg/g)	Effet variété		Effet Cuisson		Interaction cuisson x variété	
	F	P	F	P	P	P
Rha	13,42	<0,05	14,60	<0,05	10,78	<0,05
Fuc	27,86	<0,05	21,46	<0,05	21,46	<0,05
Ara	5,49	<0,05	20,08	<0,05	4,99	<0,05
Xyl	42	<0,05	51,92	<0,05	10,04	<0,05
Man	23,44	<0,05	2,66	NS	2,66	NS
Gal	30,20	<0,05	8,84	<0,05	2,97	NS
Glc	5,40	<0,05	0,14	NS	0,05	NS
Gal A	20,49	<0,05	10,69	<0,05	8,12	<0,05
Somme Oses	2,97	<0,05	1,46	NS	1,63	NS

L'effet de la cuisson est significatif sur tous les composés à l'exception du mannose et du glucose. L'effet variétal est significatif pour la totalité des composés dosés. L'évolution du rhamnose, fucose arabinose, xylose et acide galacturonique à la cuisson est dépendante de la variété de pomme. Le tableau 64 présente leur évolution.

Tableau 64 : composition moyenne de la fraction du MIA extraite à la soude en fonction de la variété et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 18.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g extrait NaOH)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
Granny Smith	Sans	6 ^a	0 ^b	37 ^c	3 ^b	37 ^c	0 ^a	1 ^b	351 ^a	435 ^a	-	-
	25 min	0 ^b	11 ^a	76 ^a	9 ^a	70 ^a	1 ^a	6 ^a	227 ^b	400 ^b	-	-
	40 min	1 ^b	11 ^a	53 ^b	8 ^a	51 ^b	1 ^a	6 ^a	201 ^b	222 ^c	-	-
Royal Gala	Sans	0 ^a	10 ^a	53 ^b	8 ^b	28 ^a	0 ^a	39 ^a	196 ^a	287 ^a	-	-
	25 min	0 ^a	11 ^a	68 ^{ab}	9 ^a	36 ^a	0 ^a	56 ^a	192 ^a	372 ^a	-	-
	40 min	0 ^a	11 ^a	70 ^a	10 ^a	16 ^a	0 ^a	45 ^a	183 ^a	336 ^a	-	-

Les fractions extraites à la soude diluée correspondent aux pectines associées plus fortement (liaisons hydrogènes) aux parois cellulaires. Selon la variété de pomme leur composition est différente. Celle extraite de la Granny Smith est essentiellement composée d'acides galacturoniques, avec une faible teneur d'oses neutres représentés notamment par l'arabinose et le galactose. La fraction issue de la variété Royal Gala a une teneur moins élevée en acides uroniques bien que celle-ci soit majoritaire dans la composition. A la différence de la Granny Smith, on note la présence de glucose et de xylose en proportion plus importante, qui traduisent la présence d'hémicellulose dans la fraction NaOH (Le Bourvellec *et al.*, 2009). L'évolution de la teneur de certains oses neutres à la cuisson est dépendante de la variété (tableau 64). Alors qu'elles restent stables pour la Royal Gala, les teneurs en arabinose et galactose augmentent significativement au cours de la cuisson, pour la Granny Smith. Par ailleurs, une forte diminution de l'ordre de 50% de la teneur en acide galacturonique est observée alors qu'elle n'évolue pas ou peu pour la Royal Gala. Cette observation concorde avec l'hypothèse d'une dépolymérisation accompagnée d'une solubilisation des pectines au cours de la cuisson (Ng et Waldron 1997 ; Stolle-Smiths *et al.*, 2002 ; Renard 2005b). Les polysaccharides pariétaux de la Granny Smith semblent touchés plus fortement par ce phénomène, ce qui coïnciderait avec leur faible tenue à la cuisson. L'analyse des jus de cuisson est nécessaire pour compléter ces observations.

III.3.2.3 Fraction jus de cuisson

Pour conclure cette partie de l'étude, une ANOVA à 2 facteurs (effet variété et effet de la durée de cuisson) est réalisée sur l'ensemble des composés dosés dans les jus de cuisson (tableau 65).

Tableau 65 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique des jus de cuisson, en fonction de la variété et du temps de cuisson.

Composition osidique de la fraction jus de cuisson (mg/g)	Effet variété		Effet durée de Cuisson		Interaction durée de cuisson x variété	
	F	P	F	P	P	P
Rha	-	NS	-	NS	-	NS
Fuc	-	NS	-	NS	-	NS
Ara	3,76	NS	10	<0,05	22,12	<0,05
Xyl	0,1	NS	2	NS	0,12	NS
Man	-	NS	-	NS	-	NS
Gal	0,1	NS	2	NS	0,12	NS
Glc	0,1	NS	5	NS	0,1	NS
Gal A	2,51	NS	5,42	NS	23,07	<0,05
Somme Oses	1,38	NS	9,57	<0,05	35,10	<0,05

La composition des jus de cuisson n'est pas dépendante de la variété. L'effet de la durée de cuisson est significatif pour les teneurs en arabinose, et acides galacturoniques. Le tableau 66 présente l'évolution de la composition moyenne des jus de cuisson issus de la transformation des pommes Granny Smith et Royal Gala.

Tableau 66 : composition moyenne des jus de cuissons, en fonction de la variété et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 12.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g extrait Jus de cuisson)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
Granny Smith	Sans	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25 min	-	0 ^a	51 ^a	3 ^a	27 ^a	0 ^a	9 ^a	693 ^a	782 ^a	-	-
	40 min	-	3 ^a	49 ^a	3 ^a	23 ^a	0 ^a	5 ^a	638 ^a	720 ^a	-	-
Royal Gala	Sans	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25 min	7 ^a	0 ^a	40 ^b	4 ^a	23 ^a	0 ^a	2 ^a	551 ^b	627 ^b	-	-
	40 min	7 ^a	1 ^a	68 ^a	2 ^a	32 ^a	0 ^a	5 ^a	710 ^a	825 ^a	-	-

Les jus de cuisson sont très riches en acides uroniques (environ 85%), et ont une faible concentration en oses neutres, parmi lesquels l'arabinose et le galactose sont majoritaires. Ils représentent les composés pectiques ayant les interactions les plus faibles avec les parois cellulaires, et ont été libérés par le traitement thermique (Renard, 2005b). Concernant la Royal Gala, la cuisson longue entraîne des augmentations significatives des teneurs en acide

galacturonique (+22%) et arabinose (+41%). Ce constat renforce la possibilité d'une solubilisation des polysaccharides pariétaux au cours du traitement thermique. Par ailleurs, la diminution de la teneur en acides galacturoniques des jus de la variété Granny Smith au cours de la cuisson, même si elle n'est pas significative, pourrait indiquer un état de dégradation des polysaccharides pectiques plus avancé. Les fragments ou oligomères formés seraient alors de masse molaire trop faible et pourraient être éliminés lors de l'étape de dialyse des jus précédent les dosages. Ceci aurait pour conséquence d'entraîner une diminution de leur concentration dans les extraits dosés.

III.4. Bilan sur les pommes transformées à la récolte

De manière générale, les traitements thermiques entraînent des modifications au sein des polysaccharides pariétaux. Ces changements ont été suivis par trois indicateurs :

- l'évolution importante des rendements d'extraction des fractions solubles. Alors que la teneur en résidu diminue, celle des fractions solubles augmente au cours de la cuisson.
- Les jus de cuissons majoritairement constitués de fragments pectiques.
- L'évolution de la composition des fractions solubles au cours de la cuisson. Alors que la teneur en acides galacturoniques des fractions pectiques plus fortement associées aux parois (fraction NaOH), diminue ou reste stable, une augmentation forte ou une concentration importante de ce composé est observée dans les fractions moins solidement retenues (jus de cuisson et fraction oxalate).

Ces changements sont plus marqués pour la variété Granny Smith que pour la variété Royal Gala. Ils traduisent une déstructuration du réseau pectique accompagnée d'une solubilisation partielle des pectines dépolymérisées. L'évolution des compositions du matériel solubilisé aurait pu être aussi suivie par chromatographie d'exclusion stérique, car d'autres auteurs ont mis en évidence une diminution des masses moléculaires (Greve *et al.* 1994a ; Stolle-Smits *et al.* 2002 ; Renard ,2005b) des fragments présents dans ces fractions. L'analyse de l'impact de la cuisson sur des pommes stockées est susceptible d'apporter des informations supplémentaires dans la mesure où des différences fortes de texture entre les fruits transformés à la récolte et après un stockage prolongé, ont été montrées précédemment.

La figure 59 présente un schéma récapitulatif de l'impact du procédé sur les polysaccharides pariétaux des pommes Granny Smith et Royal Gala.

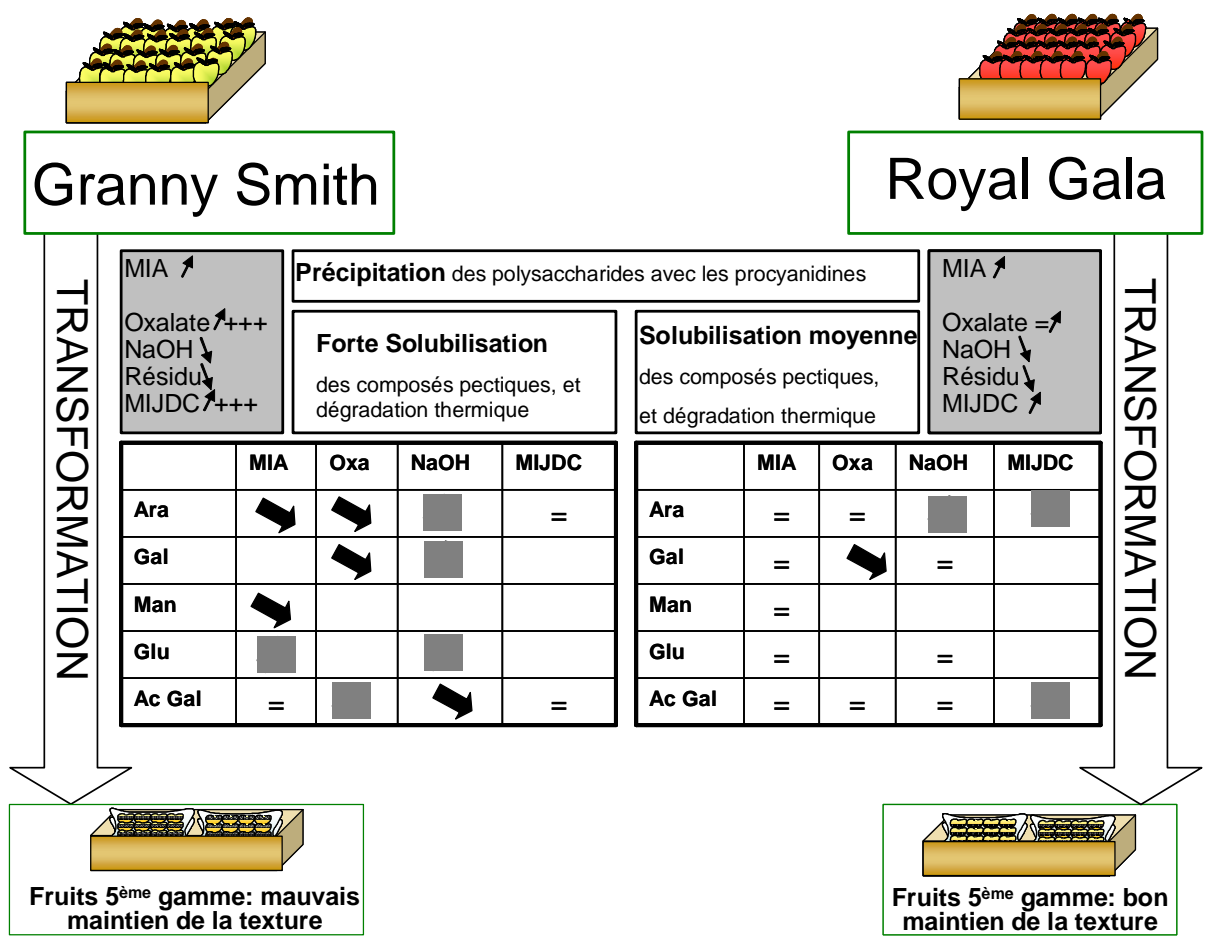


Figure 59 : schéma récapitulatif de l'impact du procédé de transformation 5^{ème} gamme sur la teneur en polysaccharides pariétaux, les fractions solubles et leur composition, dans les pommes Granny Smith et Royal Gala.

IV. Impact de la transformation sur les pommes stockées

IV.1. Introduction

Les résultats concernant l'étude instrumentale des pommes fraîches transformées à la récolte et après un stockage prolongé ont mis en exergue l'importance de l'effet de la conservation sur les propriétés mécaniques des fruits. A l'état frais, les pommes stockées se sont avérées moins fermes que les pommes à la récolte. Par ailleurs au cours de la transformation, aucune des variétés stockées n'a résisté à la cuisson à l'exception de la Cripps Pink. L'étude bibliographique a présenté de façon générale l'effet du stockage et de la cuisson sur les polysaccharides pariétaux des fruits et légumes. On sait qu'au cours du stockage, une solubilisation partielle des pectines de la lamelle moyenne a lieu et qu'elle est un des facteurs responsable du ramollissement des fruits. La cuisson entraîne elle aussi de nombreuses modifications, avec aussi une augmentation de la part des fractions solubles. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'impact du procédé 5^{ème} gamme sur les polysaccharides pariétaux de pommes stockées. Dans ce cadre, la variété Royal Gala a été sélectionnée car les données instrumentales ont mis en évidence sa très bonne aptitude à la transformation à la récolte, mais une mauvaise résistance des fruits aux traitements thermiques après une conservation longue. De très grandes modifications dans le réseau pectiques sont attendues.

Le deuxième chapitre de cette partie consiste, comme pour l'étude précédente, à réaliser un bilan global sur les teneurs en MIA et fractions solubles, en fonction de la durée de stockage et de cuisson sur la variété Royal Gala. Enfin, le dernier chapitre permet de suivre l'évolution de la composition de chaque fraction.

IV.2. Modification de la teneur en polysaccharides pariétaux au cours du stockage et de la cuisson

L'effet du stockage et de la cuisson pour chaque fraction est testé par des ANOVA à 2 facteurs (tableau 67). Les résultats obtenus montrent que l'effet du stockage est significatif, pour toutes les fractions polysaccharidiques. La cuisson entraîne des modifications significatives sur les teneurs en MIA et les rendements d'extraction des fractions solubles au NaOH. La fraction oxalate et le résidu ne sont pas impactés. Les interactions sont toutes significatives sauf pour le résidu. Elles seront traitées plus tard.

Tableau 67 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur les variables calculées à partir des analyses de la teneur en polysaccharides et de ses fractions solubles sur pommes fraîches et transformées.

Variable mesurée	Effet stockage		Effet cuisson		Interaction cuisson x stockage	
	F	P	F	P	F	P
MIA	58,92	<0,05	16,68	<0,05	6,79	<0,05
Fractions solubles						
Oxalate	20,92	<0,05	1,26	NS	5,91	<0,05
NaOH	7,09	<0,05	4,41	<0,05	9,47	<0,05
Résidu	5,82	<0,05	0,28	NS	3,39	NS

Le tableau 68 présente l'effet du procédé sur les teneurs moyennes du MIA, des fractions solubles, et du résidu, à la récolte, et après un stockage prolongé.

Tableau 68 : Données moyennes des teneurs en MIA, du pourcentage des fractions solubles oxalate, NaOH, ainsi que du résidu du MIA et des jus de cuisson (MIJDC : Matière Insoluble des Jus De Cuisson) pour les pommes fraîches, transformées à la récolte et après un stockage prolongé (lettres majuscules : effet stockage par cuisson ; lettres minuscules : effet cuisson par durée de stockage). MIA :n=6 par échantillon, autres fractions : n=3 par échantillon.

Stockage	Cuisson	MIA	Fraction Oxalate (%)	Fraction NaOH (%)	Résidu (%)	MIJDC
T0	Sans	1,59± (0,02) ^{Ab}	11,28 ± (4,41) ^{Ab}	5,11± (2,15) ^{Bb}	58,89± (1,29) ^{Aa}	-
	25 min	1,55 ± (0,08) ^{Ab}	17,30 ± (2,38) ^{Aab}	13,84 ± (3,19) ^{Aa}	58,72 ± (0,54) ^{Aab}	0,17 ^{Ba}
	40min	1,72 ± (0,05) ^{Aa}	18,79 ± (1,61) ^{Aa}	9,50 ± (1,61) ^{Aab}	56,58 ± (0,55) ^{Bb}	0,25 ^{Ab}
T6	Sans	1,40 ± (0,02) ^{Bb}	11,59± (4,22) ^{Aa}	13,64 ± (2,70) ^{Aa}	59,08 ± (0,93) ^{Aa}	
	25 min	1,50 ± (0,06) ^{Aa}	8,90± (0,14) ^{Ba}	11,90± (1,59) ^{Aa}	60,08± (5,15) ^{Aa}	0,25 ^{Aa}
	40min	1,54 ± (0,03) ^{Ba}	9,02± (0,37) ^{Ba}	10,92± (0,13) ^{Aa}	63,46± (0,07) ^{Aa}	0,22 ^{Aa}

La teneur en MIA des échantillons stockés est inférieure à ceux analysés à la récolte. Son évolution à la cuisson reste identique puisqu'elle augmente de 9% environ. Parallèlement, la part des fractions solubles (somme des fractions oxalate et NaOH) des pommes stockées reste stable, alors qu'elle croit fortement pour ceux transformés à la récolte. De plus, alors qu'une diminution significative du pourcentage de résidu insoluble est observée pour les échantillons à T0, aucune évolution n'est visible pour les échantillons T6. L'analyse de la teneur en matière insoluble des jus de cuisson 25 minutes stockés est supérieure de 34% à ceux de la récolte.

Le stockage entraîne donc des modifications importantes sur les différentes fractions polysaccharidiques des fruits. Les teneurs plus faibles du MIA, la part moins élevée des fractions solubles (fraction oxalate +NaOH) et la teneur supérieure en résidu insoluble des jus de cuisson, sont des éléments susceptibles d'indiquer une dépolymérisation élevée des pectines. Comme vu dans la bibliographie (Fischer *et al.*, 1994), lors d'un stockage prolongé une solubilisation des pectines est observée. Les modifications ayant lieu sont dues à l'activité catalytique d'enzymes endogènes des pommes telles que les pectines méthylestérases, les exo /endo polygalacturonases

ou les β -galactosidases (Bartley et Knee, 1982 ; Wu *et al.*, 1993). La cuisson n'a pas d'effet significatif sur les polysaccharides des fruits stockés, alors que ce n'est pas le cas à la récolte. Les pectines des fruits stockés, déjà dégradées avant cuisson, seraient plus sensibles aux traitements thermiques imposés et se fragmenteraient. Les oligomères résultants seraient alors de taille trop faible pour être extraits dans la fraction oxalate ou NaOH. Cette hypothèse peut être envisagée dans la mesure où la température appliquée au cours du procédé est élevée (Krall et McFetters 1998). Ce phénomène a lieu parallèlement à la libération de polymères pectiques dans le jus de cuisson qui est plus élevée dans les fruits stockés (tableau 68). Un suivi de la composition de chaque fraction pectique au cours de la cuisson permettra d'approfondir et de mieux évaluer l'impact du stockage.

IV.3. Modification de la composition des polysaccharides pariétaux au cours du stockage et de la cuisson

Afin d'évaluer l'impact de la cuisson sur les polysaccharides pariétaux des fruits stockés, la composition des MIA des Royal Gala est d'abord évaluée. Celle des fractions solubles est ensuite dosée.

IV.3.1. Impact de la cuisson et du stockage sur la composition du MIA

Le suivi de la composition du MIA au cours de la cuisson, et en fonction de durée de stockage, est susceptible de fournir des informations sur leur évolution. Des ANOVA à 2 facteurs sont réalisées sur l'ensemble des données (tableau 69).

Tableau 69 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique du MIA au cours de la cuisson, en fonction de la durée de stockage.

Composition osidique du MIA (mg/g)	Effet Stockage		Effet Cuisson		Interaction cuisson x stockage	
	F	P	F	P	P	P
Rha	4,27	NS	0,02	NS	0,3	NS
Fuc	5,31	<0,05	4,54	NS	5,16	<0,05
Ara	45,04	<0,05	0,11	NS	0,03	NS
Xyl	7,94	<0,05	1,58	NS	1,74	NS
Man	1,34	NS	0,4	NS	0,12	NS
Gal	3,16	NS	0,08	NS	0,15	NS
Glc	0,85	NS	0,09	NS	1,17	NS
Gal A	10,47	<0,05	0,9	NS	0,64	NS
Somme Oses	6,07	<0,05	0,12	NS	0,13	NS
Méthanol	1,86	NS	0,05	NS	0,83	NS
DM	5,83	<0,05	0,34	NS	0,4	NS

L'effet de la cuisson n'est significatif pour aucun des composés dosés. Le stockage influence fortement sur les teneurs en fucose, arabinose, xylose, acide galacturonique et le degré de méthylation du MIA des échantillons. La seule interaction significative concerne le fucose. Elle ne sera pas traitée car ce composé est mineur dans la composition du MIA.

Le tableau 70, présente la composition moyenne du MIA de la variété Royal Gala au cours de la cuisson à la récolte et après un stockage prolongé.

Tableau 70 : composition moyenne du MIA en fonction du stockage et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n= 18.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g MIA)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Sans	8 ^a	7 ^a	62 ^a	34 ^a	34 ^a	8 ^a	287 ^a	299 ^a	740 ^a	35 ^a	68 ^a
	25 min	8 ^a	7 ^a	60 ^a	41 ^a	30 ^a	9 ^a	321 ^a	304 ^a	779 ^a	40 ^a	72 ^a
	40 min	8 ^a	7 ^a	59 ^a	34 ^a	30 ^a	8 ^a	316 ^a	304 ^a	767 ^a	34 ^a	63 ^a
T6	Sans	6 ^a	9 ^a	37 ^a	40 ^a	37 ^a	11 ^a	320 ^a	336 ^a	864 ^a	34 ^a	60 ^a
	25 min	12 ^{ab}	8 ^a	38 ^a	49 ^a	33 ^a	10 ^a	265 ^a	375 ^a	856 ^a	28 ^a	43 ^a
	40 min	13 ^{ab}	9 ^a	36 ^a	59 ^a	37 ^a	11 ^a	266 ^a	399 ^a	889 ^a	32 ^a	45 ^a

La composition du MIA de tous les échantillons n'est pas modifiée par la cuisson. L'effet du stockage est supérieur. En effet, la teneur en arabinose des pommes à T6 mois est inférieure d'au moins 35% à celle de la récolte. Inversement, on constate des augmentations significatives des teneurs fucose, xylose et acides galacturoniques respectivement d'environ 33%, 26% et 18%. De façon plus globale, la teneur en oses neutres des fruits frais ou transformés après un stockage prolongé est inférieure à ceux de la récolte. Parallèlement à ces réarrangements, le degré de méthylation diminue fortement (30%). Tous ces éléments témoignent de modifications importantes ayant lieu au sein des pectines lors du stockage. La perte en arabinose couplée à l'augmentation significative de la teneur en acide galacturonique dans les fruits stockés indique des phénomènes de dégradation des parois cellulaires. Toutefois Fisher et Amado (1994) ainsi que Massiot *et al.* (1996) n'ont pas constaté d'évolution de l'acide galacturonique du MIA au cours du stockage. Alors que les résultats de Billy *et al.*, (2008) présentent une diminution de la teneur en oses neutres totaux du MIA de pommes stockées, ceux de Fisher et Amado (1994) indiquent une augmentation. Ces derniers observent des teneurs élevées en glucose et xylose couplées à des chutes significatives des teneurs en galactose et arabinose. Ils émettent l'hypothèse que l'augmentation de la teneur en glucose peut être due à l'augmentation de la teneur en cellulose couplée à la perte en oses neutres des pectines. Les valeurs de degré de méthylation des pommes stockées transformées, significativement plus basses que celles de la

récolte, indiquent que les pectines de ces fruits ont certainement été sujettes à des phénomènes de déméthylation acido-catalysée correspondant aux observations de Renard (2005b) sur la cuisson des poires. En effet, la température appliquée (95°C) ainsi que le pH sont susceptibles d'avoir totalement inactivé les pectinéméthylestérases (Sajjaanantakul *et al.*, 1989 ; Ng et Waldron, 1997).

La composition du MIA est donc fortement modifiée par le stockage et très peu au cours du procédé. Les changements les plus importants concernent de façon globale la diminution de la teneur en oses neutres associée à la chute de l'arabinose, et couplée à l'augmentation de la part des acides galacturoniques dans le MIA. La perte des résidus méthylés nous permet d'émettre l'hypothèse d'une désestérification due principalement à la cuisson. L'analyse des fractions solubles semble nécessaire car elle pourra nous indiquer si les transferts de matériel pectique sont plus importants dans les fruits stockés.

IV.3.2. Impact de la cuisson et du stockage sur la composition des fractions solubles

IV.3.2.1. Fraction oxalate

Comme précédemment, des ANOVA à deux facteurs (effet stockage et effet cuisson) sont réalisées sur l'ensemble des composés dosés dans les fractions pectiques solubles à l'oxalate d'ammonium. Le tableau 71 présente ces résultats.

De nouveau, l'effet du stockage est significatif pour la majorité des composés dosés, à l'exception du mannose. Des interactions sont visibles pour le galactose et le glucose.

Tableau 71 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite à l'oxalate d'ammonium, au cours de la cuisson, en fonction du stockage

Composition osidique de la fraction oxalate (mg/g)	Effet stockage		Effet Cuisson		Interaction cuisson x stockage	
	F	P	F	P	P	P
Rha	5,62	<0,05	0,08	NS	0,08	NS
Fuc	7,84	<0,05	0,64	NS	0,64	NS
Ara	267,85	<0,05	0,28	NS	2,41	NS
Xyl	93,44	<0,05	1	NS	0,78	NS
Man	0,63	NS	0,83	NS	1,23	NS
Gal	160,51	<0,05	1,09	NS	19,6	<0,05
Glc	105,78	<0,05	3,2	NS	4,19	<0,05
Gal A	6,18	<0,05	0,06	NS	0,27	NS
Somme Oses	11,91	<0,05	0,06	NS	0,23	NS
Méthanol	-	-	-	-	-	-
DM	-	-	-	-	-	-

Le tableau 72 présente l'évolution de la composition moyenne des fractions extraites du MIA à l'oxalate d'ammonium.

Tableau 72 : composition moyenne de la fraction extraite du MIA à l'oxalate d'ammonium, en fonction du stockage et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n= 18.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g Oxalate)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Sans	3 ^a	1 ^a	21 ^a	5 ^a	23 ^a	0 ^a	7 ^a	612 ^a	632 ^a	-	-
	25 min	0 ^a	3 ^a	20 ^a	5 ^a	16 ^b	0 ^a	12 ^a	632 ^a	688 ^a	-	-
	40 min	0 ^a	3 ^a	20 ^a	5 ^a	15 ^b	0 ^a	12 ^a	653 ^a	708 ^a	-	-
T6	Sans	2 ^a	1 ^a	6 ^a	1 ^a	3 ^a	3 ^a	2 ^a	535 ^a	553 ^a	-	-
	25 min	0 ^a	2 ^a	8 ^a	2 ^a	8 ^a	0 ^a	1 ^a	550 ^a	572 ^a	-	-
	40 min	0 ^a	2 ^a	9 ^a	3 ^a	8 ^a	0 ^a	1 ^a	511 ^a	534 ^a	-	-

L'analyse des fractions extraites à l'oxalate d'ammonium sur les fruits stockés met en évidence une composition majoritairement constituée d'acide uroniques (96%) et très faible en oses neutres (4%). L'effet du stockage est très marqué. On constate notamment des diminutions importantes de l'arabinose, du xylose, du galactose et du glucose de 36%, 60%, 66% et 15% respectivement. Par ailleurs, l'analyse des teneurs en méthanol des extraits (données non présentées car variabilité trop importante) met en évidence des degrés de méthylation excessivement bas. La part moins importante de composés pectiques dans la fraction oxalate des fruits stockés pose l'hypothèse d'une dégradation marquée par la température et accentuée par l'effet du stockage. Le réseau pectique des fruits frais serait déstructuré/fragilisé par l'action des enzymes endogènes durant la conservation des fruits. Suite à cela, le traitement thermique appliqué entraînerait une dégradation accrue des polysaccharides. Les oligomères formés seraient alors de trop petite taille pour être dosés dans la fraction oxalate. La part de ces composés serait plus importante dans les fruits stockés que dans les fruits transformés à la récolte.

Comme précédemment, un enrichissement des jus de cuisson et un appauvrissement de la fraction extraite à la soude diluée est attendu. Ces phénomènes devraient être plus importants dans les fruits stockés. L'analyse de la composition de ces fractions permettra de confirmer ou non cette hypothèse.

IV.3.2.2. Fraction NaOH

Les données issues des fractions NaOH ont été traitées comme celles de la fraction oxalate. Des ANOVA à deux facteurs (stockage et effet cuisson) sont réalisées. Les résultats sont présentés dans le tableau 68.

Tableau 73 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique de la fraction du MIA extraite au NaOH, au cours de la cuisson, en fonction du stockage

Composition osidique de la fraction NaOH (mg/g)	Effet stockage		Effet Cuisson		Interaction cuisson x stockage	
	F	P	F	P	P	P
	Rha	8,72	<0,05	4,94	<0,05	5,52
Fuc	28,55	<0,05	8,51	<0,05	8,51	<0,05
Ara	135,77	<0,05	4,31	<0,05	1,55	NS
Xyl	5,39	<0,05	2,07	NS	0,91	NS
Man	3,20	NS	0,80	NS	0,80	NS
Gal	4,49	NS	1,94	NS	2,84	NS
Glc	6,85	<0,05	0,10	NS	0,12	NS
Gal A	3,87	NS	3,26	NS	4,64	<0,05
Somme Oses	1,81	NS	2,67	NS	2,64	NS
Méthanol	-	-	-	-	-	-
DM	-	-	-	-	-	-

D'après les résultats de l'ANOVA, la composition des fractions NaOH, comme celle des MIA et des extraits oxalate, est fortement modifiée par l'effet du stockage. La cuisson n'a un effet significatif que sur les teneurs en rhamnose, fucose et acide galacturonique. Des interactions significatives entre le stockage et la cuisson sont visibles pour ces derniers composés.

Le tableau 74 présente l'évolution de la composition moyenne des extraits au cours du stockage et de la cuisson. L'interaction concernant la teneur en acide galacturonique y sera traitée.

Tableau 74 : composition moyenne de la fraction extraite du MIA au NaOH, en fonction du stockage et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%.

Variété	Cuisson	Composition osidique (mg/g NaOH)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Sans	0 ^a	10 ^a	53 ^b	8 ^b	28 ^a	0 ^a	39 ^a	196 ^a	287 ^a	-	-
	25 min	0 ^a	11 ^a	68 ^{ab}	9 ^{ab}	36 ^a	0 ^a	56 ^a	192 ^a	372 ^a	-	-
	40 min	0 ^a	11 ^a	70 ^a	10 ^a	16 ^a	0 ^a	45 ^a	183 ^a	336 ^a	-	-
T6	Sans	0 ^b	13 ^a	23 ^a	11 ^a	18 ^a	0 ^a	10 ^a	156 ^b	232 ^b	-	-
	25 min	10 ^{ab}	5 ^{ab}	24 ^a	10 ^a	18 ^a	1 ^a	8 ^a	238 ^{ab}	313 ^{ab}	-	-
	40 min	15 ^a	1 ^b	29 ^a	12 ^a	19 ^a	1 ^a	2 ^a	306 ^a	386 ^a	-	-

A la récolte, la fraction NaOH des Royal Gala est constituée majoritairement d'acides uroniques (68%). Les oses neutres n'entrent qu'à 30% dans leur composition. La présence assez importante de glucose, ainsi les faibles quantités de rhamnose et xylose, indiquent que ces extraits sont constitués en partie d'hémicelluloses solubles. A la cuisson, le pourcentage d'oses neutres croît. Il est accompagné d'une augmentation de l'arabinose et du xylose. Le stockage provoque une diminution de tous les composés à l'exception de l'acide galacturonique, bien que leur répartition reste la même. Les modifications les plus importantes concernent l'arabinose et le glucose dont les teneurs diminuent respectivement de 60 et 85%. La cuisson marque une diminution du pourcentage des oses neutres accompagnée d'une augmentation de la teneur en acides uroniques. L'évolution des composés pariétaux à la cuisson diffère selon le stockage. Ce phénomène est visible surtout pour les acides uroniques. A la récolte et lors de la cuisson, leur teneur reste stable, alors qu'elle augmente dans les fruits stockés.

Ces résultats confirment ceux observés pour le MIA et l'extrait oxalate. La fraction pectique extraite dans les fruits stockés est moins importante, ce qui traduit une solubilisation de ces composés due à l'activité des enzymes endogènes des fruits lors du stockage prolongé. La conservation entraîne donc une diminution des composés polysaccharidiques extraits des fruits frais et cuits. Ce constat avait déjà été fait par Colin-Henrion (2008) dans le cadre de l'analyse de l'impact de la transformation de pommes en compote sur les fractions de fibres solubles de fruits transformés à la récolte, et après un stockage de 2 mois sous atmosphère contrôlée. Par ailleurs, ils ont aussi mis en avant que l'augmentation de la teneur en acide galacturonique lors de l'étape de cuisson pouvait être associée à une solubilisation de ces composés.

Les résidus extraits à la soude diluée sont donc riches en composés pectiques mais contiennent aussi des hémicelluloses. Leur composition est fortement modifiée par le stockage. La cuisson a un effet plus modéré. On note toutefois une augmentation de la teneur en acides uroniques à la cuisson des fruits stockés qui peut traduire une solubilisation. Un enrichissement des jus de cuisson en ces composés permettra de confirmer ou non cette hypothèse.

IV.3.2.3. Jus de cuisson

Pour conclure cette étude, comme pour le MIA et les fractions Oxalate et NaOH, une ANOVA à 2 facteurs (effet variété et effet de la durée de cuisson) est réalisée sur l'ensemble des composés dosés dans les jus de cuisson (tableau 75).

Tableau 75 : valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs sur la composition osidique des jus de cuisson, en fonction du stockage et du temps de cuisson.

Composition osidique de la fraction jus de cuisson (mg/g)	Stockage		Effet durée de Cuisson		Interaction durée de cuisson x variété	
	F	P	F	P	F	P
	Rha	-	NS	-	NS	-
Fuc	72	<0,05	98	<0,05	128	<0,05
Ara	308,7	NS	120,1	<0,05	84,7	<0,05
Xyl	0,1	NS	2	NS	0,12	NS
Man	-	NS	-	NS	-	NS
Gal	90	<0,05	14,4	<0,05	16,6	<0,05
Glc	0,15	<0,05	3	NS	0,1	NS
Gal A	2,27	NS	9,03	<0,05	0,19	NS
Somme Oses	0,09	NS	11,10	<0,05	0,85	NS

Selon les résultats de l'ANOVA, la composition des jus de cuisson est de façon significative par le stockage mais aussi par la durée du traitement thermique. Des interactions sont significatives pour le fucose, l'arabinose et le galactose. Le tableau 76 présente l'évolution de la composition moyenne des jus de cuisson issus de la transformation des pommes Royal Gala à la récolte, et après un stockage prolongé.

Tableau 76 : composition moyenne des jus de cuissons, en fonction du stockage et de la durée de cuisson. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la cuisson significatif au test LSD de Fisher à 5%. n= 12.

Stockage	Cuisson	Composition osidique (mg/g extrait Jus de cuisson)									Méthanol	DM
		Fuc	Rha	Ara	Xyl	Gal	Man	Glu	Ac Gal	Somme		
T0	Sans	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25 min	7 ^a	0 ^a	40 ^b	4 ^a	23 ^a	0 ^a	2 ^a	551 ^b	627 ^b	-	-
	40 min	7 ^a	1 ^a	68 ^a	2 ^a	32 ^a	0 ^a	5 ^a	710 ^a	825 ^a	-	-
T6	Sans	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25 min	0 ^a	1 ^a	24 ^a	4 ^a	10 ^a	0 ^a	4 ^a	641 ^b	684 ^b	-	-
	40 min	7 ^a	1 ^a	12 ^b	0 ^a	15 ^a	0 ^a	1 ^a	759 ^a	795 ^a	-	-

Comme précédemment, à la récolte, les jus de cuisson sont très riches en acides uroniques (environ 85%), et ont une faible concentration en oses neutres. L'arabinose et le galactose sont majoritaires. La cuisson longue entraîne des augmentations significatives des teneurs en acide galacturonique (+22%) et arabinose (+41%). Malgré cela la teneur en oses neutres dans les extraits reste constante (environ 15% quelle que soit la durée de cuisson), ce qui témoigne de la possibilité d'une solubilisation des polysaccharides pariétaux au cours du traitement thermique. Après un stockage prolongé, la composition des jus de cuisson des fruits transformés est fortement modifiée. Le pourcentage d'oses neutres des extraits diminue de 50%. Ceci est du

notamment à la diminution significative des teneurs en arabinose et galactose. La part des acides uroniques s'amplifie et représente 95% de la composition des jus. Comme à la récolte, ce composé évolue en augmentant en fonction de la durée de cuisson. Sa concentration est toutefois supérieure dans les fruits stockés. De plus, la concentration de l'arabinose diminue au cours de la cuisson. L'inverse a lieu à la récolte. Ces deux éléments sont donc cohérents avec l'hypothèse d'une dégradation importante des composés pectiques due au traitement thermique.

Ces résultats confirment ceux observés précédemment. D'une part la fraction d'oses neutres extraite dans les jus de cuisson des fruits stockés est moins importante, ce qui traduit une dégradation de ces composés due aux traitements thermiques. Par ailleurs les teneurs élevées en acides uroniques témoignent d'un effet important du stockage associé à la cuisson.

IV.4. Bilan sur les pommes transformées après un stockage prolongé

L'étude de l'évolution des teneurs et compositions du MIA et des fractions pectiques des pommes Royal Gala indique un effet marqué du stockage, et plus limité de la transformation.

La conservation des fruits sous atmosphère contrôlée provoque une diminution des teneurs en MIA et une augmentation de la part des pectines solubles (somme des fractions oxalate et NaOH). Alors qu'à la récolte la transformation industrielle entraîne une augmentation de cette fraction associée à une diminution du résidu du MIA, aucune évolution significative n'est visible sur les fruits stockés. Cependant, la teneur en matière insoluble des jus de cuisson est accrue dans les fruits transformés après conservation.

Tous ces éléments indiquent une solubilisation et une dépolymérisation accrue des polysaccharides pariétaux. L'augmentation des teneurs en acides uroniques dans le MIA et les fractions NaOH, associée à la diminution des teneurs en arabinose pour le MIA et toutes les fractions solubles, est compatible avec l'hypothèse d'une solubilisation importante des composants pectiques de la paroi.

L'évolution de la teneur et composition en polysaccharides pariétaux au cours du stockage et de la transformation est résumée dans la figure 57.

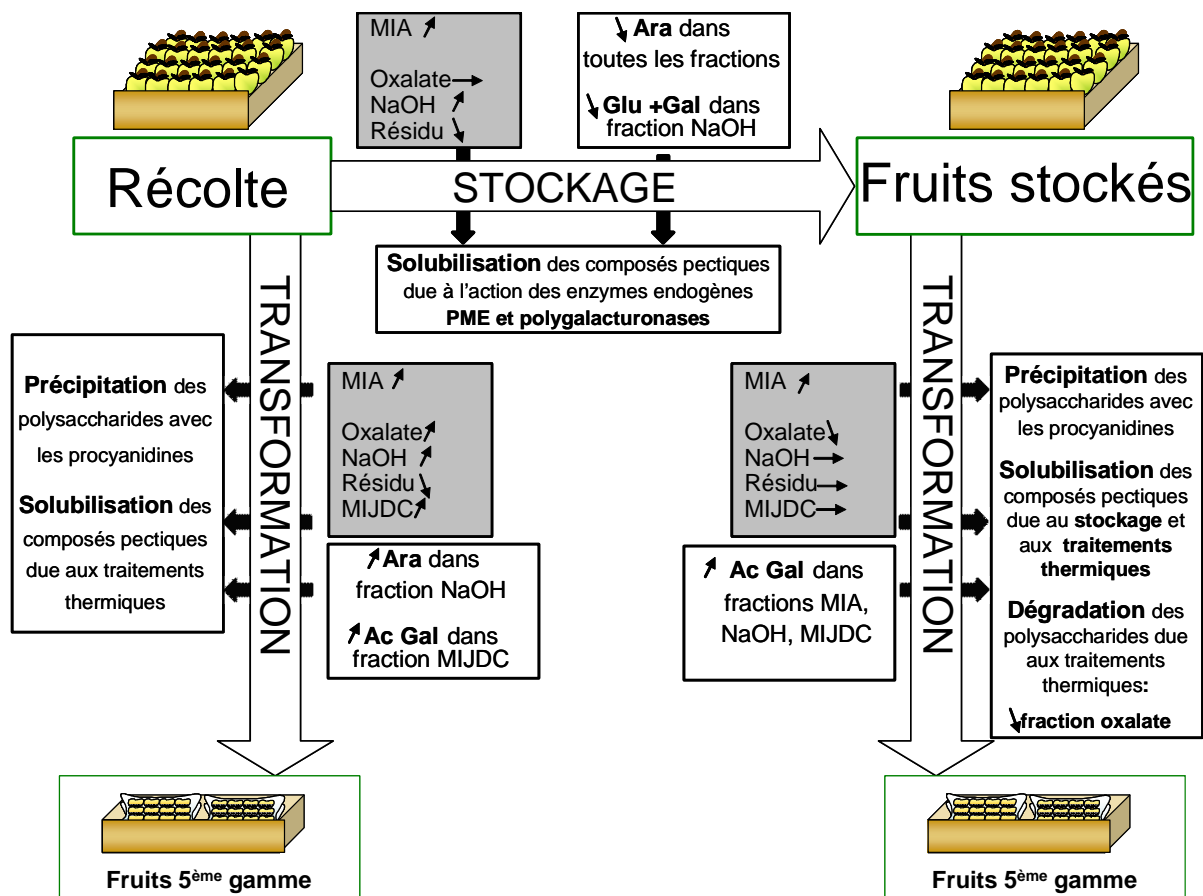


Figure 60 : schéma récapitulatif de l'impact du procédé de transformation 5^{ème} gamme et du stockage sur la teneur en polysaccharides pariétaux, leurs fractions solubles et leur composition.

V. Conclusion

L'étude de l'évolution de la teneur, composition des polysaccharides pariétaux de pommes, en fonction de la variété, du stockage et de la durée des traitements thermiques appliqués au cours du procédé 5^{ème} gamme, a permis d'identifier les marqueurs biochimiques associés aux propriétés mécaniques des fruits.

Au cours du stockage, une augmentation de la part des pectines solubles est observée. De plus une diminution marquée des teneurs en arabinose dans toutes les fractions à lieu. Ces phénomènes sont dus à l'action d'enzymes endogènes qui dégradent les polysaccharides des parois cellulaires des fruits.

A la récolte, au cours du procédé, les fractions solubles à l'oxalate, la matière insoluble des jus de cuisson et le MIA augmentent tandis qu'une diminution du résidu et de la fraction NaOH est observée. L'augmentation de la teneur en MIA est due probablement à une coprécipitation des procyanidines qui augmente artificiellement cette teneur. Ces modifications sont dépendantes de la variété de pomme. Une plus forte solubilisation des pectines est observée pour la Granny Smith. Par ailleurs, des dégradations de certains oses apparaissent dans les différentes fractions. Ces phénomènes peuvent être associés à la forte dégradation des propriétés mécaniques de cette variété au cours de la transformation. A l'inverse, ces évolutions sont moins marquées pour la Royal Gala qui est une des variétés les plus résistantes aux traitements thermiques imposés lors du procédé 5^{ème} gamme.

Après un stockage prolongé des fruits, la transformation a un effet limité sur les polysaccharides pariétaux de la Royal Gala. Comme à la récolte une augmentation du MIA est visible. L'application de traitements thermiques sur ces pommes entraîne une diminution des pectines extraites à l'oxalate associée à une teneur importante de la matière insoluble présente dans les jus de cuisson. Ces phénomènes marquent effet plus important du procédé sur les composés pectiques des fruits stockés. En effet, le réseau pectique des fruits frais serait déstructuré/fragilisé par l'action des enzymes endogènes durant la conservation. Suite à cela, le traitement thermique appliqué entraînerait une dégradation accrue des polysaccharides. Les oligomères formés seraient alors de trop petite taille pour être dosés dans la fraction oxalate, ce qui expliquerait sa teneur moins élevée, et indirectement la forte dégradation des propriétés texturales des fruits.

Le choix variétal s'avère donc très important si l'on souhaite limiter l'impact des traitements thermiques sur les composés pectiques des parois cellulaires des pommes, et donc indirectement préserver au maximum les propriétés texturales des produits. De plus, afin de réduire les effets du procédé sur les produits, la perte de composés pectiques pourrait être modérée par un préchauffage des fruits à 60°C pour activer les pectinéméthylestérases, et suivie de l'ajout de sels de calcium, avant l'application du traitement thermique normal (Degraeve *et al.*, 2003). Ceci aurait pour effet de renforcer le réseau polysaccharidique car les pectines déméthylées pourraient s'associer entre elles en formant des ponts à l'aide du calcium. L'altération des propriétés mécaniques des produits transformés serait alors atténuée.

Partie 4: Etude de l'impact de la variété, de la transformation sur les polyphénols et l'activité antioxydante des pommes

Cette quatrième partie des résultats est consacrée à l'étude de la composition polyphénolique des pommes fraîches selon la variété et au cours de la transformation industrielle (produit 5^{ème} gamme et spécialité fruitière). Elle s'organise autour de 3 parties.

Le premier chapitre présente un tableau récapitulatif de l'ensemble des dosages réalisés pour la caractérisation chimique des fruits.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de la teneur et de la composition en polyphénols des pommes fraîches à la récolte. En parallèle, l'activité antioxydante de ces composés est étudiée par deux méthodes différentes.

Le troisième chapitre porte sur l'impact de la transformation industrielle sur la teneur et la composition polyphénolique et l'activité antioxydante des fruits au cours des deux types de procédés de transformation. L'impact de la durée de cuisson est aussi analysé.

La dernière partie présente alors un bilan sur l'évolution de ces marqueurs biochimiques des fruits transformés à la récolte.

I. Rappel sur l'ensemble des mesures réalisées

Le tableau 77 présente un bilan de l'ensemble des mesures réalisées pour la réalisation du profil phénolique et l'activité antioxydante des fruits frais et transformés

Tableau 77 : récapitulatif de l'ensemble des mesures réalisées pour la caractérisation chimique des pommes fraîches et transformées.

Stockage	Variété	Cuisson		Type de procédé	Type d'échantillon	Type d'analyse
T0	Braeburn					Extraction des polyphénols selon le protocole présenté dans la section II.3.1.2. des matériels et méthodes.
	Golden Delicious	Sans				
	Granny Smith	25 min	95°C	5 ^{ème} gamme		
	Cripps Pink	40 min				
	Royal Gala					
	Granny Smith	Sans				
	Cripps Pink	45 min	85°C	Spécialité fruitière		
	Royal Gala	60 min				

II. Caractérisation des pommes fraîches : effet variétal

II.1. Introduction

Grâce à leur pouvoir antioxydant élevé, les polyphénols sont des composés à fort intérêt nutritionnel dans la santé humaine. L'étude bibliographique a mis en avant que la variété de pomme était un des éléments principaux déterminant la concentration de ces molécules dans le fruit. Le choix variétal est donc un facteur important à prendre en compte au cours d'une transformation industrielle, si l'on souhaite obtenir des produits riches en ces composés et caractérisés par une activité antioxydante élevée (Van der Sluis *et al.*, 2001). L'effet du stockage n'est pas étudié dans le cadre de ce projet car plusieurs auteurs (Burda *et al.* 1990; Awad et De Jager, 2000) ont déjà mis en évidence une très faible évolution de la teneur en polyphénols au cours d'une conservation prolongée des fruits. Le deuxième chapitre de cette partie consiste donc à suivre l'impact du choix variétal sur la composition et teneur en polyphénols. De plus l'activité antioxydante des fruits est évaluée avec les méthodes ORAC et photochem. Les pommes sélectionnées sont : la Golden Delicious, la Braeburn, la Granny Smith, la Cripps Pink, ainsi que la Royal Gala. Les fruits analysés proviennent des mêmes lots et ont été soumis à la même méthode d'échantillonnage que pour l'étude des polysaccharides pariétaux.

II.2. Etude sur la teneur, le profil polyphénolique et l'activité antioxydante des pommes fraîches: effet de la variété.

II.2.1. Polyphénols

Des ANOVA à 1 facteur sont réalisées pour mettre en évidence l'effet de la variété sur la teneur, la composition polyphénolique des pommes Golden Delicious, Braeburn, Granny Smith, Cripps Pink, et Royal Gala (tableau 78). Pour cette étape, les données utilisées sont exprimées en µg de polyphénols par g d'échantillon frais, afin d'être comparées à la bibliographie. Pour l'étude de l'impact de la transformation les données sont traitées en matière sèche car celle-ci est susceptible d'évoluer au cours du procédé (Colin-Henrion, 2008).

Tableau 78 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 1 facteur sur les variables calculées à partir des analyses de la composition phénolique des pommes.

Composé phénolique	Effet variété	
	F	P
Flavan 3ols		
Catechine	28,27	<0,05
Epicatchine	9,39	<0,05
Dihydrochalcones		
Phloridzine	4,68	0,02
Acides hydroxycinnamiques		
Acide chlorogénique	17,05	<0,05
Flavonols		
Hyperoside	4,83	0,01
Isoquercitrine	36,50	<0,05
Quercitrine	63,92	<0,05
Quercétine	nd	nd
Somme	18,67	<0,05

Les résultats obtenus montrent que l'effet variétal est visible et hautement significatif pour tous les composés dosés (tableau 78). Le tableau 79 présente la composition polyphénolique moyenne des pommes pelées de l'étude. Avant de comparer les résultats des dosages à la littérature, il est important de noter que les procyanidines, qui sont des composés majoritaires dans la chair des fruits n'ont pas été dosés. La proportion de ces macromolécules varie aussi en fonction de la variété de pomme (Guyot *et al.*, 2002a).

Tableau 79 : composition polyphénolique moyenne de la chair des pommes Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Cripps Pink, et Royal Gala. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la variété significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 15

Variété	Teneur en polyphénols (µg/g matière fraîche)								
	Flavan 3ols		Dihydrochalcones	Acides hydroxycinnamiques		Flavonols			Somme
	Cat	Epicat	Phlorid	ac Chloro	Hyperosi	Isoquercit	Quercit	Quercet	
Braeburn	0 ^c	11,7 ^b	7,6 ^{bc}	52,8 ^d	0,1 ^b	0,3 ^a	0,3 ^c	nd	72,7 ^c
Golden Delicious	6,4 ^b	26,5 ^a	13,0 ^a	92,3 ^b	0,0 ^b	0,2 ^a	3,7 ^a	nd	142,1 ^a
Granny Smith	13,7 ^a	22,5 ^a	6,9 ^{bc}	63,1 ^{cd}	0,1 ^b	0,1 ^a	1,3 ^b	nd	107,7 ^b
Cripps Pink	2,5 ^c	27,1 ^a	4,8 ^c	110,2 ^a	0,3 ^a	0,6 ^a	3,7 ^a	nd	149,3 ^a
Royal Gala	2,8 ^c	9,9 ^b	9,5 ^{ab}	74,2 ^c	0,1 ^b	0,2 ^a	0,7 ^c	nd	97,3 ^b

Les données concernant la Braeburn sont proches de celles obtenues par Guyot *et al.* (2002a) ainsi que Schieber *et al.* (2003), même si la teneur en épicatechine est largement inférieure à celle observée par ces 2 des auteurs (tableau 80).

Tableau 80 : composition phénolique moyenne de la chair des pommes Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala, trouvées dans la littérature.

Composé phénolique	Variétés et auteurs									
	Braeburn		Golden Delicious		Granny Smith		Cripps Pink		Royal Gala	
	Guyot <i>et al.</i> 2002a	Schieber <i>et al.</i> 2003	Burda <i>et al.</i> 1990	Guyot <i>et al.</i> 2002a	Guyot <i>et al.</i> 2002a	Perez-Ilzarbe, <i>et al.</i> 1991	Robert <i>et al.</i> 2005	Schieber <i>et al.</i> 2003	Khanizadeh <i>et al.</i> 2008	
Flavan 3ols										
Catechine	8	58	nd	5	23	1	1	44	10	
Epicatechine	124		40	59	96	14	2		67	
Dihydrochalcones										
Phloridzine	7	5,1	10	11	6	8	nd	10	9,5	
Acides hydroxycinnamiques										
Acide chlorogenic	71	43,1	40	84	35	63	27	50	157	
Flavonols										
Hyperoside						0,3				
Isoquercitrine	nd	nd	nd	nd	nd		nd	1,7	1,5	
Quercitrine						nd				
Quercetine						0,09				

Pour la Golden Delicious, la teneur en flavan-3-ols est encore sous estimée par la méthode lorsque l'on compare les résultats à ceux de Burda *et al.* (1990) et Guyot *et al.* (2002a). A l'inverse, la teneur en acide chlorogénique est supérieure. La composition polyphénolique des Granny Smith, est à peu près comparable à celle observée par (Guyot *et al.*, 2002a) ainsi que Perez-Ilzarbe *et al.* (1991). Toutefois, comme précédemment, les teneurs en flavan-3-ols sont

beaucoup plus faibles que celles observées par le premier auteur, alors qu'elles sont supérieures aux données du second. Les teneurs en phloridzine et acide chlorogénique sont identiques à celles de Perez-Illarbe *et al.* (1991). Une seule étude portant sur la composition de la chair de Cripps Pink a été trouvée dans la littérature (tableau 80). Les teneurs pour les composés sont largement supérieures à celles obtenues par Robert *et al.* (2005). Enfin, pour la Royal Gala, les teneurs en flavan-3-ols sont une fois de plus largement inférieures à celles d'autres auteurs (tableau 80). Cependant, des valeurs du même ordre de grandeur sont trouvées pour la phloridzine et les flavonols. La teneur en acide chlorogénique est intermédiaire. De façon plus générale, l'analyse de la chair des pommes avec la méthode HPLC utilisée pour cette étude, indique une concentration majoritaire d'acide chlorogénique et de flavan-3-ols monomères. La part des flavonols est quasi inexistante. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Van der Sluis *et al.* (2001) sur les variétés Jonagold, Cox's Orange, Golden Delicious et Elstar, même si il est nécessaire de prendre en compte l'absence de dosage des procyanidines qui sont les composés les plus fortement représentés dans la chair des pommes (Guyot *et al.*, 2002a). Ainsi, d'après le tableau 80, les variétés Cripps Pink et Golden Delicious sont les plus riches en polyphénols, elles sont directement suivies par la Granny Smith et la Royal Gala. La Braeburn est la pomme pour laquelle moins de composés ont été dosés.

II.2.2. Activité antioxydante

Comme pour l'analyse des polyphénols, des ANOVA à 1 facteur sont réalisées pour mettre en évidence l'effet de la variété sur l'activité antioxydante des pommes de l'étude. L'analyse de la capacité antioxydante est déterminée par le test ORAC et la méthode photochem sur les extraits phénoliques issus des échantillons. Pour cette étape, les données issues du test ORAC sont exprimées en mmol de trolox/kg de matière fraîche afin d'être comparées à la bibliographie. Celles du test Photochem sont exprimées en μ mol/l d'équivalent acide ascorbique, pour les mêmes raisons. Le tableau 81 présente les résultats de ces ANOVA.

Tableau 81 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 1 facteur sur les variables calculées à partir des analyses la capacité antioxydante des pommes.

Méthode de dosage de l'activité antioxydante	Effet variété	
	F	P
ORAC	6,23	<0,05
Photochem	0,86	0,51

Selon la méthode utilisée, la capacité antioxydante des fruits est dépendante de la variété de pomme ou non (tableau 81). Les résultats obtenus avec la méthode ORAC (tableau 82) sont dans

les mêmes ordres de grandeur que ceux d'autres auteurs. Sur les variétés de pommes Red Delicious et Golden Delicious, Wu *et al.* (2004) trouvent des valeurs entre 20 et 25 mmol d'équivalent trolox/kg de matière fraîche. Sur pomme Golden Delicious, Colin-Henrion (2008), indique des valeurs de 16 mmol d'équivalent trolox/kg de matière fraîche.

Tableau 82 : Données moyennes d'évaluation de la capacité antioxydante par deux méthodes, des pommes Braeburn, Golden Delicious, Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet de la variété significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 15

Variété	ORAC	Phochem
	mmol éq trolox/kg mat fraîche	µM équivalent acide ascorbique
Braeburn	31,2 ^a	3246 ^a
Golden Delicious	26,6 ^{ab}	2685 ^a
Granny Smith	18,2 ^{bc}	2746 ^a
Cripps Pink	12,9 ^c	4097 ^a
Royal Gala	24,7 ^{ab}	3288 ^a

D'après les données concernant la méthode ORAC, présentées dans le tableau 82, la pomme Braeburn a la capacité antioxydante la plus élevée. Elle est suivie par le groupe des Royal Gala et Golden Delicious. Avec des valeurs ORAC respectives de 18,2 et 121,9 mmol équivalent trolox/kg de matière fraîche, la Granny Smith et la Cripps Pink constituent le dernier groupe. Par ailleurs, le lien entre la somme des polyphénols et l'activité antioxydante n'est pas évident car la Braeburn est la pomme qui en contient le moins.

Les résultats obtenus avec la méthode photochem n'ont pu être comparés aux données que d'un seul auteur. Les valeurs sont là aussi dans les mêmes ordres de grandeur. Ainsi, sur la chair des variétés Empire Mutsu Ida Red McIntosh Golden Delicious, Red Delicious, Northern Spy, et Cortland, (Tsao *et al.*, 2005) indiquent des valeurs de capacité antioxydante respectives de 1457 1895, 3069, 2967, 2192, 2192, 1629 et 5049 µmolaires d'équivalent acide ascorbique. L'effet variétal n'est pas significatif sur les pommes de notre étude avec la méthode photochem (tableaux 81 et 82). Ceci est notamment dû au manque de répétabilité des analyses, associées certainement à la méthode d'échantillonnage qui prend en compte la variabilité des fruits. Par ailleurs, selon Tsao *et al* (2005), la capacité antioxydante mesurée par la méthode photochem est liée directement à la présence de certains polyphénols dans la chair des pommes. En effet, ces auteurs indiquent de très fortes corrélation positives entre une réponse élevée au test et une concentration forte en acide chlorogénique de l'échantillon. Ceci est vérifié pour la variété Cripps Pink de notre étude.

II.2.3. Conclusion

L'analyse de la teneur, la composition polyphénolique et la capacité antioxydante des fruits, a mis en avant l'effet important de la variété. Les pommes dont la chair est la plus riche en composés phénoliques sont la Cripps Pink et la Golden Delicious. Celles dont l'activité antioxydante (estimée par la méthode ORAC) est la plus élevée sont la Braeburn et la Golden Delicious. Le choix variétal semble donc être un facteur important à prendre en compte si l'on souhaite obtenir des produits transformés riches en ces composés. L'analyse du devenir des polyphénols et de l'activité antioxydante au cours de la transformation sera traitée dans les chapitres suivants. Suite à la faible répétabilité des données photochem, seule la méthode ORAC sera conservée pour la suite des résultats.

III. Impact de la transformation sur la teneur, le profil polyphénolique et l'activité antioxydante des pommes

III.1. Introduction

D'après les différents travaux mentionnés dans l'étude bibliographique, les traitements thermiques appliqués lors de procédés industriels sont susceptibles d'entraîner des pertes de polyphénols. Bien que ces évolutions soient variables en fonction des fruits ou légumes testés, certains auteurs (Renard 2005b; Rickman. *et al.*, 2007), mettent en évidence une solubilisation d'une part de ces composés dans les jus de cuisson. D'autres, (Van der Sluis *et al.*, 2005), indiquent une diminution de la stabilité des polyphénols due à des phénomènes d'hydrolyse acide. Très peu de travaux se sont intéressés à l'impact de la cuisson sur les polyphénols des pommes. Colin-Henrion (2008), a mis à jour l'effet d'un traitement thermique sur ces composés, lors du procédé de transformation des pommes en compote. Bien que cette étude apporte de nombreuses informations sur leur évolution, l'impact de la durée de cuisson et de la variété, ne sont en revanche pas traités. De plus aucune information n'a été trouvée dans la littérature sur le devenir des polyphénols de pommes, au cours des procédés 5^{ème} gamme et spécialité fruitière. Dans ce cadre, une étude de l'impact de ces transformations sur les composés phénoliques et l'activité antioxydante des fruits est réalisée. La deuxième partie de ce chapitre porte sur le procédé 5^{ème} gamme. Les variétés testées sont la Braeburn, la Golden Delicious, la Granny Smith, la Cripps Pink et la Royal Gala. Dans la troisième partie, l'impact du procédé spécialité fruitière est évalué sur les variétés, Cripps Pink et Royal Gala.

III.2. Pommes 5^{ème} gamme

III.2.1. Polyphénols

III.2.1.1. Résultats et discussion

Des ANOVA à deux facteurs (effet variété et effet de la cuisson) sont réalisées pour mettre en évidence l'effet du procédé sur la teneur et la composition phénolique des pommes. Par ailleurs, les données traitées sont exprimées par rapport à la matière sèche du produit. En effet, l'évolution des polyphénols peut être masquée par des différences dans la teneur en eau des produits. La matière sèche est alors estimée par le rendement de lyophilisation corrigé de la teneur en eau résiduelle (Colin-Henrion, 2008). Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 83.

Tableau 83 : valeurs F de Fisher et probabilités associées des ANOVA à 2 facteurs sur la teneur en matière sèche produits et leur composition polyphénolique.

Paramètre mesuré	Effet variétal		Effet traitement thermique		Interaction variété x traitement thermique	
	F	P	F	P	F	P
Composés phénoliques						
(mg/kg de matière sèche)						
Flavan 3ols						
Catechine	52,15	<0,05	20,48	<0,05	9,10	<0,05
Epicatechine	20,55	<0,05	16,36	<0,05	12,24	<0,05
Dihydrochalcones						
Phloridzine	37,31	<0,05	25,52	<0,05	1,74	0,13
Acides hydroxycinnamiques						
Acide chlorogénique	18	<0,05	29,54	<0,05	8,68	<0,05
Flavonols						
Hyperoside	1,2	0,33	1,20	0,32	1,07	0,41
Isoquercitrine	10,26	<0,05	6,08	0,01	4,33	<0,05
Quercitrine	229,67	<0,05	1,83	0,18	1,71	
Quercétine	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Somme des polyphénols	8	<0,05	32,81	<0,05	8,88	<0,05
Matière sèche produits (%)	9,54	<0,05	0,06	0,94	1	0,45

La composition polyphénolique des fruits évolue en fonction de la variété et au cours du procédé. Ses effets sont surtout significatifs sur les flavan-3-ols, les dihydrochalcones et les acides hydroxycinnamiques. De plus des interactions significatives apparaissent pour tous ces composés, à l'exception de la phloridzine. Contrairement ce qui a été observé par Colin-Henrion

(2008) dans la compote de pomme, la matière sèche des fruits n'évolue pas significativement au cours du procédé 5^{ème} gamme, et ce indépendamment de la variété.

Le tableau 84 présente l'évolution de la composition polyphénolique moyenne ainsi que la matière sèche, au cours du procédé 5^{ème} gamme, en fonction de la variété de pomme.

Tableau 84 : évolution des composés phénoliques et de la matière sèche des pommes au cours du procédé 5^{ème} gamme, en fonction de la variété. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet du traitement thermique significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 45

Variété	Traitement thermique (min)	Composés phénoliques (mg/kg de matière sèche)								Somme	Matière sèche (%)
		Flavan 3ols		Dihydrochalcones	Acides hydroxycinnamiques	Flavonols					
		Catéchine	Epicatechine	Phloridzine	Acide Chlorogénique	Hyperoside	Isoquercitrine	Quercitrine	Quercetine		
Braeburn	Sans	0	87 ^a	57 ^b	393 ^c	0 ^a	2 ^b	2 ^b	0	541 ^b	13,4 ^a
	25	0	65 ^a	89 ^a	801 ^b	1 ^a	3 ^a	3 ^a	0	962 ^a	13,2 ^a
	40	0	68 ^a	88 ^a	923 ^a	1 ^a	3 ^a	3 ^a	0	1086 ^a	13,5 ^a
Golden Delicious	Sans	47 ^a	192 ^a	94 ^b	670 ^b	0 ^a	1 ^b	27 ^a	0 ^b	1031 ^a	13,8 ^a
	25	40 ^a	185 ^{ab}	158 ^a	735 ^a	1 ^a	5 ^a	26 ^a	3 ^a	1152 ^a	13,7 ^a
	40	24 ^b	142 ^b	140 ^a	638 ^b	0 ^a	1 ^b	25 ^a	3 ^a	972 ^b	14,1 ^a
Granny Smith	Sans	104 ^a	178 ^b	46 ^b	422 ^a	0 ^a	1 ^b	9 ^a	0 ^b	761 ^b	14,9 ^a
	25	133 ^a	368 ^a	81 ^a	488 ^a	1 ^a	2 ^a	8 ^a	2 ^a	1082 ^a	15,4 ^a
	40	32 ^b	100 ^b	80 ^a	533 ^a	1 ^a	1 ^a	8 ^a	2 ^a	757 ^b	13,9 ^a
Cripps Pink	Sans	16 ^b	170 ^a	30 ^b	693 ^a	2 ^a	4 ^a	24 ^a	0 ^a	939 ^a	15,9 ^a
	25	45 ^a	137 ^{ab}	71 ^a	799 ^a	1 ^a	2 ^a	24 ^a	2 ^a	1080 ^a	15,4 ^a
	40	2 ^b	91 ^b	55 ^{ab}	624 ^a	2 ^a	3 ^a	18 ^b	3 ^a	799 ^a	15,6 ^a
Royal Gala	Sans	19 ^b	70 ^b	66 ^a	517 ^b	0 ^a	1 ^a	5 ^a	0	679 ^b	14,4 ^a
	25	49 ^a	190 ^a	70 ^a	943 ^a	1 ^a	1 ^a	6 ^a	0	1261 ^a	14,2 ^a
	40	47 ^a	190 ^a	83 ^a	976 ^a	1 ^a	1 ^a	6 ^a	0	1303 ^a	15,1 ^a

La composition polyphénolique des pommes cuites est proche de celle observée par Colin-Henrion (2008) dans les compotes. Aucune autre référence bibliographique n'a été trouvée à ce sujet. L'évolution des polyphénols des fruits au cours de la transformation industrielle dépend de la variété de pomme testée ainsi que de la durée du traitement thermique. La teneur en polyphénols totaux des Braeburn, Granny Smith et Royal Gala augmente après un traitement thermique de 25 minutes à 95°C. Cette augmentation se poursuit lors d'un barème de transformation plus long, pour les variétés Braeburn et Royal Gala. L'inverse à lieu pour la Granny Smith. Dans le cas de la Golden Delicious et de la Cripps Pink, la transformation n'entraîne aucune modification sur la teneur en composés phénoliques. Une chute est observée sur la Golden Delicious pour des barèmes plus longs. En revanche, cette teneur reste constante pour la Cripps Pink. L'évolution globale des polyphénols au cours du procédé 5^{ème} gamme est essentiellement dépendante de celle des flavan-3-ols, dihydrochalcones et acides hydroxycinnamiques, mais pas ou peu des flavonols, car ceux-ci sont généralement absents dans la chair des pommes, mais majoritaires dans la peau des fruits (tableaux 3 et 4). En fonction de la famille de composés dosés et de la variété de pomme, la cuisson entraîne une augmentation ou un maintien de la concentration.

Ainsi pour les flavan-3-ols, l'application d'un traitement thermique de 95°C pendant 25 minutes, sur les variétés Braeburn et Golden Delicious, ne provoque aucune modification sur la catéchine et l'épicatéchine. En revanche, pour la Cripps Pink et la Royal Gala, une augmentation en catéchine est observée. Sur la Granny Smith, la teneur en épicatechine croît. Pour des transformations plus longues, sur la majorité des variétés de pommes testées, une diminution importante de la teneur de ces deux composés dans les produits, est mise en évidence. Seules la Braeburn et la Royal Gala ne sont pas concernées par ce phénomène. Dans le cas de la phloridzine, une augmentation marquée de la teneur est observée sur toutes les variétés, à l'exception de la Royal Gala. L'application d'un traitement de plus longue durée n'entraîne aucunes modifications significatives, sauf sur la Cripps Pink dont la teneur de ce composé diminue de 22% environ. Dans le cas de l'acide chlorogénique pour les variétés Braeburn, Golden Delicious, et Royal Gala, une augmentation de la teneur est observée après transformation. Aucune évolution significative n'est visible pour la Granny Smith et la Cripps Pink et ce, quelle que soit la durée du traitement thermique. En revanche, pour la Braeburn, cette teneur continue à augmenter de façon importante pour une cuisson de 40 minutes à 95°C. L'inverse à lieu pour la Golden Delicious.

L'étape de cuisson du procédé 5^{ème} gamme entraîne une croissance de la teneur en polyphénols pour les variétés Granny Smith, Braeburn et Royal Gala. Celle-ci continue à augmenter pour la Braeburn, se maintient pour la Cripps Pink et la Royal Gala ou diminue pour la Golden Delicious et la Granny Smith.

D'après ces résultats, l'augmentation ou le maintien des polyphénols dans les produits serait dû à des phénomènes de solubilisation dans les jus de cuisson. En effet, les pommes sont isolées dans des poches scellées sous vide lors de leur pasteurisation. Ces composés pourraient diffuser de la chair fruits vers l'extérieur, mais ils restent maintenus au sein des produits car ils sont dans une enceinte fermée. Leur teneur reste donc constante, ou augmente. Ces observations concordent avec celles de Renard (2005b) pour la cuisson des poires, de Chaovanalikit et Wrolstad (2004) pour la stérilisation de cerises en conserve, ou encore de Amakura *et al.* (2000) pour la transformation de baies rouges en confiture. Par ailleurs, Van der Sluis, Dekker *et al.* (2005) indiquent une bonne stabilité de la phloridzine et de l'acide chlorogénique dans des jus de pommes stockés à 80°C. De plus, dans le cadre de la transformation de pommes en compotes, Colin-Henrion (2008), évoque une extraction plus aisée de ces composés sur fruits cuits que sur fruits frais, qui serait à l'origine de l'augmentation de cette teneur. Cette évolution serait donc due à un problème de méthodologie.

Dans le cas d'une diminution des polyphénols lors de traitements thermiques plus importants, l'hypothèse d'une dégradation due à la température, en milieu acide par hydrolyse acide peut être évoquée (Van der Sluis *et al.*, 2005; Colin-Henrion, 2008). Ce phénomène a été observé sur les procyanidines par (Hamazu *et al.*, 2007) lors de la cuisson de coings et sur les acides hydroxycinnamiques dans le cadre d'essais sur la cuisson des poires (Renard, 2005b). Par ailleurs, dans d'autres produits tels que les jus d'orange (Gil-Izquierdo *et al.*, 2002), ou les nectars de fraise (Klopotek *et al.*, 2005), l'étape de stérilisation est critique car elle entraîne des diminutions importantes de la teneur en composés polyphénoliques.

III.2.1.2. Conclusion

L'influence du procédé 5^{ème} gamme sur la teneur et la composition polyphénolique des pommes est dépendante de la variété. Ainsi, l'étape de cuisson marque une augmentation globale de ces composés pour les pommes Granny Smith, Braeburn et Royal Gala, ou un maintien pour les autres variétés. Ce phénomène serait dû à une solubilisation des polyphénols dans les jus de cuisson, induite par la température imposée. Lors de barèmes de cuisson plus longs, une dégradation thermique est observée sur les variétés Granny Smith et Golden Delicious. Ce phénomène est plus prononcé sur la Granny Smith certainement car la perte n'est plus compensée

par la solubilisation de composés phénoliques. L'évolution de l'activité antioxydante des extraits polyphénoliques au cours du procédé 5^{ème} gamme est également suivie.

III.2.2. *Activité antioxydante*

III.2.2.1. *Résultats et discussion*

Comme pour l'analyse des polyphénols, des ANOVA à 2 facteurs sont réalisées pour mettre en évidence l'effet de la variété et des traitements thermiques sur l'activité antioxydante des pommes de l'étude. L'analyse de la capacité antioxydante est déterminée uniquement par le test ORAC. Les résultats obtenus avec la méthode photochem ne sont pas traités, suite au manque de répétabilité des données obtenues sur les échantillons frais (§ I.2.2.). Les données issues du test ORAC sont exprimées en mmol de trolox/kg de matière fraîche afin d'être comparées aux données de la bibliographie, mais aussi car il a été montré dans le chapitre précédent que l'humidité résiduelle des produits restait constante au cours de la transformation. Le tableau 85 présente les résultats de ces ANOVA.

Tableau 85 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les variables calculées à partir des analyses la capacité antioxydante des pommes.

Activité antioxydante	Effet variétal		Effet traitement thermique		Interaction variété x traitement thermique	
	F	P	F	P	F	P
Test ORAC	18,9	<0,05	9,19	<0,05	2,96	<0,05

La capacité antioxydante des produits est donc dépendante de la variété de pomme testée et de la durée des traitements thermiques (tableau 85). Par ailleurs, l'interaction significative indique que la modification des valeurs ORAC, induite par le procédé varie en fonction de la matière première utilisée. Le tableau 86 présente l'évolution de la capacité antioxydante des fruits, en fonction de la variété et de la durée du traitement thermique au cours du procédé 5^{ème} gamme.

Tableau 86 : évolution de la capacité antioxydante des pommes au cours du procédé 5^{ème} gamme, en fonction de la variété. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet du traitement thermique significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 45

Variété	Traitement thermique (min)	Capacité antioxydante (mmol trolox/kg de matière fraîche)
Braeburn	Sans	31,2 ^a
	25	26,1 ^{ab}
	40	25,0 ^b
Golden Delicious	Sans	26,6 ^a
	25	30,1 ^a
	40	12,1 ^b
Granny Smith	Sans	18,2 ^a
	25	22,0 ^a
	40	14,9 ^a
Cripps Pink	Sans	12,9 ^a
	25	13,4 ^a
	40	11,7 ^a
Royal Gala	Sans	24,7 ^a
	25	26,2 ^a
	40	24,7 ^a

Les résultats obtenus avec la méthode ORAC sont dans les mêmes ordres de grandeur que ceux de Wu *et al.* (2004) sur les pommes fraîches Red et Golden Delicious. Sur pomme transformée (type compote), Colin-Henrion (2008), indique des valeurs 20,1 mmol de trolox/kg de matière fraîche. Aucune donnée ORAC n'a été trouvée dans la bibliographie sur des extraits de fruits 5^{ème} gamme. En fonction de la variété de pomme, la valeur ORAC des produits évolue différemment au cours de la cuisson (tableau 86). Pour la Braeburn et la Golden Delicious, une diminution est visible. Celle-ci est plus importante pour des traitements thermiques de 40 minutes à 95°C. Par ailleurs, la Golden Delicious semble plus sensible au procédé car une cuisson longue entraîne une baisse d'environ 54% de la valeur ORAC alors qu'elle n'est que de 19% pour la Braeburn. En revanche, aucune évolution significative n'est mise en évidence pour les pommes Granny Smith, Cripps Pink et Royal Gala. D'après la littérature, plusieurs auteurs indiquent des effets néfastes des traitements thermiques sur l'activité antioxydante. Ainsi, lors de la pasteurisation (85°C, 5min) des jus et nectars de fraise Klopotek *et al.* (2005), mettent en évidence une réduction de 50% de l'activité antioxydante. Pour la pasteurisation (95°C, 30 sec) de pulpe d'orange, Gil-Izquierdo *et al.* (2002) révèlent une diminution de 47% de la capacité antioxydante. La cuisson de carottes dans l'eau a les mêmes conséquences (Prior *et al.*, 2005). Cependant, dans d'autres légumes, tels que la tomate, les traitements thermiques peuvent maintenir, voire augmenter la capacité antioxydante des produits (Dewanto *et al.*, 2002 ; Prior *et al.*, 2005).

La modification de la capacité antioxydante des fruits 5^{ème} peut être liée aux modifications de la teneur en polyphénols apparaissant au cours du procédé (Tsao *et al.*, 2005). Pour vérifier cela dans le cadre de notre étude, une matrice des corrélations est réalisée sur l'ensemble des données.

Les résultats ne mettent en évidence aucune corrélation significative au seuil de 5%. Cela est certainement dû au fait que les procyanidines n'ont pas été dosées dans les extraits. En effet, ces composés sont caractérisés par une forte capacité à capter les radicaux libres. L'activité antioxydante aussi peut être dépendante d'autres facteurs tels que les composés de Maillard (Nicoli *et al.*, 1999). Ces composés se formeraient lors de la pasteurisation des fruits, et seraient susceptibles de maintenir la capacité antioxydante du produit alors que des changements sont observés dans la composition phénolique (cas de la Granny Smith).

III.2.2.2. Conclusion

Le suivi de l'évolution de la capacité antioxydante au cours du procédé 5^{ème} gamme, en fonction de la variété de pomme a permis d'identifier les fruits ayant les valeurs ORAC les plus élevées, mais aussi de suivre leur devenir au cours de la transformation. Braeburn, Golden Delicious sont les pommes les plus antioxydantes. Cependant, l'application de traitements thermiques de longue durée réduit de façon importante cette capacité. Ce n'est pas le cas sur les variétés Royal Gala, Granny Smith, et Cripps Pink, qui maintiennent leur valeur ORAC. Ces changements peuvent être induits par la formation de composés de Maillard caractérisés par une forte activité antioxydante.

III.2.3. Bilan sur le procédé 5^{ème} gamme

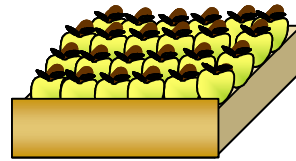
L'influence du procédé 5^{ème} gamme sur la teneur, la composition polyphénolique et la capacité antioxydante des pommes est dépendante de la variété.

Pour les pommes Granny Smith, Braeburn et Royal Gala, l'étape de cuisson du procédé marque une augmentation globale de ces composés alors que se maintient pour les autres variétés. Les polyphénols sont détectés en quantité supérieure dans une partie des produits transformés car les traitements thermiques imposés ont provoqué une extraction facilitée de ces composés. Cependant, si les barèmes de cuisson sont allongés, une dégradation thermique est observée sur les variétés Granny Smith et Golden Delicious certainement car la perte n'est plus compensée par la solubilisation de nouveaux composés phénoliques. La dégradation thermique des polyphénols serait visible pour des traitements plus drastiques, comme a pu le montrer Colin-Henrion (2008) dans le cadre de la transformation de pomme en compotes.

Selon la variété de pomme, la capacité antioxydante se maintient ou diminue au cours du procédé. Pour le cas des Royal Gala, Granny Smith, et Cripps Pink dont les valeurs ORAC n'évoluent pas ou peu, la formation de composés de Maillard, fortement antioxydants peut être une explication.

Le procédé 5^{ème} gamme semble donc être adapté à la conservation des fruits, car il n'altère pas de façon importante les marqueurs d'intérêt nutritionnel que sont les polyphénols.

L'évolution de la teneur, composition polyphénolique et capacité antioxydante des pommes au cours de la transformation est résumée dans la figure 61.



RECOLTE

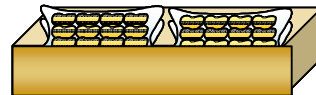
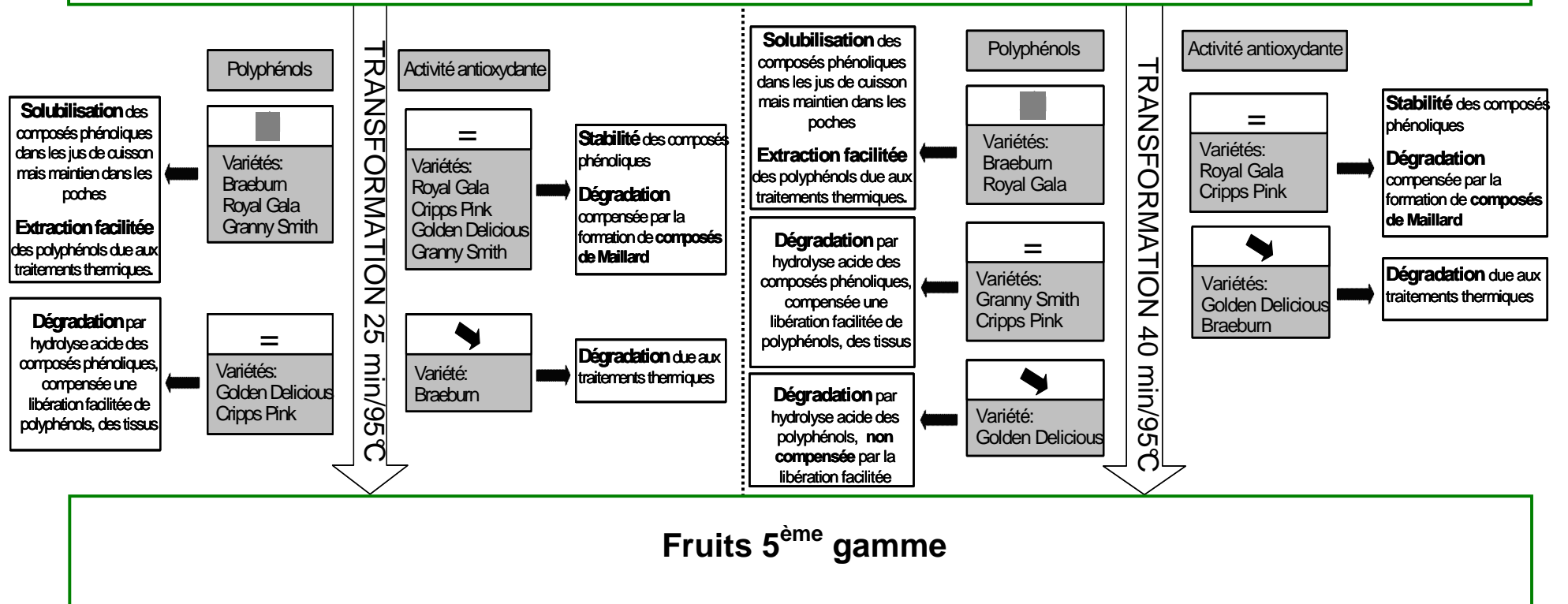


Figure 61 : schéma récapitulatif de l'ensemble des hypothèses émises sur l'impact du procédé de transformation 5^{ème} gamme sur la teneur en polyphénols des pommes et leur activité antioxydante.

III.3. Spécialités fruitières

III.3.1. Polyphénols

III.3.1.1. Résultats et discussion

Comme pour les fruits 5^{ème} gamme, des ANOVA à deux facteurs (effet variété et effet de la cuisson) sont réalisées pour mettre en évidence l'effet du procédé sur la teneur et la composition phénolique des pommes. Dans ce cas aussi, les données traitées sont exprimées par rapport à la matière sèche du produit, car l'évolution des polyphénols peut encore plus être masquée par des différences de teneur en eau. En effet, les spécialités fruitières ne comprennent que 80% de pommes, le reste étant constitué de saccharose et d'additifs. La matière sèche « pomme » est alors estimée par le rendement de lyophilisation des produits, corrigé de la teneur en eau résiduelle et du pourcentage de saccharose et d'additifs ajoutés dans la recette. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 87.

Tableau 87 : valeurs F de Fisher et probabilités associées des ANOVA à 2 facteurs sur la teneur en matière sèche produits et leur composition polyphénolique.

Paramètre mesuré	Effet variétal		Effet traitement thermique		Interaction variété x traitement thermique	
	F	P	F	P	F	P
Composés phénoliques						
(mg/kg de matière sèche)						
Flavan-3-ols						
Catechine	0,08	NS	6,87	<0,05	0,09	NS
Epicatchine	6,63	<0,05	29,77	<0,05	6,16	<0,05
Dihydrochalcones						
Phloridzine	0,35	NS	1,61	NS	2,31	NS
Acides hydroxycinnamiques						
Acide chlorogénique	3,79	NS	55,57	<0,05	3,64	NS
Flavonols						
Hyperoside	36,03	<0,05	3,88	NS	5,43	<0,05
Isoquercitrine	20	<0,05	1,43	NS	6,91	<0,05
Quercitrine	92,8	<0,05	11,25	<0,05	6,36	<0,05
Quercétine	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Somme des polyphénols	5,68	<0,05	57,68	<0,05	3,23	<0,05
Matière sèche produits (%)	234	<0,05	3409,6	<0,05	7,56	<0,05

Le procédé a un impact sur la composition phénolique des pommes. Ses effets sont significatifs sur les flavan-3-ols, l'acide chlorogénique et les quercitrines (même si ce dernier composé est à des concentrations minimales dans la chair des fruits). De plus des interactions significatives apparaissent pour l'épicatéchine et la totalité des flavonols. Par ailleurs, la teneur en matière sèche de la fraction pomme des spécialités fruitières évolue de façon significative au cours du procédé, ce qui est en accord avec les observations de Colin-Henrion (2008), sur l'étape de sucrage des fruits avant pasteurisation, dans le procédé compote.

Le tableau 88 présente l'évolution de la composition polyphénolique moyenne ainsi que la matière sèche, au cours du procédé spécialité fruitière, en fonction de la variété de pomme.

Tableau 88 : évolution des composés phénoliques et de la matière sèche des pommes au cours du procédé « spécialité fruitière », en fonction de la variété. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet du traitement thermique significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 18

Variété	Traitement thermique (min)	Composés phénoliques (mg/kg de matière sèche)								Somme	Matière sèche (%)
		Flavan 3ols		Dihydrochalcones	Acides hydroxycinnamiques	Flavonols					
		Catéchine	Epicatéchine	Phloridzine	Acide Chlorogénique	Hyperoside	Isoquercitrine	Quercitrine	Quercetine		
Cripps Pink	Sans	16 ^a	170 ^a	30 ^a	693 ^a	2 ^{ab}	4 ^a	24 ^a	nd	939 ^a	16 ^b
	45	0 ^b	14 ^b	40 ^a	328 ^b	3 ^a	2 ^a	16 ^{ab}	nd	405 ^b	24 ^a
	60	0 ^b	16 ^b	28 ^a	225 ^c	2 ^b	3 ^a	11 ^b	nd	286 ^c	24 ^a
Royal Gala	Sans	19 ^a	70 ^a	66 ^a	517 ^a	0 ^{ab}	1 ^b	5 ^a	nd	679 ^a	14 ^c
	45	0 ^a	18 ^b	25 ^a	303 ^b	0 ^b	2 ^{ab}	3 ^b	nd	350 ^b	23 ^a
	60	0 ^a	5 ^b	26 ^a	238 ^c	1 ^a	2 ^a	3 ^b	nd	275 ^c	22 ^b

Au cours du procédé, une augmentation importante (33 et 40% respectivement) de la matière sèche de la fraction pomme des produits est observée, pour les deux variétés (tableau 88). Lorsque le traitement thermique appliqué est plus long (60 minutes à 85°C), la teneur en matière sèche des produits reste constante. Cette augmentation peut être le résultat d'une part de l'étape de cubage des fruits, où une perte en eau des cubes de pomme est susceptible d'arriver, et d'autre part de l'étape de cuisson, à laquelle le produit peut être concentré.

L'évolution de la composition phénolique au cours du procédé de transformation, est semblable d'un composé à l'autre (tableau 88). De la pomme fraîche à la spécialité fruitière, une diminution de la teneur en polyphénols totaux est mise en évidence. Cette évolution est due majoritairement à la chute de la teneur en acide chlorogénique ainsi que de l'épicatéchine dans les produits. Ces résultats concordent avec ceux de Colin-Henrion (2008), car cet auteur observe une évolution similaire des composés phénoliques, à l'étape de sucrage des fruits avant pasteurisation dans le procédé compote. Aucune autre référence bibliographique n'a été trouvée dans la littérature sur l'évolution des polyphénols au cours de la transformation de pommes en spécialités fruitières. La diminution de la teneur en composés phénoliques dans les produits semble aussi liée à la durée de cuisson. En effet, plus les traitements thermiques appliqués sont longs plus les polyphénols sont dégradés, et ce malgré l'augmentation de la matière sèche de la fraction pomme des produits. Différentes étapes du procédé peuvent contribuer à la dégradation des polyphénols dans les spécialités fruitières.

Le cubage, est susceptible de favoriser la perte de certains de ces composés. Il peut notamment expliquer en partie la diminution de l'acide chlorogénique et la disparition de la catéchine, car ces composés sont les substrats majeurs des polyphénoloxydases, qui sont responsables du brunissement enzymatique (De Rigal, 2001). Ces phénomènes sont d'autant plus importants que lors de l'étape de cuisson, la vitesse de montée en température du produit n'est pas maîtrisée. Il se peut donc que celui-ci soit maintenu un certain temps à une température favorable à l'activité des polyphénoloxydases.

Lorsque le mélange a atteint les 85°C, une dégradation thermique des polyphénols peut avoir lieu. Ce phénomène a été mis en évidence sur d'autres produits tels que les jus d'orange (Gil-Izquierdo *et al.*, 2002), ou les nectars de fraise (Klopotek *et al.*, 2005) dans lesquels l'étape de stérilisation provoque des diminutions importantes de la teneur en composés phénoliques.

III.3.1.2. Conclusion

Le procédé de transformation des fruits en « spécialités fruitières » a une forte influence sur la teneur et la composition polyphénolique des pommes. Alors que dans le procédé 5^{ème} gamme, une augmentation de ces composés était mise en évidence, l'inverse a lieu dans ce cas-ci. Une forte dégradation est observable entre les fruits frais et transformés. Cet effet est dû d'une part à l'étape de cubage, où une activation des polyphénoloxydases est possible, et d'autre part à l'étape de cuisson, où une dégradation thermique est visible. Tous ces phénomènes ont lieu malgré l'augmentation de la matière sèche de la fraction pomme à la cuisson. A la suite de ces résultats, le suivi de la capacité antioxydante des pommes au cours du procédé peut être réalisé pour vérifier si la dégradation des polyphénols a un effet sur la valeur ORAC des produits.

III.3.2. Activité antioxydante

III.3.2.1. Résultats et discussion

Dans un premier temps, afin de comparer la capacité antioxydante des spécialités fruitières à celle d'autres auteurs, les données sont exprimées par rapport au produit frais, sans tenir compte du pourcentage de pomme dans la recette. Ainsi, pour les variétés Royal Gala et Cripps Pink, les valeurs ORAC entre fruit frais et transformé sont respectivement les suivantes : 24,7 ($\pm 6,2$) et 12,9 ($\pm 1,9$) mmol de trolox/kg de fruit frais ainsi que 30,6 ($\pm 0,5$) et 134,4 ($\pm 53,5$) mmol de trolox/kg de spécialité fruitière. Les valeurs obtenues sur fruits frais sont cohérentes avec celle de Wu *et al.* (2004) (environ 25 mmol d'équivalent trolox/kg de matière fraîche) et Colin-Henrion (2008) (15,9 mmol de trolox/kg de matière fraîche). La valeur ORAC des spécialités fruitières à base de pomme Royal Gala est supérieure d'environ 20% à celle des fruits frais, ce qui correspond finalement à des valeurs proches de celles relevées par Colin-Henrion (2008) dans la compote (20,1 mmol de trolox/kg de matière fraîche). En revanche, les valeurs obtenues sur les produits transformés à base de Cripps Pink, sont supérieures d'environ 90% à celle des produits frais, malgré un coefficient de variation très élevé. Ces résultats surprenants indiquent que le choix variétal peut s'avérer très important si l'on souhaite préserver ou augmenter la capacité antioxydante de ces produits. De plus, face à des coefficients de variation aussi élevés, on peut se permettre de remettre en cause la validité de cette méthode pour analyser des produits complexes tels que celui-ci, bien que celle-ci soit fortement plébiscitée actuellement pour l'analyse de la capacité antioxydante (Prior *et al.*, 2005). Aucune autre donnée sur de tels produits n'a été retrouvée dans la littérature.

Des ANOVA à 2 facteurs sont réalisées pour mettre en évidence l'effet de la variété et des traitements thermiques sur l'activité antioxydante des pommes de l'étude. A l'inverse de ce qui a été réalisé pour le procédé 5^{ème} gamme, les données issues du test ORAC sont traitées en mmol de trolox/kg de matière sèche « pomme », car il a été montré dans la première partie que l'humidité relative des fruits diminuait au cours de la transformation en spécialité fruitière. Le tableau 89 présente les résultats de ces ANOVA.

Tableau 89 : valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA à 2 facteurs sur les variables calculées à partir des analyses la capacité antioxydante des pommes.

Activité antioxydante	Effet variétal		Effet traitement thermique		Interaction variété x traitement thermique	
	F	P	F	P	F	P
Test ORAC	7,46	<0,05	10,56	<0,05	12,14	<0,05

La capacité antioxydante des produits est donc dépendante de la variété de pomme testée et de la durée des traitements thermiques (tableau 89). Par ailleurs, l'interaction significative indique que la modification des valeurs ORAC, induite par le procédé varie en fonction de la matière première utilisée. Le tableau 90 présente l'évolution de la capacité antioxydante des fruits, en fonction de la variété et de la durée du traitement thermique appliqué au cours du procédé.

Tableau 90 : évolution de la capacité antioxydante des pommes au cours du procédé 5^{ème} gamme, en fonction de la variété. Les lettres minuscules différentes indiquent un effet du traitement thermique significatif au test LSD de Fisher à 5%. n = 18.

Variété	Traitement thermique (min)	Capacité antioxydante (mmol trolox/kg de matière sèche « pomme »)
Cripps Pink	Sans	81 ^b
	45	568 ^a
	60	137 ^b
Royal Gala	Sans	173 ^a
	45	136 ^a
	60	104 ^a

Les résultats obtenus par rapport à la matière sèche « pomme », n'indiquent aucun effet du procédé sur l'activité antioxydante des Royal Gala. Cependant, pour la Cripps Pink, un traitement thermique de 45 minutes à 85°C entraîne une augmentation très importante de la valeur ORAC (tableau 90), même s'il est nécessaire de tenir compte du coefficient de variation très élevé pour cet échantillon (C.V.≈60%). Pour des barèmes plus longs (60 minutes à 85°C), la capacité antioxydante est de nouveau réduite et redevient équivalente à celle de la pomme fraîche. Comme précédemment, nous n'avons retrouvé aucune donnée ORAC dans la bibliographie sur ce type de procédé. En revanche, certains auteurs tels que Nicoli *et al.*, (1999), expliquent l'augmentation ou

le maintien de l'activité antioxydante des produits, par la formation de composés de Maillard, qui sont caractérisés par leur forte capacité à capturer les radicaux libres (Yilmaz et Toledo 2005; Gómez-Ruiz *et al.*, 2008). Cette formation de nouveaux composés se ferait en parallèle d'une dégradation des polyphénols natifs des fruits. Dans le cas de la Cripps Pink, la diminution des valeurs ORAC entre 45 et 60 minutes de traitements thermiques à 85°C, serait due à une non compensation des polyphénols dégradés par les produits de Maillards néoformés. D'après la littérature, l'oxydation des polyphénols peut également modifier la capacité antioxydante des produits. Nicoli *et al.* (1999) et Kallithraka *et al.* (2009), indiquent que dans certains cas, les polyphénols oxydés présentent une capacité à piéger les radicaux, supérieure à celle des polyphénols natifs. Cette hypothèse, s'expliquerait par le fait que les composés phénoliques condensés aurait une capacité antioxydante 15 à 30 fois supérieure à celle des monomères (Hagerman *et al.*, 1998). Ce phénomène peut donc avoir contribué au maintien ou à l'augmentation des valeurs ORAC dans les spécialités fruitières, car un brunissement enzymatique modéré des produits à pu apparaître lors des phases de découpe et de montée en température, non maîtrisées, lors du procédé de transformation.

III.2.2.2. Conclusion

Par l'analyse de la capacité antioxydante des pommes au cours du procédé de transformation « spécialité fruitière », il a été possible d'évaluer quel l'impact de ce traitement sur les valeurs ORAC des fruits. Pour les deux variétés testées (Royal Gala et Cripps Pink), contrairement à ce qui était attendu, le procédé entraîne un maintien, ou une augmentation de la capacité antioxydante des produits, alors qu'une dégradation des composés phénoliques a été observée précédemment. Ces modifications peuvent être dues à la formation de composés de Maillard, ou par certains composés phénoliques oxydés, qui peuvent dans certains cas être caractérisés par une activité antioxydante élevée.

III.3.3. Bilan sur les « spécialités fruitières »

La transformation des pommes en spécialités fruitières, entraîne de fortes modifications dans la teneur et la composition polyphénolique des fruits. Quelle que soit la variété considérée (Cripps Pink ou Royal Gala), les différentes étapes de ce procédé entraînent à terme une diminution importante des composés phénoliques :

- à la découpe, les enzymes responsables du brunissement (polyphénoloxydases et peroxydases) sont activées et mises au contact de leurs substrats préférentiels : acide chlorogénique et catéchine ;

- lors de la montée en température des produits, ces enzymes peuvent encore être actives car la durée de cette étape n'est pas maîtrisée. Le brunissement peut donc être accentué si les enzymes ne sont pas détruites assez rapidement ;
- lors de l'étape de cuisson, une dégradation des polyphénols, provoquée par la température (85°C) est visible.

L'effet du procédé sur la capacité antioxydante des fruits est surprenant. Alors qu'une perte était attendue, on observe un maintien ou une augmentation de ce paramètre entre les pommes fraîches et les produits transformés. Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'avoir contribué à ces modifications :

- l'oxydation des composés phénoliques lors des étapes de découpe et de montée en température des produits. Plusieurs auteurs (Nicoli *et al.*, 1999 ; Kallithraka *et al.* 2009), indiquent que certains composés polyphénoliques peuvent présenter une activité antioxydante supérieure lorsqu'ils sont oxydés ;
- la formation de composés de Maillard, lors de l'étape de cuisson, qui eux aussi sont caractérisés par une forte capacité à piéger les radicaux libres, dans certains cas.

Le procédé « spécialité fruitière », entraîne donc une dégradation des polyphénols dans les pommes Cripps Pink et Royal Gala, mais il maintient ou augmente la capacité antioxydante des fruits. La figure 62 récapitule l'effet de ce procédé sur l'activité, la teneur et la composition phénoliques des pommes.

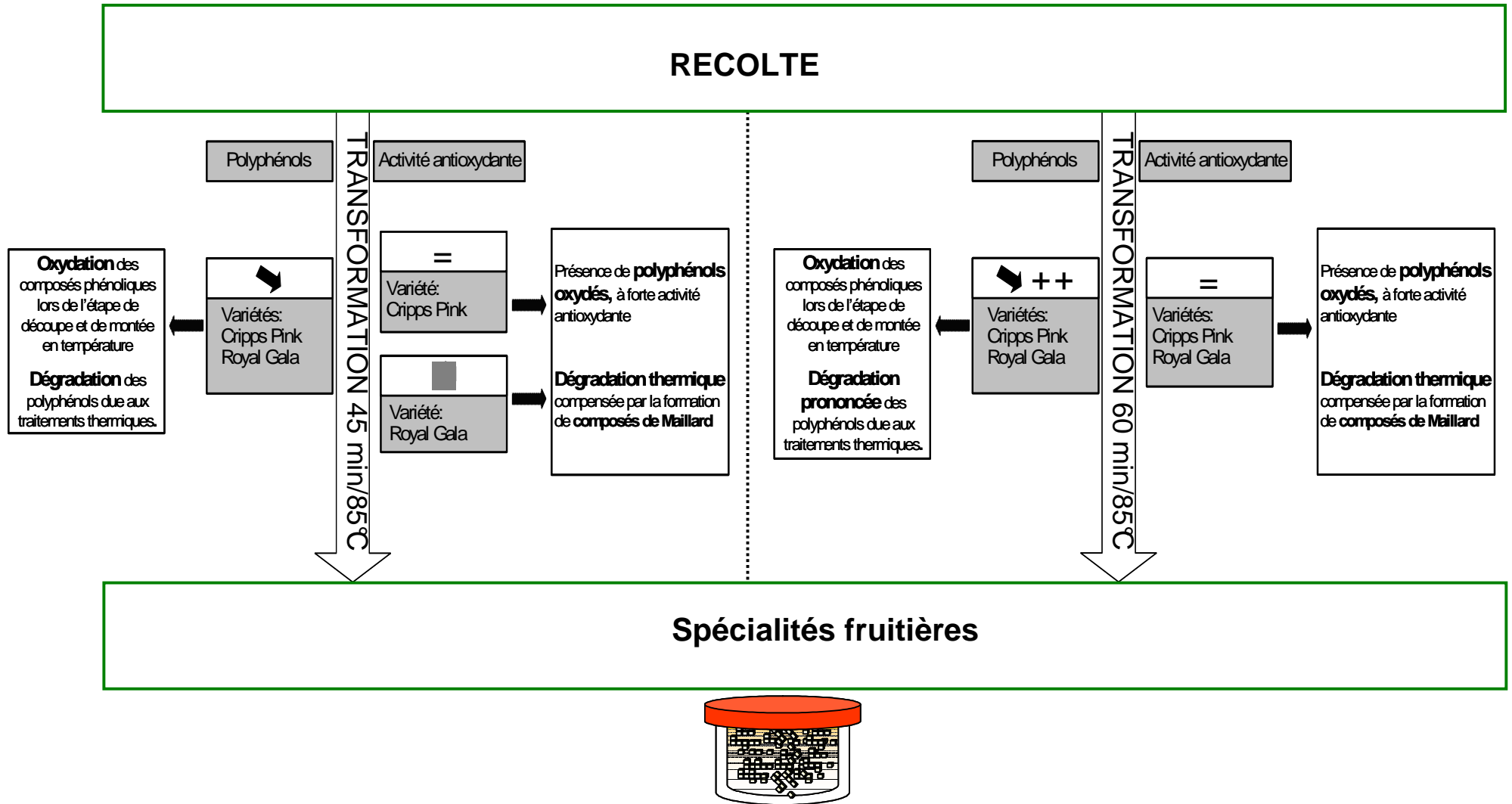
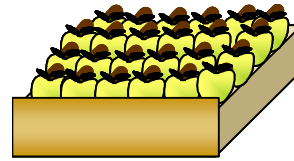


Figure 62 : schéma récapitulatif de l'ensemble des hypothèses émises sur l'impact du procédé de transformation spécialité fruitière sur la teneur en polyphénols des pommes et leur activité antioxydante.

III.4. Conclusion

L'étude de la teneur en polyphénols de plusieurs variétés de pommes, de leur composition et activité au cours de la transformation en fruits 5^{ème} gamme et spécialités fruitières, a permis d'identifier quel est l'impact de ces deux procédés sur ces composés d'importance nutritionnelle.

Dans le cadre du procédé 5^{ème} gamme, l'évolution de la composition polyphénolique et la capacité antioxydante des pommes est dépendante de la variété.

Une augmentation de la concentration des polyphénols est visible sur les Granny Smith, Braeburn et Royal Gala, alors qu'un maintien est mis en évidence sur la Cripps Pink et Golden Delicious. L'augmentation de cette concentration dans les produits peut être due à une extraction facilitée des composés induite par les traitements thermiques imposés lors de l'étape de cuisson. Dans le cas du maintien, la dégradation thermique des polyphénols est compensée par la libération de nouveaux composés qui étaient retenus auparavant dans la chair des fruits. Si les barèmes de cuisson sont allongés, une dégradation thermique est observée sur les variétés Granny Smith et Golden Delicious certainement car la perte n'est plus compensée par la solubilisation de nouveaux composés phénoliques.

Selon la variété de pomme, la capacité antioxydante est maintenue, ou décroît au cours de la transformation. Lorsque les valeurs ORAC n'évoluent pas ou peu (variétés Royal Gala, Granny Smith, et Cripps Pink), la formation de composés de Maillard, fortement antioxydants peut être une explication.

Le procédé 5^{ème} gamme semble donc être adapté à la conservation des fruits, car il n'altère pas de façon importante les marqueurs d'intérêt nutritionnel que sont les polyphénols. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces composés sont maintenus dans une enceinte fermée (poches plastiques) lors de l'étape de cuisson des fruits.

Le procédé de transformation des fruits en « spécialités fruitières » est plus dur, dans la mesure où une dégradation des polyphénols a lieu. Ce phénomène concerne les deux variétés testées, Cripps Pink et Royal Gala. Cette dégradation est due aux étapes de découpe et de montée en température, où une oxydation des polyphénols a lieu, puis à la cuisson où une dégradation thermique est mise en évidence. Ces phénomènes apparaissent malgré une augmentation de la matière sèche induite par la transformation des fruits.

Au cours du procédé, la capacité antioxydante de ces produits se maintient, ou croît. Ceci peut être dû à la présence de composés phénoliques oxydés dont certains peuvent être plus antioxydants que leurs formes natives. De plus lors de la cuisson, l'apparition de composés de Maillard peut accroître cette capacité.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'impact de deux procédés de transformation industrielle sur les propriétés texturales, les polysaccharides pariétaux et les composés phénoliques de différentes variétés de pommes.

La première étape de cette étude a été d'appréhender l'aptitude variétale des pommes à la transformation industrielle, par l'analyse de leurs propriétés mécaniques, avant et après transformation. Cette aptitude a été mesurée par le maintien de la texture des fruits. Pour cela dix variétés de pommes – la Golden Delicious, la Braeburn, la Fuji, la Cripps Pink, l'Ariane, la Royal Gala, la Cameo, la Belchard, la Granny Smith et la Canada Grise – ont été testées sur des procédés industriels permettant la fabrication de produits 5^{ème} gamme et spécialités fruitières. Pour la deuxième étape de l'étude, suite aux résultats obtenus, 5 variétés de pommes ont été choisies pour chaque type de procédé. L'effet de plusieurs facteurs a alors été évalué sur les propriétés mécaniques et sensorielles des fruits : la conservation des pommes en post-récolte avant transformation industrielle et l'impact de la durée des traitements thermiques appliqués lors de l'étape de cuisson. Dans le cas du procédé 5^{ème} gamme, un suivi de la teneur et composition des polysaccharides pariétaux et des polyphénols a été réalisé en parallèle sur une partie des produits. Pour les spécialités fruitières, en raison de la présence d'additifs pouvant entraîner des biais importants dans l'estimation de la teneur en parois végétales, seuls les composés phénoliques ont été analysés.

Parmi les dix variétés de pommes initialement évaluées pour leur aptitude à la transformation, le suivi des propriétés mécaniques des fruits a clairement mis en évidence l'importance du choix variétal selon le type de procédé sélectionné. De plus, il a été montré que la fermeté des fruits frais n'était pas un indicateur de l'aptitude à la transformation. En effet, dans le cadre des procédés 5^{ème} gamme et spécialité fruitière, les mesures instrumentales ont révélé que la variété Royal Gala qui à l'état frais, avait un classement médian dans la hiérarchie de fermeté, était la plus résistante aux traitements thermiques. L'inverse a été observé pour la Granny Smith. Cette variété plutôt ferme à l'état frais, s'est avérée mal adaptée aux procédés et a été classée en bas de l'échelle de fermeté après transformation industrielle. Suite à ces résultats préliminaires, les fruits les plus résistants à la transformation ont été sélectionnés (Cripps Pink et Royal Gala). Par ailleurs, les pommes telles que la Granny Smith et l'Ariane ont été étudiées à nouveau pour confirmer les résultats obtenus initialement.

Dans la deuxième étape de l'étude, un suivi des propriétés mécaniques des fruits frais, au cours d'un stockage de 6 mois sous atmosphère contrôlée a été réalisé. Il a été montré que les variations de texture lors de la conservation en post-récolte étaient dépendantes du génotype des pommes. Ainsi, les variétés évoluant le plus ont été la Braeburn, la Golden Delicious et la Granny Smith. Ces changements ont été nettement moins marqués pour les Cripps Pink et Royal Gala.

A la récolte, la transformation industrielle a mis en avant l'effet de la variété sur la résistance des fruits à la cuisson. Ainsi, les pommes ayant été les plus résistantes au procédé 5^{ème} gamme sont la Cripps Pink et la Royal Gala. La moins adaptée à ce procédé est la Granny Smith. Les variétés Braeburn et Golden Delicious occupent une position intermédiaire dans cette classification. Ceci confirme les observations faites à la suite de l'étude préliminaire. De manière générale, pour le procédé 5^{ème} gamme, la durée des traitements thermiques appliqués n'a pas eu d'effets significatifs sur la fermeté des fruits testés, à l'exception des pommes Braeburn qui ont mal résisté à une cuisson de 40 minutes à 95°C. L'utilisation du panel expert pour la caractérisation sensorielle des produits a permis de confirmer les résultats obtenus par mesures instrumentales. La majorité des descripteurs utilisés pour décrire sensoriellement la texture des produits, ont été corrélés aux paramètres de double compression. Par ailleurs, ces données ont permis d'affiner les résultats et comprendre l'évolution globale de la texture du fruit au cours du procédé 5^{ème} gamme. Ainsi, les pommes transformées Granny Smith se sont distinguées par leur texture homogène, pâteuse et fondante. A l'opposé, la variété Royal Gala a été caractérisée par une fermeté et une masticabilité élevée. Les pommes Braeburn et Golden Delicious ont occupé une position intermédiaire.

Pour le procédé de fabrication des spécialités fruitières, les mesures de compression par extrusion, de teneur en cubes et d'écoulement ont aussi permis d'identifier les variétés les plus résistantes à la transformation. La Royal Gala et la Cripps Pink ont été caractérisées par une teneur en cubes, une fermeté élevée et un écoulement faible après transformation. L'inverse a été observé pour la Granny Smith et l'Ariane. La durée des traitements thermiques appliqués a aussi eu un effet important. Alors qu'une cuisson longue a peu affecté les propriétés mécaniques de la variété Royal Gala, celles de la Cripps Pink ont été fortement altérées.

A la récolte, quel que soit le type de procédé utilisé (5^{ème} gamme ou spécialité fruitière), les variétés les plus aptes à la transformation industrielle sont la Royal Gala et la Cripps Pink. A l'inverse, la Granny Smith et l'Ariane ne semblent pas adaptées à ces transformations puisque leurs propriétés mécaniques ont été très fortement altérées par les traitements thermiques appliqués.

La transformation industrielle de fruits stockés a eu un effet néfaste sur leurs propriétés mécaniques. Concernant le procédé 5^{ème} gamme, seule la variété Cripps Pink a pu être analysée au texturomètre. Les Royal Gala, Braeburn, Golden Delicious et Granny Smith ont été trop déstructurées par les traitements thermiques et n'ont pu être testées que par le panel expert. L'effet de la durée cuisson n'a pas été significatif. Pour le procédé spécialités fruitières, les mêmes phénomènes ont été observés. Après un stockage prolongé, seule la variété Cripps Pink a été analysable en compression - extrusion. La durée des traitements thermiques a eu des effets néfastes car aucun des produits ayant été soumis à un traitement de 60 minutes à 85°C n'a pu être analysé au texturomètre. Pour pouvoir observer les différences sur les variétés moins aptes à la transformation, il aurait fallu tester des barèmes de temps/température moins intenses.

Le stockage des fruits nuit à leur aptitude à la transformation. Cependant, quelques variétés semblent résister : la Cripps Pink et la Royal Gala, car elles présentent un maintien de leurs propriétés mécaniques au cours du procédé supérieur à celui des autres pommes. L'ensemble des résultats présentés doit être confirmé sur plusieurs saisons avant de généraliser cette conclusion. De plus il serait important de s'assurer que les fruits déclassés, qui sont souvent utilisés pour la transformation, ont le même comportement que ceux qui ont été utilisés durant cette étude.

La troisième étape de ce projet a porté sur l'évolution des polysaccharides pariétaux des pommes, en fonction du génotype, de la durée de stockage et des traitements thermiques appliqués au cours du procédé 5^{ème} gamme. Elle a permis d'identifier les marqueurs biochimiques associés à l'évolution des propriétés texturales des fruits.

Ainsi, au cours de la conservation des pommes après la récolte, une augmentation de la part des pectines solubles associée à une diminution des teneurs en arabinose a été observée. A la récolte, la transformation a entraîné une forte solubilisation des composés pectiques, caractérisée par l'augmentation des teneurs des fractions solubles. Ces modifications ont été plus ou moins marquées en fonction de la variété de pomme. Les composés pectiques de la Granny Smith ont le plus évolué au cours du procédé. Une forte augmentation de la teneur en pectines solubles associée à la dégradation de certains oses (galactose et arabinose) a été observée. Ces phénomènes peuvent être dus à l'altération importante des propriétés mécaniques de cette variété de pomme au cours de la transformation industrielle. A l'inverse, pour la variété Royal Gala, ces changements ont été plus modérés. Ceci porte à croire qu'il existe un lien entre ces indicateurs biochimiques et la résistance de cette pomme aux traitements thermiques imposés.

La transformation des Royal Gala après une conservation longue en post-récolte a eu un effet limité sur ses polysaccharides pariétaux. L'application de traitements thermiques sur ces fruits a eu pour conséquence d'entraîner une diminution des rendements en pectines solubles mais une teneur importante de la matière insoluble présente dans les jus de cuisson. Ces phénomènes peuvent indiquer une dégradation accrue des composés pectiques, initiée durant le stockage par les enzymes endogènes, et intensifiée par le procédé. On peut supposer qu'une partie des oligomères formés soit perdue dans le processus d'extraction précédant le dosage.

La quatrième et dernière étape de cette étude a porté sur un suivi de l'évolution des composés phénoliques de plusieurs variétés de pommes, au cours des procédés 5^{ème} gamme et spécialités fruitières.

Le procédé 5^{ème} gamme semble être adapté à la conservation des fruits car les polyphénols n'ont pas ou peu été dégradés durant la transformation. Contrairement à ce qui était attendu, une augmentation ou un maintien de la concentration en polyphénols a été observé. Ce phénomène serait dû à une extraction facilitée des composés induite par les traitements thermiques imposés. De plus, ces composés ont été maintenus dans une enceinte fermée sous vide (poches plastiques) lors de l'étape de cuisson des fruits. Ceci a permis de limiter leur dégradation.

Au cours de la transformation des pommes en spécialités fruitières, une dégradation des composés phénoliques a été mise en évidence. Elle est associée aux étapes de découpe du fruit à laquelle les enzymes responsables du brunissement (polyphénoloxydases) peuvent agir et oxyder les polyphénols, mais aussi aux traitements thermiques mis en jeu lors du procédé. Pour s'en assurer, il aurait été nécessaire de suivre le devenir de ces composés à toutes les étapes du procédé.

Cette étude, réalisée en quatre parties, a permis de montrer que le choix variétal s'avère très important si l'on souhaite limiter l'impact des traitements thermiques sur les composés pectiques des parois cellulaires des pommes, et donc indirectement préserver au maximum les propriétés texturales des produits. Cette première approche pourrait être complétée par une étude plus approfondie de l'évolution des propriétés mécaniques des fruits en lien avec les composés pectiques, sur une des étapes clé de la transformation : la cuisson. Pour cela, il serait nécessaire de réaliser un échantillonnage des fruits au cours de celle-ci sur des intervalles de temps plus courts (toutes les 5 minutes), dans le but de réaliser une cinétique de l'évolution de la matière. Cela permettrait d'identifier de manière plus précise les mécanismes biochimiques mis en jeu dans la dégradation de la texture des produits. Ce type d'étude a déjà été mené par (Renard, 2005b), dans le cadre de la cuisson des poires et par Sila *et al.* (2006), dans la cuisson des

carottes. De plus, afin de réduire les effets du procédé sur les produits, d'autres auteurs (Degraeve *et al.*, 2003) ont pu limiter la dégradation de la texture, en préchauffant des fruits à 60°C pour activer les pectinéméthylestérases et en les infusant dans des sels calcium, avant la cuisson. Ceci a eu pour effet de renforcer le réseau polysaccharidique et donc indirectement, améliorer les propriétés mécaniques des pommes transformées, car les pectines déméthylées ont pu former un réseau en formant des ponts à l'aide du calcium. Une telle étude pourrait aussi être optimisée en réalisant des essais à échelle pilote sur plusieurs variétés de pommes.

Concernant les polyphénols, le choix variétal semble être une solution adéquate. Cependant les résultats de cette étude restent incomplets car ils ne prennent pas en compte la présence des procyanidines dans la chair des fruits. Ces composés, polymères de flavan-3-ols, sont caractérisés par une forte activité antioxydante. Pour cela, il aurait été nécessaire de les extraire et analyser par thiolysse (Guyot *et al.*, 2002a). Au niveau des procédés, l'utilisation de pommes initialement riches en ces composés, telles que les pommes à cidre par exemple, permettrait selon le type de transformation utilisée, d'obtenir des produits finis à fort potentiel nutritionnel. Par ailleurs, si l'on souhaite identifier le réel atout santé des fruits 5^{ème} gamme et des spécialités fruitières, il serait intéressant d'étudier leur devenir après ingestion, dans le corps humain.

Références bibliographiques

- Abbott, J. et Lu R. 1995.** "Anisotropic mechanical properties of apples." Transactions of the ASAE **39**(4): 1451-1459.
- Abbott J.A. et Harker F. J. 2004.** Texture. The commercial storage of fruits, vegetables, and florists and nursery stocks. U. S. D. A. Agriculture. Betsville, maryland. **66**.
- Ackermann, J., Fischer M. et Amado R. 1992.** "Changes in sugars, acid and amino acids during ripening and storage of apples." Journal of Agricultural and Food Chemistry **40**: 1131-1134.
- AFNOR 2002.** Analyse sensorielle. ISO 5492 1992: 380.
- AFNOR 2002.** Analyse sensorielle - Vocabulaire NF-X-50-109.
- Alamar, M. C., Vanstreels E., Oey M. L., Moltó E. et Nicolai B. M. 2008.** "Micromechanical behaviour of apple tissue in tensile and compression tests: Storage conditions and cultivar effect." Journal of Food Engineering **86**(3): 324-333.
- Albagnac G., Varoquaux P. et Montigaud J.-C. 2002** Technologies de transformation des fruits., Paris, Lavoisier: 498p.
- Alberts, B.** 1989. Molecular biology of the cell, Routledge.
- Alonso-Salces R. M., Ndjoko K., Queiroz E. F., Ioset J. R., Hostettmann K., Berrueta L. A., Gallo B. et Vicente F. 2004.** "On-line characterisation of apple polyphenols by liquid chromatography coupled with mass spectrometry and ultraviolet absorbance detection." Journal of Chromatography A **1046**(1-2): 89-100.
- Alvarez M. D., Saunders D. E. J. et Vincent J. F. V. 2000.** "Fracture properties of stored fresh and osmotically manipulated apple tissue." European Food Research and Technology **211**(4): 284-290.
- Amakura Y., Umino Y., Tsuji S. et Tonogai Y. 2000.** "Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolic content in berries." Journal of Agricultural and Food Chemistry **48**: 6292-6297.
- Anantheswaran R. C., McLellan M. R., Bourne M.C.** 1985. "Thermal degradation of texture in apples." Journal of Food Science **50**: 1136-1138.
- Aspinall, G. O. et Fanous H. K. 1984.** "Structural investigations on the non-starchy polysaccharides of apples." Carbohydrate Polymers **4**: 193-214.
- Aurousseau, B. 2002.** "Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage : conséquences sur la reproduction, la physiologie et la qualité de leurs produits." INRA Productions Animales **15**(1): 67-82.
- 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., De Jager A., Van der Plas L. H. W. et Van der Krol A. R. 2001.** "Flavonoid and chlorogenic acid changes in skin of "Elstar" and "Jonagold" apples during development and ripening." Scientia Horticulturae **90**: 69-83.
- Baron A., Drilleau J.-F., Le Quééré J.-M. 2007.** Des fruits aux jus de fruits et produits fermentés. Science des aliments. T. e. Doc. Paris, Lavoisier. **2**.
- Bartley, I. M. 1976.** "Changes in the glucans of ripening apples." Phytochemistry **15**: 625-626.
- Bartley, I. M et Knee M. 1982.** "The chemistry of textural changes in fruit during storage." Food Chemistry **9**(1-2): 47-58.
- Ben-Arie R. et Kislev N. 1979.** "Ultrastructure changes in the cell walls of ripening apple and pear fruit." Plant Physiology **64**: 197-202.
- Ben J et Gaweda M. 1985.** "Changes of pectic compounds in Jonathan apples under various storage conditions." Acta Physiologiae Plantarum **7**(2): 45-54.
- Bernillon, S. 2005.** Stratégie d'étude de produits de l'oxydation de polyphénols par LC/MS : application au jus de pomme. Biologie. Rennes, Rennes: 342.

- Berset, C.** 2006. Antioxydants phénoliques - structure, propriétés, sources végétales. Les polyphénols en agroalimentaire. P. Sarni-Manchado and V. Cheynier. Paris, Lavoisier: 265-294.
- Billy L., Mehinagic E., Royer G., Renard C., Arvisenet G., Prost C. et Jourjon F.** 2008. "Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage." Postharvest Biology and Technology **47**: 315-324.
- Blumenkrantz N. et Asboe-Hansen G.** 1973. "New method for quantitative determination of uronic acids." Analytical Biochemistry **54**(2): 484-489.
- Bolnot F.-H.** 2009. "Site Observatoire Risques & Aliments." from <http://www.vet-alfort.fr/ressources/services/oralim/guide/enpra/4a.htm>.
- Bondou, P.** 1992. Maladies de conservation des fruits à pépins. Pommes et poires, Editions INRA.
- Bourne M. C.** 2002. Food texture and viscosity, concept and measurement, 2nd edition. London, Academic Press.
- Boyer J. et Liu R.** 2004. "Apple phytochemicals and their health benefits." Nutrition journal **3**(1): 5.
- Brat P., George S., Bellamy A., Chaffaut L. D., Scalbert A., Mennen L., Arnault N. et Amiot M. J.** 2006. "Daily Polyphenol Intake in France from Fruit and Vegetables." J. Nutr. **136**(9): 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.
- Camefort H.** 1996. Morphologie des Végétaux Vasculaires (2nd ed.). Paris, Doin.
- Camps C.** 2006. Etude de la texture des pommes: Caractérisation des propriétés rhéologiques et structurales de la texture et mesure non destructive par spectroscopie visible et proche infrarouge. Sciences Agro-Alimentaires. Angers, Université d'angers Faculté des Sciences et Techniques: 268.
- Cao G., Prior R. L. et Lester P.** 1999. Measurement of oxygen radical absorbance capacity in biological samples. Methods in Enzymology, Academic Press. **Volume 299**: 50-62.
- Carpita N.C., Gibeaut D. M.** 1993. "Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth." The Plant Journal **3**(1): 1-30.
- Chaovanalikit A. et Wrolstad R. E.** 2004. "Total Anthocyanins and Total Phenolics of Fresh and Processed Cherries and Their Antioxidant Properties." Journal of Food Science **69**(1): FCT67-FCT72.
- Cheynier, V., Guyot S. et Fulcrand H.** 2006. Antioxydants phénoliques - structure, propriétés, sources végétales. Les polyphénols en agroalimentaire. P. Sarni-Manchado and V. Cheynier. Paris, Lavoisier: 217-219.
- Cho S., Devries J. W. et Prosky L.** 1997. Dietary fiber analysis and applications. Gaithersburg, AOAC International.
- Christy G.** 2008. Baromètre pomme 2008. Infos CTIFL. **247**: 22-26.
- Cloutour F.** 1995. Caractéristiques de fibres alimentaires: influence sur la fermentation in vitro par la flore digestive alimentaire. Sciences des Aliments. Nantes, Nantes: 123.
- Colin-Henrion M.** 2008. De la pomme à la pomme transformée: impact du procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel. Sciences Agro-Alimentaires. Angers, Université d'angers Faculté des Sciences et Techniques: 255.
- Colin-Henrion M., Mehinagic E., Patron C. et Jourjon F.** 2009. "Instrumental and sensory characterisation of industrially processed applesauces." Journal of the Science of Food and Agriculture **89**(9): 1508-1518.

- Colin-Henrion M., Mehinagic E., Renard C. M. G. C., Richomme P. et Jourjon F. 2009.** "From apple to applesauce: Processing effects on dietary fibres and cell wall polysaccharides." Food Chemistry **117**(2): 254-260.
- Cuq B. et Brat P. 2007.** "Transformation et conservation des fruits." sur www.techniques-ingenieur.fr/book/f6272/transformation-et-conservation-des-fruits.html.
- Sila D.N., Van Buggenhout S., Duvetter T., Fraeye I., De Roeck A., Van Loey A., Hendrickx M., 2009.** "Pectins in Processed Fruits and Vegetables: Part II: Structure and Function Relationships." Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety **8**(2): 86-104.
- Dangles O. 2006.** Propriétés chimiques des polyphénols. Les polyphénols en agroalimentaire. P. Sarni-Manchado and V. Cheynier. Paris, Lavoisier: 29-54.
- De Rigal 2001.** Recherches sur l'inhibition du brunissement enzymatique : utilisation de préparations enzymatiques substitut aux sulfites. Marseille, Aix-Marseille III: 312.
- De Roeck A., Sila D. N., Duvetter T., Van Loey A. et Hendrickx M. 2008.** "Effect of high pressure/high temperature processing on cell wall pectic substances in relation to firmness of carrot tissue." Food Chemistry **107**(3): 1225-1235.
- De Smedt V., Pauwels E., De Baerdemaeker J. et Nicolai B. 1998.** "Microscopic observation of mealiness in apples: a quantitative approach." Postharvest Biology and Technology **14**(2): 151-158.
- De Vries J. A., Voragen A. G. J., Rombouts F. M. et Pilnik W. 1981.** "Extraction and purification of pectins from alcohol insoluble solids from ripe and unripe apples." Carbohydrate Polymers **1**: 117-127.
- Degraeve P., Saurel R. and Coutel Y. 2003.** "Vacuum impregnation pretreatment with pectinmethylesterase to improve firmness of pasteurized fruits." Journal of Food Science **68**(2): 716-721.
- Del Valle J. M., Aránguiz V. et León H. 1998.** "Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue." Food Research International **31**(8): 557-569.
- Denès J.-M., Baron A et Drilleau J.-F. 2000.** "Purification, properties and heat inactivation of pectin methylesterase from apple (cv Golden Delicious)." Journal of the Science of Food and Agriculture **80**(10): 1503-1509.
- 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.
- Dobias J., Voldrich M. et Curda D. 2005.** "Heating of canned fruits and vegetables: Deaeration and texture changes." Journal of Food Engineering **77**: 421-425.
- Doublier J.-L. et Thibault J.-F. 2002.** Agents épaississants et gélifiants de nature glucidique. Additifs and auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaire. J.-L. Multon. Paris, Lavoisier: 373-414.
- 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**(3): 350-356.
- Duprat F., Grotte M., Loonis D. et Pietri E. 2000.** "Etude de la possibilité de mesurer simultanément la fermeté de la chair et de l'épiderme des pommes." Science des Aliments **20**: 253-264.
- Duvetter T., Fraeye I., Hoang T. V., Van Buggenhout S., Verlent I., Smout C., Van Loey A. et Hendrickx M. 2005.** "Effect of Pectinmethylesterase Infusion Methods and Processing Techniques on Strawberry Firmness." Journal of Food Science **70**(6): 383-388.
- Englyst H. N. et Cummings J. H. 1984.** "Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography of constituents sugars as alditol acetates." Analyst **109**: 937-942.
- FAOSTAT 2007** sur <http://faostat.fao.org>

- Fischer M., Arrigoni E. et Amado R. 1994.** "Changes in the pectic substances of apples during development and postharvest ripening. Part 2. Analysis of the pectic fractions." Carbohydrate Polymers **25**: 167-175.
- Fisher M. et R. Amado 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.
- Garcia-Segovia P., Andrés-Bello A. et Martínez-Monzo. 2008.** "Textural properties of potatoes (*Solanum tuberosum* L., cv. Monalisa) as affected by different cooking processes." Journal of Food Engineering **88**: 28-35.
- García J. L., Ruiz-Altisent et P. Barreiro 1995.** "Factors Influencing Mechanical Properties and Bruise Susceptibility of Apples and Pears." Journal of Agricultural Engineering Research **61**(1): 11-18.
- Gheyas F., Blankenship S. M., Young E. and McFeeters R. 1997.** "Dietary fibre content of thirteen apple cultivars." Journal of the Science of Food and Agriculture **75**(3): 333-340.
- 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.
- Gómez-Ruiz J., Ames J. et Leake D. 2008.** "Antioxidant activity and protective effects of green and dark coffee components against human low density lipoprotein oxidation." European Food Research and Technology **227**(4): 1017-1024.
- Greve C. L., MacArdle R. N., Gohlke J.R. et Labavitch J. M. 1994a.** "Impact of heating on Carrot Firmness: Changes in cell wall components." J. Agric. Food Chem. **42**: 2900-2906.
- Greve C. L., Shackel K. A., Ahmadi H., MacArdle R. N., Gohlke J.R. et Labavitch J. M. 1994b.** "Impact of heating on Carrot Firmness: Contribution of cellular turgor." J. Agric. Food Chem. **42**: 2896-2899.
- 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.
- Guillermin P., Dupont N., Le Morvan C Le Quééré., J.-M., Langlais C. et Mauget J. C. 2006.** "Rheological and technological properties of two cider apple cultivars." LWT Food Science and Technology **39**: 995-1000.
- Guillotin, S. 2005.** Studies on the intra- and intermolecular distributions of substituents in commercial pectins. Sciences de l'Aliment. Wageningen Wageningen University: 190.
- 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**(2): 351-357.
- Guyot, S., Le Bourvellec C., Marnet N. et Drilleau J.-F. 2002a.** "Procyanidins are the most abundant polyphenols in dessert apples at maturity." Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie **35**: 289-291.
- Guyot, S., Marnet N., Laraba D., Sanoner P. et Drilleau J.-F 1998.** "Reversed-phase HPLC following thiolysis 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. 2002b.** "Variability of the polyphenolic composition of cider apple (*malus domestica*) fruits and juices." Journal of Agricultural and Food Chemistry **51**: 6240-6247.
- Hagerman A. E., Riedl K. M., Jones G. A., Sovik K. N., Ritchard N. T, Hartzfeld P. W. et Riechel T. L 1998.** "High Molecular Weight Plant Polyphenolics (Tannins) as Biological Antioxidants." J Agric Food Chem **46**(5): 1887-1892.

- Hamauzu Y., Kume C., Yasui H. et Fujita T. 2007.** "Reddish coloration of Chinese quince (*Pseudocystodonia sinensis*) procyanidins during heat treatment and effect on antioxidant and antiinfluenza viral activities." Journal of Agricultural and Food Chemistry **55**: 1221-1226.
- Harker F. R. et Hallett I. C. 1992.** "Physiological changes associated with development of mealiness of apple fruit during cool storage." HortScience **27**(12): 1291-1294.
- Harker F. R., Kupferman E. M., Marin A. B, Gunson F. A. et C. M. Triggs 2008.** "Eating quality standards for apples based on consumer preferences." Postharvest Biology and Technology **50**(1): 70-78.
- Harker F. R., Maindonald J. H., Murray S. H., Gunson A., Hallet I. C. et S. B. Walker 2000.** "Sensory interpretation of instrumental measurements 1: texture of apple fruit." Postharvest Biology and Technology **24**: 225-239.
- Harker, F. R., Stec M. G. H., Hallett I. C. et Bennett C. L. 1997.** "Texture of parenchymatous plant tissue: a comparison between tensile and other instrumental and sensory measurements of tissue strength and juiciness." Postharvest Biology and Technology **11**: 63-72.
- Hellier R., Esnault R. et C. Lance 2000.** Formation des fruits et des graines. Physiologie végétale. 2-Développement. Dunod: 220-239.
- Huang D., Ou B., Hampsch-Woodill M., Flanagan J. A. et Prior R. L. 2002.** "High-Throughput Assay of Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) Using a Multichannel Liquid Handling System Coupled with a Microplate Fluorescence Reader in 96-Well Format." Journal of Agricultural and Food Chemistry **50**(16): 4437-4444.
- 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.
- Kallithraka S., Salacha M. I. et I. Tzourou 2009.** "Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage." Food Chemistry **113**(2): 500-505.
- Karlsen A. M., Aaby K., Sivertsen H., Baardseth P. et Ellekjær M. R. 1999.** "Instrumental and sensory analysis of fresh Norwegian and imported apples." Food Quality and Preference **10**(4-5): 305-314.
- Keijbets M., Pilnik W. et Vaal J. 1976.** "Model studies on behaviour of pectic substances in the potato cell wall during boiling." Potato Research **19**(3): 289-303.
- Khan A. A. et Vincent J. F. V. 1990.** "Anisotropy of apple parenchyma." Journal of the Science of Food and Agriculture **52**: 455-466.
- Khan A. A. et Vincent J. F. V. 1991.** "Bruising and splitting of apple fruit under uni-axial compression and the role of skin in preventing damage." Journal of Texture Studies **22**: 251-263.
- Khan A. A. and J. F. V. Vincent 1993.** "Anisotropy in the fracture properties of apple flesh as investigated by crack-opening tests". Journal of Materials Science **28**(1): 45-51.
- Khan A. A. et Vincent J. F. V. 1989.** "Anisotropy of apple parenchyma." Journal of the Science of Food and Agriculture **52**: 455-466.
- Khanizadeh S., Tsao R., Rekika D., Yang R., Charles M. T. et Vasantha Rupasinghe H. P. 2008.** "Polyphenol composition and total antioxidant capacity of selected apple genotypes for processing." Journal of Food Composition and Analysis **21**(5): 396-401.
- 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**.

- Klein J. D., Hanzon J., Irwin P. L., Benschalom N. et Lurie S. 1995.** "Pectin esterase-activity and pectin methyl esterification in heated Golden Delicious apples." Phytochemistry **39**(3): 491-494.
- Klopotek Y., Otto K. et V. Böhm 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.
- 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.
- Kovacs E., Sass P. et Al-Ariki K. 1999.** "Cell wall analysis of different apple cultivars." Acta Horticulturae **485**: 219-224.
- Krall S. M. et McFeeters R. F. 1998.** "Pectin Hydrolysis: Effect of Temperature, Degree of Methylation, pH, and Calcium on Hydrolysis Rates." Journal of Agricultural and Food Chemistry **46**(4): 1311-1315.
- 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.
- Kunzek H., Kabbert R. et Gloyan D. 1999.** "Aspects of material science in food processing: changes in plant cell walls of fruits and vegetables." Lebensm Unters Forsh A **208**: 233-250.
- Lapsley K. G., Escher F. E. et Hoehn E. 1992.** "The cellular structure of selected apple varieties." Food Structure **11**: 339-349.
- 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**(3): 192-202.
- Le Bourvellec C., Guyot S. et Renard C. M. G. C. 2009.** "Interactions between apple (*Malus x domestica* Borkh.) polyphenols and cell walls modulate the extractability of polysaccharides." Carbohydrate Polymers **75**(2): 251-261.
- Le Moigne M., Symoneau R. et Jourjon F. 2008.** "How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training?" Food Quality and Preference **19**: 672-681
- 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**(9): 3321-3328.
- Lo Scalzo R., Forni E., Lupi D., Giudetti G. et Testoni A. 2005.** "Changes of pectic composition of 'Annurca' apple fruit after storage." Food Chemistry **93**: 521-530.
- Lutz M. V. 2003.** Characterisation of Pectic Substances from Hemicellulose Fractions of Apples. Biologie végétale. Zurich, ETH Zurich: 190.
- Macheix J.-J., Fleuriet A. et Sarni-Manchado P. 2003.** Composés phénoliques dans la plante - Structure, biosynthèse, répartition et rôles. Les polyphénols en agroalimentaire. P. Sarni-Manchado and V. Cheynier. Paris, Lavoisier: 1-28.
- Manach C., Scalbert A., Remesy C. et Morand C. 2006.** Consommation et disponibilité des polyphénols. Les polyphénols en agroalimentaire. P. Sarni-Manchado and V. Cheynier. Paris, Lavoisier: 361-380.
- Marquès L., Fleuriet A. et Macheix J.-J. 2003.** Brunissement enzymatique - Importance des polyphénols, des polyphénoloxydases et des peroxydases. Les polyphénols en agroalimentaire. P. Sarni-Manchado and V. Cheynier. Paris, Lavoisier: 135-172.

- 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., 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. 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.
- Masson O. 2007.** Métabolisme des radicaux libres. Bases biochimiques de la diététique. C. Carip. Paris, Lavoisier: 285-289.
- Mavroudis N. E., Dejmek P. et Sjöholm I. 2004.** "Studies on some raw material characteristics in different Swedish apple varieties." Journal of Food Engineering **62**(2): 121-129.
- Mehinagic E. 2004.** Recherche de descripteurs objectifs de la qualité sensorielle des pommes (*malus domestica*). Sciences Agro-Alimentaires. Nantes, Université de Nantes Faculté des Sciences et Techniques.
- Mehinagic E., Royer G., Symoneaux R., Bertrand D., Jourjon F. 2004.** "Prediction of sensory quality of apples by physical measurements." Postharvest Biology and Technology **34**: 257-269.
- Missang C. E., Massiot P., Baron A. et Drilleau J. F. 1993.** "Effect of oxidative browning of apple pulp on the chemical and enzymatic extraction of cell wall polysaccharides." Carbohydrate Polymers **20**(2): 131-138.
- Moras P. et Chapon J.-F. 1984.** Entreposage et conservation des fruits et légumes frais. Guide pratique de l'utilisation du froid, CTIFL (Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes): 244.
- Murata M., Tsurutani M., Tomita M., Homma S. et Kaneko K. 1995.** "Relationship between apple ripening and browning: changes in polyphenol content and polyphenol oxidase." Journal of Agricultural and Food Chemistry **43**(5).
- Nara K., Kato Y. et Motomura Y. 2001.** "Involvement of terminal-arabinose and -galactose pectic compounds in mealiness of apple fruit during storage." Postharvest Biology and Technology **22**(2): 141-150.
- Neve J. 2002.** Antioxydants alimentaires: vitamines, oligoéléments et non nutriments. Aliments fonctionnels. M. Roberfroid. Paris, Lavoisier: 281-313.
- 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.
- 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.
- Nunes C., Santos C., Pinto G., Lopes-da-Silva J., Saraiva J. et Coimbra M. 2008.** "Effect of candying on microstructure and texture of plums (*Prunus domestica* L.)." LWT Food Science and Technology **41**: 1776-83.
- 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.
- Oey M. L., Vanstreels E., De Baerdemaeker J., Tijssens E., Ramon H., Hertog M. L. A. T. M. and Nicolai B. 2007.** "Effect of turgor on micromechanical and structural properties of apple tissue: A quantitative analysis." Postharvest Biology and Technology **44**(3): 240-247.
- Paoletti F., Moneta E., Bertone A. et Sinesio F. 1992.** "Mechanical properties and sensory evaluation of selected apple cultivars." Lebensm.-Wiss. u. -Technol. **26**: 264-270.

- 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. Technologies de transformation des fruits. G. Albagnac, P. Varoquaux and J.-C. Montignaud. Paris, Lavoisier: 79-102.
- Pena M. J. et Carpita N. C. 2004.** "Loss of highly branched arabinans and debranching of rhamnogalacturonan I accompany loss of firm texture and cell separation during prolonged storage of apple." Plant Physiology **135**: 1305-1313.
- Percy A. E., Melton L. D. et Jameson P. E. 1997.** "Xyloglucan and hemicellulose in the cell wall during apple fruit development and ripening." Plant Science **125**: 31-39.
- Percy A. E., O'Brien I. E. W., Jameson P. E., Melton L. D., MacRae E. L. A. et Redgwell J. 1996.** "Xyloglucan endotransglycosylase activity during fruit development and ripening of apple and kiwifruit." Physiologia Plantarum **96**(1): 43-50.
- Perez-Illarbe 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. Sciences de l'alimentation, Bourgogne: 190.
- Pitt R. E. , Lin T.T. 1986.** "Rheology of apple and potato tissue as affected by cell turgor pressure." Journal of Texture Studies **17**(3): 291-313.
- Pitt R. E. 1992.** "Viscoelastic properties of fruits and vegetables." Viscoelastic properties of foods, Rao M.A. et Steffe J.F. Elsevier Applied Science.
- Popov I., Lewin G. et Lester P. 1999.** Antioxidative homeostasis: Characterization by means of chemiluminescent technique. Methods in Enzymology, Academic Press. **Volume 300**: 437-456.
- Price K. R., Prosser T., Richetin A. M. F. et Rhodes M. J. C. 1999.** "A comparison of the flavanol 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., 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.
- Ralet M.-C. 1992.** Traitement des parois végétales par cuisson-extrusion. Structure des polysaccharides solubilisés et conséquences sur les propriétés physico-chimiques. Sciences et techniques des productions végétales et alimentaires. Nantes, Nantes: 112.
- 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**(1): 176-179.
- Redgwell R. J., Fischer M., Kendal E. et MacRae E. A. 1997.** "Galactose loss and fruit ripening: high-molecular-weight arabinogalactans in the pectic polysaccharides of fruit cell walls." Planta **203**: 174-181.
- Reeve R. M. 1953.** "Histological investigations of texture in apples. II. Structure and intercellular spaces." Food Research **18**: 604-617.
- Reeve R. M. et Leinbach L. R. 1953.** "Histological investigations of texture in apples. I. Composition and influence of heat on structure." Food research **18**: 592 - 603.
- Renard C. 1989.** Etude des polysaccharides pariétaux de la pomme. Extraction et caractérisation par des méthodes chimiques et enzymatiques. . Sciences Agro-Alimentaires. Nantes, Université de Nantes Faculté des Sciences et Techniques: 155.
- Renard, C. M. G. C. 2005a.** "Variability in cell wall preparations: quantification and comparison of common methods." Carbohydrate Polymers **60**: 515-522.

- Renard C. M. G. C. 2005b.** "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., 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., Lemeunier C. et Thibault J. F. 1995.** "Alkaline extraction of xyloglucan from depectinised apple pomace: optimisation and characterisation." Carbohydrate Polymers **28**(3): 209-216.
- Renard C. M. G. C. et Thibault J.-F. 1996.** "Degradation of pectins in alkaline conditions: kinetics of demethylation." Carbohydrate Research **286**: 139-150.
- Renard C. M. G. C., Voragen A. G. J., Thibault J. F. et Pilnik W. 1991.** "Studies on apple protopectin. IV: Apple xyloglucans and influence of pectin extraction treatments on their solubility." Carbohydrate Polymers **15**: 387-403.
- Rice-Evans C., Miller N. et Paganga G 1997.** "Antioxidant properties of phenolic compounds." **2**(4): 152-159.
- Rickman J. C., Barrett D. M. et Bruhn C. M. 2007.** "Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds." Journal of the Science of Food and Agriculture **87**(6): 930-944.
- Ridley B. L., O'Neill M. A. et D. Mohnen 2001.** "Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling." Phytochemistry **57**(6): 929-967.
- Robards K. et Antolovich M. 1997.** "Analytical Chemistry of Fruit Bioflavonoids A Review." Analyst **122**: 11-34.
- 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.
- Robert V., Mateja T., Karin H., Melanie H., Dieter G. and Franci S. 2005.** "Phenolic compounds in some apple (*Malus domestica* Borkh) cultivars of organic and integrated production." Journal of the Science of Food and Agriculture **85**(10): 1687-1694.
- Roudot A.-C. 1995.** "Essai d'interprétation physique des mesures de pénétration sur fruits et légumes." Ind. Alim. Agr. **113**: 428-431.
- Roudot A.-C. 2002.** Rhéologie et Analyse de texture des aliments.
- 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.
- Sajeev M. S., Manikantan M. R., Kingsly A. R. P., Moorthy S. N. et Sreekumar J. 2004.** "Texture Analysis of Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) Cormels during Storage and Cooking." Journal of Food Science **69**(7): 315-321.
- Sajjaanantakul T., Van Buren J.P. et Downing D. L. 1989.** "Effect of methyl ester content on heat degradation of chelator-soluble carrot pectin." Journal of Food Science **54**(5): 1272-1277.
- Sanoner P. 2001.** Les polyphénols de la pomme à cidre: diversité variétale et oxydation. Sciences agronomiques, biotechnologie alimentaire. Caen, Caen: 316.
- 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.
- Saurel R. 2002.** The use of vacuum technology to improve processed fruits and vegetables. Fruit and vegetables processing. F. S. a. Technology, Woodhead Publishing Limited: 363-364.
- Schieber A., Hilt P., Streker P., Endreb H.-U., Rentschler C. et Carle R. 2003.** "A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace." Innovative Food Science & Emerging Technologies **4**: 99-107.

- 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.
- Sham P. W. Y., Scaman C. H. et Durance T. D. 2001.** "Texture of Vacuum Microwave Dehydrated Apple Chips as Affected by Calcium Pretreatment, Vacuum Level, and Apple Variety." Journal of Food Science **66**(9): 1341-1347.
- 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**(4): 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**(1): E1-E9.
- Sila D. N., Smout C., Vu Son 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**(2): E85-E91.
- Smidsrod O., Haug L. et Larsen B. 1966.** "The influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides." Acta Chemica Scandinavica **20**: 1026-1034.
- SNP 2008** sur www.lapomme.org/chiffres/par-varietes.htm
- Song Y., Yao Y.-X., Zhai H., Du Y.-P., Chen F. et Shu-Wei W. E. I. 2007.** "Polyphenolic Compound and the Degree of Browning in Processing Apple Varieties." Agricultural Sciences in China **6**(5): 607-612.
- Stevens B. J. H. et Selvendran R. R. 1984.** "Structural features of cell-wall polymers of the apple." Carbohydrate Research **135**: 155-166.
- Stolle-Smits T., Beekhuizen J. G., Van Dijk C., Voragen A. G. J. et Recourt K. 2002.** "Cell Wall Dissolution during Industrial Processing of Green Beans (*Phaseolus vulgaris* L.)." Journal of Agricultural and Food Chemistry **43**(9): 2480-2486.
- Suni M., Nyman M., Eriksson N. A., Björck L. et Björck I. 2000.** "Carbohydrate composition and content of organic acids in fresh and stored apples." Journal of the Science of Food and Agriculture **80**(10): 1538-1544.
- Szczesniak A. S. 2002.** "Texture is a sensory property." Food Quality and Preference **13**(4): 215-225.
- Thiel B. L. et Donald A. M. 2000.** "Microstructural failure mechanisms in cooked and aged carrots." Journal of Texture Studies **31**: 437-455.
- Tong C., Krueger D., Vickers Z., Bedford D., Luby J., El-Shiekh A., Shackel K. et Ahmadi H. 1999.** "Comparison of softening-related changes during storage of 'Honeycrisp' apple, its parents, and 'delicious'." Journal of the American Society for Horticultural Science **124**(4): 407-415.
- Travers I. 2004.** Influence des conditions pédoclimatiques du terroir sur le comportement du pommier et la composition des pommes à cidre dans le Pays d'Auge. Sciences agronomiques, biotechnologie agro-alimentaire. Caen, caen: 125.
- Tsao R., Yang R., Xie S., Sockovie E. et Khanizadeh S. 2005.** "Which polyphenolic compounds contribute to the total antioxidant activities of apple?" J. Agric. Food Chem **53**(12): 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.

- Tu K., de Baerdemaeker J., Deltour R. et de Barsey T. 1996.** "Monitoring post-harvest quality of Granny Smith apple under simulated shelf-life conditions: destructive, non-destructive and analytical measurements." International Journal of Food Science and Technology **31**(3): 267-276.
- USDA. 2008.** sur <http://www.ars.usda.gov>.
- 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 Jongen 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.
- Van der Sluis A. A., Dekker M., Skrede G. et Jongen W. M. F. 2004.** "Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 2. Effect of novel production methods." Journal of Agricultural and Food Chemistry **52**: 2840-2848.
- Van der Sluis A. A., Dekker M. et. Van Boekel M. A. J. S 2005.** "Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 3. Stability during storage." Journal of Agricultural and Food Chemistry **53**: 1073-7080.
- Varela P., Salvador A. et Fiszman S. 2007.** "Changes in apple tissue with storage time: Rheological, textural and microstructural analyses." Journal of Food Engineering **78**(2): 622-629.
- Verlinden B.E., De Barsey T., De Baerdemaeker J., Deltour R., 1996.**"Modelling the mechanical and histological properties of carrot tissue during cooking in relation to texture and cell wall changes." Journal of Texture Studies **27**: 15-28
- Vincent J. F. V. 1988.** "Relationship between density and stiffness of apple flesh." Journal of the Science of Food and Agriculture: 443-463.
- 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.
- Vincken J. P., Beldman G et Voragen A. G. J. 1994.** "The Effect of Xyloglucans on the Degradation of Cell-Wall-Embedded Cellulose by the Combined Action of Cellobiohydrolase and Endoglucanases from *Trichoderma viride*." Plant Physiol. **104**(1): 99-107.
- Volz R. K., Harker, F.R., Hallet I.C. et Lang, A. 2004.** "Development of texture in apple fruit – a biophysical perspective." Acta Horticulturae **636**: 473-479.
- Waldron K. W., Parker M. L. et Smith A. C. 2003.** "Plant cell walls and food quality." Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety **2**: 101-119.
- 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.
- Whistler 1973.** "Solubility of polysaccharides and their behavior in solution." Advances in Chemistry Series **117**: 242-254.
- Wright J. S., Johnson E. R. et DiLabio G. A. 2001.** "Predicting the Activity of Phenolic Antioxidants: Theoretical Method, Analysis of Substituent Effects, and Application to Major Families of Antioxidants." Journal of the American Chemical Society **123**(6): 1173.
- 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 antioxidant capacity in foods: a preliminary study." Journal of Food Composition and Analysis **17**: 407-422.
- Yao L. H., Jiang Y. M., Shi J., Tomàs-Barberà F. A., Datta N., Singanusong R.et. Chen S. S 2004.** "Flavonoids in Food and Their Health Benefits." Plant Foods for Human Nutrition (Formerly Qualitas Plantarum) **59**(3): 113-122.
- Yilmaz Y. et Toledo R. 2005.** "Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products." Food Chemistry **93**: 273-278.
- Yoshioka H., Aoba K. et Y. Kashimura 1992.** "Molecular weight and degree of methoxylation in cell wall polyuronide during softening in pear and apple fruit." Journal of American Society of Horticultural Science **117**(4): 600-606.
- Yoshioka, H., Kashimura Y.et Kaneko K. 1994.** "Solubilization and distribution of neutral sugar residues derived from polyuronides during the softening in apple fruit." Journal of Japanese Society of Horticultural Science **63**(1): 173-182.
- Zerbini P. E., Pianezzola A. et Grassi M. 1997.** "Post-storage sensory profiles of fruit of five apple cultivars harvested at different maturity stages." Journal of Food Quality **22**: 1-17.

APTITUDE VARIÉTALE DES POMMES A LA TRANSFORMATION : RECHERCHE D'INDICATEURS BIOCHIMIQUES DE L'ÉVOLUTION DE LA TEXTURE ET DE MARQUEURS D'INTERET NUTRITIONNEL.

Résumé

La problématique de cette thèse repose sur la caractérisation de l'aptitude variétale des pommes à la transformation industrielle. Trois objectifs principaux ont guidé cette étude. Le premier objectif était d'identifier parmi dix variétés de pommes, celles étant les plus aptes à deux types de transformation industrielle : la 5^{ème} gamme et la spécialité fruitière. Cette sélection a été effectuée par une analyse des propriétés mécaniques des fruits avant et après transformation. Au final, cinq variétés différentes ont été choisies pour chaque type de procédé.

Le deuxième objectif était d'évaluer l'incidence de la maturité des fruits en post-récolte ainsi que la durée des traitements thermiques appliqués, sur les propriétés mécaniques, sensorielles et les marqueurs biochimiques en lien avec l'évolution de la texture des produits transformés. La caractérisation physique et sensorielle a permis de confirmer le fort impact du génotype des pommes sur la qualité des produits finis. L'analyse des polysaccharides pariétaux a mis à jour une solubilisation des composés pectiques liée au stockage et à la cuisson des fruits.

Le troisième objectif a été de réaliser un suivi du devenir de certains polyphénols ainsi que leur activité, en fonction de la variété, et au cours de la transformation industrielle. Le procédé 5^{ème} gamme préserve globalement ces composés. En revanche pour le procédé « spécialité fruitière », une dégradation est observée sur certaines variétés.

Mots clé :

Pomme, 5^{ème} gamme, spécialités fruitières, analyse sensorielle, polysaccharides pariétaux, composés phénoliques, propriétés mécaniques.

CULTIVAR SUITABILITY OF APPLES FOR PROCESSING : SEARCH OF BIOCHEMICAL MARKERS OF THE TEXTURE EVOLUTION AND NUTRITION RELATED COMPOUNDS

Summary

The aim of this thesis is to evaluate the ability of several apple cultivars for industrial processing. Three main objectives have guided this study. The first objective was to identify among ten varieties of apples, which ones were the most suited for two types of industrial processing: vacuum cooking and apple cubes. This selection was done by the analysis of the mechanical properties of the fruits before and after processing. Finally, five different cultivars were selected for each type of process.

The second objective was to assess the impact of postharvest storage and the duration of thermal treatments applied during processing, on the mechanical, sensory and biochemical markers related to the evolution of the texture of the products. The physical and sensory characterization confirmed the strong impact of fruit genotype on the final quality of the products. Analysis of cell wall polysaccharides indicated a solubilization of pectic compounds related to the postharvest storage and the cooking of the apples.

The third objective was to monitor of the evolution of some polyphenols and their activity, depending on the variety, and during industrial processing. Overall, vacuum cooking preserved these compounds. In contrast, during the « apples cubes » process, degradation was observed.

Keywords: Apple, vacuum cooked apples, apple cubes, sensory analysis, cell wall chemistry, phenolic compounds, mechanical properties.