



HAL
open science

Incidence de traitements thermiques sur le parenchyme de Pomme (*Malus Domestica*) et diffusion des composés phénoliques

Mouhamadou Kebe

► **To cite this version:**

Mouhamadou Kebe. Incidence de traitements thermiques sur le parenchyme de Pomme (*Malus Domestica*) et diffusion des composés phénoliques. Sciences agricoles. Université d'Avignon, 2014. Français. NNT : 2014AVIG0253 . tel-01083789

HAL Id: tel-01083789

<https://theses.hal.science/tel-01083789>

Submitted on 18 Nov 2014

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.



ACADÉMIE D'AIX-MARSEILLE

UNIVERSITÉ D'AVIGNON ET DES PAYS DE VAUCLUSE

THÈSE

présentée à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

SPÉCIALITÉ : Biochimie

École Doctorale 536 « Sciences et Agronomie »

UMR 408 SQPOV

Incidence de traitements thermiques sur le parenchyme
de Pomme (*Malus Domestica*) et diffusion des
composés phénoliques

par

Mouhamadou KEBE

Soutenue publiquement le 25 Mars 2014 devant un jury composé de :

M ^m Catherine BONAZZI	Chargée de Recherche, INRA, Massy	Rapporteur
M. Alain BARON	Chargé de Recherche, INRA, Le Rheu	Rapporteur
M ^m Catherine RENARD	Directeur de Recherche, INRA, Avignon	Président
M. Jean-François MAINGONNAT	Directeur de Recherche, INRA, Avignon	Examineur
M. Georges Nguessan AMANI	Professeur, Université Nagui Abrogoua, Abidjan	Examineur

Avant propos

Cette thèse en cotutelle entre l'UFR des Sciences et Technologies des Aliments (STA) de l'Université Nangui Abrogoua en Côte d'Ivoire et l'UMR Sécurité et Qualité des Produits d'Origine végétale (SQPOV) de l'Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse s'inscrit dans un échange international de compétence et de savoir faire Nord Sud. La thématique de ces travaux est orientée par celle développée par l'Equipe Fruit au sein de l'UMR A 408 SQPOV. Cette Equipe s'intéresse aux devenir des antioxydants de fruits et légumes suite à leurs transformations. Ce projet s'inscrit dans la continuation de travaux de thèses déjà réalisés qui ont porté sur l'aptitude et la sélection de variétés de pommes pour la transformation. Les recherches ont porté d'une part sur les composés phénoliques de pommes et d'autre part sur les conséquences de la modification de la texture sur l'extraction des molécules d'intérêt en particulier les polyphénols. La majeure partie des travaux se sont déroulés au sein des laboratoires de l'UMR SQPOV à Montvafet. Sous la supervision de Jean-François Maingonnat (Directeur de recherche à l'INRA) et Amani Nguessan Georges (Professeur titulaire, Directeur du Laboratoire Technologie Alimentaire), cette thèse a donné lieu à des communications que sont :

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

M. Kebe, J. F. Maingonnat, C.M.G.C. Renard, G. N. Amani, El Maatahoui, M. and Le Bourvellec, C. Effects of apple texture thermal degradation and polyphenols leaching *soumission au* Journal of Food Engineering.

M. Kebe, J. F. Maingonnat, G. N. Amani and C.M.G.C. Renard. Kinetics of Apple polyphenols diffusion in various osmotic solution *soumission au* Journal of Agricultural and Food Chemistry.

M. Kebe, J. F. Maingonnat, G. N. Amani, C.M.G.C. Renard. Thermal degradation of Apple and Pear texture *en préparation* pour Journal of Texture Studies .

– **Communication dans un congrès national et international :**

M. Kebe, J-F. Maingonnat, G. N. Amani and C.M.G.C. Renard. Effect of osmo-

tic solution on polyphenols leaching. International Congress on Green Extraction of Natural Products - Avignon, France, Avril 2013, *poster*.

A. A. Watrelot , **M. Kebe**, C. Le Bourvellec, A. Imberty, J.-F. Maingonnat and C.M.G.C. Renard. Retention of procyanidins by apple cell walls limits their diffusion ? The DREAM project international conference, Nantes, France, Juin 2013 *poster*

.

Remerciements

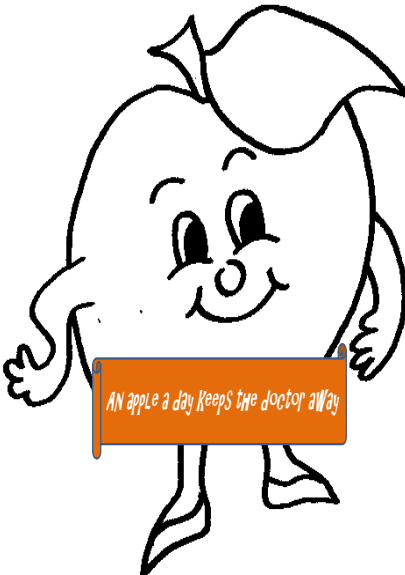
Mes remerciements vont à de tous ceux qui ont permis la réalisation de ce projet de thèse. Je tiens tout d'abord à remercier Catherine Renard, directrice du laboratoire SQPOV et Alphonse Kamenan, ex-Doyen de l'UFR STA, ex-directeur de thèse à la retraite aujourd'hui. Ces deux personnes ont permis la réalisation de cette thèse en cotutelle entre la France et la Cote d'Ivoire. Particulièrement, Catherine qui m'a accepté au sein de l'Equipe Fruit, une scientifique de qualité. Je leur dois aujourd'hui à tous deux la mise en place de cet échange fructueux qui arrive à son terme aujourd'hui .

Mes remerciements vont ensuite à mes directeurs de thèse à savoir, Jean François Maingonnat, Directeur de recherche et Amani Georges, Professeur titulaire, Directeur du laboratoire Technologie Alimentaire, avec lesquels j'ai eu des échanges très enrichissants pendant le temps passé pour la réalisation des travaux de recherches et la finalisation de ce manuscrit. Ils ont toujours livré sans réserve leur soutien et leurs conseils avisés. Je n'oublie pas le Professeur El Maatahoui , aide de dernière minute mais très précieuse autant pour sa bonne humeur que pour ses qualités de biologiste. Il va de soit que mes remerciements iront aux autres chercheurs de l'Equipe ; Carine Le Bourvellec qui m'a beaucoup aidé dans la mise au point des analyses biochimiques et l'utilisation des appareils. Je n'oublierai pas non plus David Page, chercheur de qualité qui m'a fait bénéficier de son expérience, son savoir-faire, son enthousiasme et sa bonne humeur. Mes remerciements vont naturellement à de tous les membres de l'Equipe Fruit en particulier vers Line Tichit, Caroline Garcia, Mariëlle Boge qui m'ont aidé. Les ingénieurs, les ingénieurs-adjoints et les techniciens émérites qui ont toujours répondu à mes sollicitations.

Ma reconnaissance ira aussi à tout le personnel administratif de l'unité de recherche et aux membres des Equipes Chimie et Microbiologie. A mon pote de labo, Michel Carail, le chimiste....salut à toi. *"Excusez moi de ne pas citer le nom de tout le monde, je n'ai pas assez d'encre dans son stylo.... vu le nombre de pages que j'ai à rédiger. Comme je dis toujours, quand il y a de la route, il faut mettre de l'espace entre les jambes"*.

Mes remerciements vont aussi au Gouvernement Ivoirien, particulièrement à son Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique qui a financé mon séjour

pendant ces années de thèse.



*Je dédie cette thèse à tous ceux qui gardent la foi malgré tous les obstacles qui se
présentent. Soyons maître de notre destin.*

Resumé

Incidence du traitement thermique sur le parenchyme de la Pomme (*Malus Domestica*) et diffusion des composés phénoliques

La pomme (*Malus Domestica Borkh.*), fruit largement répandu dans les pays tempérés est beaucoup consommée. Elle représente une source importante en composés phénoliques. Cette étude s'est intéressée aux polyphénols des tissus du parenchyme. La problématique s'oriente sur les effets de la texture sur la diffusion de ces molécules. L'originalité de l'approche repose sur l'association de la texture, de la pression osmotique et la diffusion des polyphénols. Les méthodes de caractérisations physiques et biochimiques ont permis de mesurer les changements à l'échelle macroscopique et les modifications chimiques qui s'opèrent dans les matrices végétales. Les résultats de l'étude du transfert de matière ont permis de mettre en évidence les différents facteurs pouvant influencer sur les valeurs des coefficients de diffusion. La texture, l'épaisseur, la variété du fruit et la pression du milieu diffusant, constituent des facteurs pouvant influencer le transfert de matière. L'étude de l'évolution de composant de la paroi a montré des changements qui s'opèrent au cours de la diffusion. Des analyses microscopiques ont relevé les modifications à l'échelle cellulaire de la diffusion de procyanidines, polyphénols majoritaires et des interactions avec les composants pariétaux.

Mots clés : texture, sucres totaux, transfert de matière, coefficients de diffusion apparente, polyphénols, pression osmotique, pomme.

Summary

Effects of thermal treatment on Apple (*Malus Domestica*) parenchymatic tissue and phenolic compounds diffusion

Apple (*Malus domestica* Borkh.) fruit widespread in temperate countries, is much consumed. It represents an important source of phenolic compounds. This study was interested in polyphenol content of apple tissue parenchyma. The problem concerns effects of texture degradation on the diffusion of polyphenols molecules. The originality of the approach is based on the combination of texture, osmotic pressure and polyphenol leaching. Physical and biochemical methods were used to measure changes at macroscopic scale and chemical changes occurring in the parenchymateous tissue . The study of mass transfer highlighted various factors that may affect apparent coefficient diffusion. The result showed that the disintegration of texture , thickness, apple variety and osmotic pressure of leaching media can influence mass transfer yield. The study of the Cell walls components showed changes that occur during leaching process. Light microscopic analysis revealed changes at cellular scale, procyanidins the major polyphenols, leaching phenomena and also interactions with cell walls matrix.

Keywords : texture, total sugar, mass transfer, Apparent coefficient diffusion, osmotic pressure, polyphenols, Apple.

Notations

Abbreviation

MF : matière fraîche
GD : Golden Delicious
GS : Granny Smith
MS : matière sèche
CLHP : chromatographie liquide haute performance
MIA : Matériels Insolubles dans l'Alcool
WSP : pectine soluble à l'eau
MHDP : meta-hydroxydihényle
ISO : International Standard Organization
DPPH : 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
HAEM : Hydroxyl Ethyl Met Acrylate

Composés phénoliques

CAT :+(-)catechine EPI :-(-)epicatechine, PCA : procyanidine,
DPn : degré de polymérisation moyen
CQA : acide caféoylquinique, *p*CQ : acide *p*- coumarique quinique
XPL : Xyloglucoside de Phloretine
PLZ : phloridzin
PT : Polyphenols Totaux

Monosaccharides pariétaux

Rha : rhamnose, Glc : glucose , Ara : arabinose
Xyl : xylose , Fuc : fucose , Gal : galactose , Man : mannose

Table des matières

Remerciements	xii
Notations	xvii
Introduction générale	6
partie I Revue bibliographique	7
I Fruit modèle : la pomme	9
I Données générales	9
I 1 Données économiques	9
I 2 Données anatomiques et botaniques.	10
I 3 Données physiologiques	12
I 4 Données nutritionnelles	13
II Organisation cellulaire	14
III Turgescence	17
II Polyphénols dans la pomme	19
I Identification des différents composés phénoliques de la pomme	19
I 1 Structures chimiques	19
I 2 Répartition des composés phénoliques dans la plante	27
I 3 Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques	31
I 4 Propriétés de complexation avec d'autres composés	32
I 5 Oxydation des polyphénols	33

II	Facteurs de variation	34
II 1	Effets de la variété de pomme	34
II 2	Maturation des pommes.	35
II 3	Autres facteurs de variabilités	35
III	traitement thermique.	35
III 1	Traitements par congélation	36
III 2	Traitements par chauffage	36
III	Transfert de matière par diffusion	39
I	Description du phénomène	39
II	Théorie et modélisation.	40
II 1	Equations différentielles de Fick	40
II 2	Solutions analytiques pour les solides-liquides	41
II 3	Choix d'un modèle mathématique	42
II 4	Extraction par lessivage à partir d'un matériel biologique	45
III	Transfert de solutés dans un aliment	47
IV	Travaux le transfert de Polyphénols	48
V	Exemple de procédé	49
IV	Texture des fruits et légumes	51
I	Aspects mécaniques	51
I 1	Définitions.	51
I 2	Caractéristiques de la texture des fruits et légumes	52
II	Aspects biochimiques	61
II 1	Texture et paroi cellulaire	61
II 2	Présentation de la paroi cellulaire.	61
II 3	Composition.	63
III	Texture et causes de variabilité.	71
III 1	Différences intervariétales	71
III 2	Impact biochimique de la transformation thermique	71

V	Bilan de l'étude	75
I	Bilan de l'étude bibliographique	76
II	But	76
III	Objectifs spécifiques	77
IV	Démarche générale.	79

partie II Matériels et Méthodes **81**

I	Traitements physiques du matériel biologique	83
I	Choix et conditionnement du matériel végétal	83
I 1	Traitements thermiques de la matrice du parenchyme	84
I 2	Transfert de matière par diffusion	87
II	Analyses chimiques du matériel biologique	93
I	Analyse biochimique	93
I 1	Lyophilisation des morceaux de pomme	93
I 2	Analyses des composants de la paroi cellulaire	93
I 3	Quantification des composés phénoliques par la méthode CLHP	95
I 4	Dosage des sucres totaux de la pomme sur microplaque	99
II	Devenir des procyanidines	103

partie III Résultats et Discussion **105**

I	Dégradation de la texture de fruits charnus par traitements thermiques	109
I	Approches mécaniques	109
I 1	Propriétés mécaniques de fruits frais	110
I 2	Propriétés mécaniques de fruits traités	110
I 3	Paramètres de mesures de la texture	112
I 4	Analyse de la dégradation de la texture	113
II	Approches biochimiques	121
II 1	Caractérisation de la paroi des pommes fraîches	121

II 2	Evolution de la composition des fruits traités	122
III	Discussion	124
IV	Conclusion	128
II	Transfert de matière lors du lessivage dans de l'eau distillée	129
I	Bilan de matière.	129
I 1	Caractérisation des variétés de pommes fraîches	129
I 2	Composition des sucres totaux des matrices végétales des pommes .	131
I 3	Matrices végétales fraîches au cours du processus de lessivage . . .	131
I 4	Matrices végétales traitées au cours du lessivage	133
II	Analyse des composés phénoliques	138
II 1	Caractérisation des matrices végétales des variétés de pommes fraîches	138
II 2	Influence des traitements thermiques sur le profil polyphénolique des deux variétés de pommes.	143
III	Transfert de matière par diffusion	144
III 1	Effets du lessivage sur les matrices végétales de pommes fraîches .	144
III 2	Lessivage des polyphénols dans les matrices végétales traitées de pommes.	147
IV	Discussion	156
V	Conclusion	159
III	Transfert de matière lors du lessivage dans des solutions osmotiques	161
I	Détermination des points isotoniques	161
II	Bilan de matières	163
II 1	Evolution de la matière sèche au cours du lessivage	163
II 2	Évolution des sucres totaux au cours du lessivage.	165
III	Comportement des polyphénols	168
III 1	Effet de la variation de concentration en mannitol sur la diffusion des différents composés phénoliques.	168

III 2	Estimation des coefficients de diffusion apparents des différents composés phénoliques	172
IV	Discussions	176
V	Conclusion	179
IV	Evolution des composants de la paroi cellulaire au cours du lessivage dans l'eau distillée	181
I	Analyse des composants pariétaux	181
I 1	Evolution des sucres neutres	182
I 2	Évolution de la pectine au cours du lessivage.	185
II	Discussion	188
III	Conclusion	189
V	Analyse en microscopie optique du devenir des procyanidines	191
I	Caractérisation des matrices végétales fraîches	192
II	Caractérisation des matrices végétales traitées	196
III	Discussion	201
IV	Conclusion	202
	Conclusion générale et perspectives	208
	Liste des Tableaux	222
	Liste des Figures	226
	Annexes	239

Introduction générale

L'alimentation, voire le bien-être par la nutrition constitue un enjeu majeur de santé publique aussi bien dans les pays dits développés que dans les pays du tiers monde. Les contraintes nées du style de vie ont ainsi fait apparaître de nouvelles habitudes alimentaires avec l'émergence de plats industriels prêts à l'emploi. Parallèlement, les repas hors domicile entrent dans les moeurs et le temps de préparation dans les ménages s'est considérablement réduit. La recrudescence de maladies cardiovasculaires, de cancers, associés à diverses formes d'obésités et de diabètes précoces ont depuis fait l'objet de vastes programmes de réflexion (PNNS, 2014). Ainsi la relation entre le comportement alimentaire et ces maladies chroniques ont été maintes fois mises en évidence. Des molécules telles que les caroténoïdes, les polyphénols et d'autres antioxydants, ont montré leur efficacité dans la prévention contre les dites maladies (Maataoui et al., 2006).

Les polyphénols sont largement répandus dans le règne végétal. Tous les végétaux contiennent des composés phénoliques mais, comme pour la plupart des substances naturelles qualifiées de métabolites secondaires, leur répartition qualitative et quantitative est inégale selon les espèces, les organes, les tissus et le stade physiologique. Ces composés sont impliqués dans les qualités organoleptiques (couleurs, astringence, amertume) et nutritionnelles des aliments. Leurs bienfaits sur la santé sont maintenant reconnus : lutte contre l'athérosclérose, action anti-cancérogène pour certains d'entre eux, action antioxydante permettant de lutter contre le vieillissement cellulaire (Macheix et al., 2003). Les fruits et légumes contiennent une diversité de polyphénols en fonction de la zone tissulaire considérée.

Aujourd'hui, plus de 30 % de la production globale de la filière fruit est consacrée au secteur industriel. La transformation constitue le début d'une série de procédés industriels ; elle commence en réalité une fois le fruit cueilli et prêt à être déchargé sur le quai de l'unité de transformation (Maestrelli et Chourot, 2002).

Les transformations thermiques, dont l'un des buts fondamentaux est la destruction de microorganismes, ont aussi des incidences sur les molécules d'intérêt (Awuah et al., 2007). L'impact de ces transformations thermiques telles que le blanchiment, la pasteurisation, la cuisson à courte ou longue durée ou la surgélation ont ainsi amené les professionnels du secteur et les scientifiques à chercher à en savoir plus. Les travaux ont dévoilé deux grands

axes de recherches qui nous intéressent. D'une part, l'un portant sur l'apparence physique (texture, rhéologie) et d'autre part, les nutriments majeurs et mineurs dont les bienfaits sur la santé sont remarquables (Barrett et Lloyd, 2012). Des nombreuses études ont porté sur la texture de fruits et légumes suite à des traitements thermiques. Les changements de propriétés mesurés au moyen d'appareils ont ainsi pu les mettre en évidence. Le choix de la pomme dans cette étude comme fruit modèle a été guidé par un certain nombre de critères notamment sa disponibilité dans le commerce fruitier toute l'année. Aujourd'hui, la pomme constitue la principale source en polyphénols dans l'alimentation en Occident (Boyer et Liu, 2004). Une multitude de travaux portés sur ces fruits a permis des avancées notables sur leurs intérêts nutritionnels et les bienfaits sur la santé. Les pommes sont une source importante en fibres et polyphénols ; les études épidémiologiques ont reliés la baisse de certains cancers, maladies cardiovasculaires, asthmes et de diabète (Eberhardt et al., 2000; Macheix et al., 2003). En ce qui nous concerne, la composition générale des pommes (Campeanu et al., 2009), leur contenu en polyphénols dans différentes variétés et des méthodes diverses d'extractions et de dosages appliqués (Ignat et al., 2011; Le Bourvellec et al., 2005; Renard et al., 2001; Vrhovsek et al., 2004) sont bien documentés.

A cela s'ajoute une bibliographie assez riche sur les propriétés physico-chimiques et génétiques de la texture des fruits et légumes notamment la pomme. La pectine qui est la principale molécule concernée, a fait l'objet d'une série de recherches. Des études (Billy et al., 2008; Bourles et al., 2009; Soliva-Fortuny et al., 2002) ont établi la relation entre la dégradation de la texture et la dépolymérisation de la pectine lors de procédés de traitement thermique ou de stockage plus ou moins prolongé (Sila et al., 2006b); les indicateurs biochimiques permettent de mesurer le niveau de dégradation des fruits (Billy et al., 2008). De plus, un ensemble de modèles de dégradations ont été mis au point sur plusieurs variétés de fruits. Quant aux devenir des polyphénols, quelques travaux sont disponibles sur cette thématique de recherche. Les thèses de Colin-henrion (2008) et Bourles (2010) ont permis de mettre en évidence les effets thermiques et variétaux sur le devenir des polyphénols suite à des procédés industriels précis; le maintien ou l'augmentation de la quantité de ces molécules seraient dûs à leur solubilisation dans le jus de cuisson accompagnés d'une diminution plus ou moins importante de l'activité antioxydante selon les variétés. De plus, un certain nombre de procédés innovants (Devic,

2010; Guillemin, 2006) ont été appliqués, pour l'amélioration du phénomène de transfert de matière. Les coefficients de diffusion de micronutriments ont pu être déterminés dans différentes conditions physico-chimiques définies pour certaines molécules de fruits.

Ce manuscrit se consacrera à relier l'impact du traitement de cuisson ou de congélation sur la texture et le comportement des nutriments d'intérêts dont les polyphénols entre autres. Il s'agira d'étudier la relation entre l'état de la matrice végétale et le transfert de matière simple dans un liquide (eau distillée en présence ou non de mannitol). Différents cultivars de pomme et de poire ont ainsi été soumis à ces traitements thermiques. Nous avons principalement orienté notre choix sur différentes variétés de pomme de table (Golden Delicious et Granny Smith), pomme à cidre (Guillevic) et de poire (Guyot).

Les objectifs de ces études sont multiples :

1. Mesurer l'impact du traitement thermique sur la texture des pommes,
2. Mesurer le transfert de matières lors du lessivage des fruits traités,
3. Associer le transfert de matière à l'état de dégradation de la texture des fruits.

Cette thèse devrait à terme, fournir sur la pomme, une base de données des modèles de dégradation de la matrice végétale et de diffusion des composés phénoliques.

L'originalité de cette recherche repose sur sa pluridisciplinarité ; elle associe d'une part, des analyses physico-chimiques de la texture, des polyphénols et d'autre part, des études histologiques au moyen de la microscopie photonique. Cela afin d'appréhender au mieux la complexité de notre thématique de recherche.

Pour atteindre ces objectifs, ce manuscrit débute par une revue bibliographique qui fournira dans une première étape, les éléments déterminants de la texture et les conditions de leur évolution et la seconde étape porte sur l'identification des composés phénoliques dans leur diversité et leur répartition ; par la suite, les connaissances relatives au phénomène de transfert des matières sont présentées.

Les détails des diverses analyses sont présentés dans la partie matériels et méthodes. Dans la dernière partie du manuscrit, seront présentés et discutés les résultats obtenus.

A terme, ce travail devrait permettre de répondre à cette problématique sur le devenir de ces molécules d'intérêts, les polyphénols au sein de matrices végétales plus ou moins déstructurées.

Première partie

Revue bibliographique

Fruit modèle : la pomme

Ce premier chapitre détaille des aspects autant économiques que nutritionnels de la pomme tout en fournissant des informations botaniques. Les propriétés d'anisotropie du parenchyme et la pression de turgescence sont aussi présentées .

I Données générales

Dans ce chapitre, la pomme est présentée comme fruit du point de vue agroalimentaire c'est à dire, comme étant un végétal consommé en l'état au dessert. Elle ne sera pas par conséquent présentée du point de vue des botanistes (Maestrelli et Chourot, 2002).

I 1 Données économiques

La pomme représente le fruit le plus consommé dans le monde après les agrumes et la banane. Environ 69 millions de tonnes sont récoltés annuellement de par le monde dont 25 millions en Chine ; c'est le fruit le plus cultivé en milieu tempéré. Une moyenne annuelle de 10,8 million de tonnes est produite par l'Union Européenne dont 1,5 million proviennent de la France. La pomme est d'ailleurs le fruit le plus produit et le plus consommé en France, avec 20,3% des parts de marché, loin devant l'orange et la banane (14,6 et 12,4%, respectivement), et avec à peu près 18 kg consommés par an et par ménage, sous toutes ses formes. Près de 89% des ménages achètent des pommes au moins une fois par jour (ANPP, 2012). Il existe à l'heure actuelle plus de 7,000 variétés de pommes dont 1,000 sont encore

cultivées en France. Le tableau 1 présente les principales variétés produites en 2013 (en pourcentage dans la récolte) que sont la Golden Delicious (34%), la Gala (16%), la Granny Smith (11%), la Braeburn (6%), la Pink Lady®(6%) et les Fuji (5%). Les variétés Reinette grise du Canada, Jonagold, Elstar et Belchard®Chanteclerc représentaient chacune en 2013, 1 à 3% de la production. Les prévisions pour 2013 montrent l'émergence de nouvelles variétés comme la Caméo ®, la Tentation, la Choupette dont la part devrait augmenter de 10 à 16% dans la récolte (ANPP, 2012). Cette diversité variétale est dominante dans le choix de la matière première pour les produits transformés comme pour l'apport en composés d'intérêt nutritionnel.

I 2 Données anatomiques et botaniques

La pomme, issue du pommier (*Malus domestica Borkh.*) est un fruit charnu, de forme quasi sphérique à pulpe homogène intermédiaire entre une drupe et une baie (Figure 1a). Elle est cultivée dans les zones tempérées avec une concentration dans les régions de l'hémisphère nord entre les latitudes 30 et 60° ; elle serait originaire de l'Asie de l'Ouest. A maturité, en partant de l'extérieur, le fruit du pommier est constitué (Figure 1b) de trois zones (Bondou, 1992) :

- l'épiderme (peau), zone où les cellules sont surmontées par la cuticule,
- le mésocarpe ou parenchyme (chair), zone constituée de plusieurs couches de cellules allongées dans le sens tangentiel et à paroi épaisse,
- l'endocarpe, zone profonde contenant les pépins, aussi appelé le trognon.

Le mésocarpe occupe la majeure partie du fruit ; c'est le tissu le plus consommé. Les cellules des différents tissus sont constituées de plastides, de pigments assimilateurs (chlorophylles, caroténoïdes) et d'une vacuole qui occupe 80 à 90% du volume cellulaire. Les vacuoles concentrent la majorité des composés phénoliques du fruit. Les cellules sont par ailleurs entourées d'une paroi semi rigide et complexe caractéristique des végétaux.

Tableau 1. Production de pomme en France (milliers de tonnes)

Variétés	Prévision Récolte France 2013	Rappel 2012	Rappel 2011
Golden Delicious	518	336	581
Gala	236	226	269
Granny smith	170	147	210
Braeburn	85	61	92
Pink Lady®	83	78	92
Fuji	71	44	63
Rouges	61	47	82
Reinette grise du Canada	39	23	46
Belchard®Chantecler	45	37	44
Ariane	19	18	21
Jazz	15	12	16
Elstar	14	14	17
Jonagold	12	6	14
Reine des Reinettes	12	11	14
Honey Crunch®	14	13	13
Tentation®	7	6	7
Joya	7	6	7
Boskoop	6	4	7
Idared	6	4	6
Caméo®	1	1	2
Chouquette®	3	2	3
Autres	83	73	85
TOTAL	1507	1169	1701

Sources : ANPP (2012)

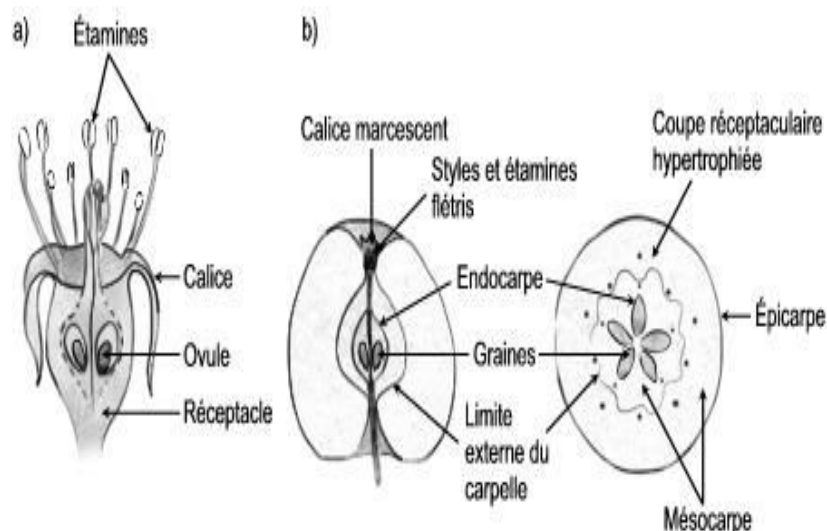


Figure 1. Formation du fruit chez le Pommier : (a) fleur flétrie en coupe longitudinale, (b) fruit en coupe longitudinale et en coupe transversale (Heller et al., 1995).

I 3 Données physiologiques

Plusieurs étapes se succèdent lors de la croissance de la plante et la mise en place du fruit. La première phase, dite de différenciation cellulaire et de diversification, donne naissance aux principaux organes. Cette phase est suivie par la floraison, pendant laquelle la croissance des tissus s'arrête. Puis survient une période d'accumulation de substances de réserves, amidon et acides organiques et la maturation. Cette dernière étape correspond à un ensemble de changements biochimiques et physiologiques donnant au fruit ses caractéristiques organoleptiques ; dès lors, le fruit est comestible (Heller et al., 2000). La pomme est un fruit climactérique ; sa maturation s'accompagne d'une augmentation de la respiration associée à une augmentation de la synthèse d'éthylène. L'augmentation de la respiration conduit à l'oxydation des acides organiques du fruit et entraîne ainsi une diminution de son acidité. Simultanément, l'amidon présent en forte quantité dans le fruit immature, s'hydrolyse en glucides solubles, principalement en glucose et maltose, impliqués dans la saveur de la pomme (Ackermann et al., 1992). La récolte du fruit peut être considérée comme un stress et aurait tendance à accélérer le processus de maturation. Après la récolte, le fruit se ramollit, la perte en fermeté pouvant atteindre 50% de la fermeté initiale. De plus, les blessures sont susceptibles de stimuler la synthèse d'éthylène

et donc d'accélérer la maturation (Pech et al., 2002). Après la maturité, le fruit connaît une période de sénescence : dégradation cellulaire et mort (Heller et al., 2000).

I 4 Données nutritionnelles

La pomme est un fruit de composition variée et équilibrée (Tableau 2). Elle est particulièrement riche en fibres alimentaires (de 3,0 à 4,0 g/100g sans ou avec la peau). Cette teneur la positionne devant la banane (2,0 g/100g) et l'orange (1,8g/100g). Une pomme (180g en moyenne) apporte 5 g de fibres, soit l'équivalent de 200g de légumes frais ou 150g de pain blanc. Ces fibres sont notamment à l'origine des effets bénéfiques de la consommation de pomme sur le taux de cholestérol. Selon une étude menée sur une trentaine de sujets (Sablé-Amplis et al., 1983), la réponse du cholestérol à la consommation de pommes a montré des réductions. La diminution des cholestérols était comprise entre 11,7 à 29,2% chez la plupart des sujets. En outre cette diminution tend à améliorer la part de " bon cholestérol " (High Density Lipoprotein, HDL) par rapport au " mauvais cholestérol " (Low Density lipoprotein, LDL) (Lam et al., 2008; Sablé-Amplis et al., 1983). Cette richesse en fibres s'accompagne par ailleurs d'une teneur intéressante en polyphénols : en moyenne 180 mg en équivalent acide gallique pour 100g de fruit frais.

Dans l'étude de Brat et al. (2006) sur vingt cinq fruits consommés couramment, cette teneur moyenne place la pomme en cinquième position. Cependant, l'importance de sa consommation en fait le premier fruit source de composés phénoliques, avec en moyenne 100 mg d'équivalent acide gallique fourni par jour et par personne. D'après les travaux d'Eberhardt et al. (2000), les polyphénols de la pomme sont la principale source du fort potentiel antioxydant de ce fruit. Sa richesse en eau, sa faible teneur en glucides (9 - 15 g/100g) et son apport pauvre en calories (45 kcal/100g) en font donc un modèle de fruit à valeur santé.

La pomme, spécialement la peau des pommes ayant une forte activité antioxydante, peut fortement inhiber la croissance des cellules cancérigènes du foie ou du colon *in vivo* (Eberhardt et al., 2000; Wolfe et al., 2003). La peau de ce fruit représente environ 83 μ mol de vitamine C ; ce qui signifie que l'activité antioxydante de 100g de pomme équivaut à 1500 mg de vitamine C alors qu'en réalité la quantité de vitamine C dans la pomme est seulement de 5,7mg (Eberhardt et al., 2000). La vitamine C est un puissant antioxydant

mais les recherches ont montré que presque l'essentiel des activités antioxydantes de la pomme proviennent des composés phénoliques. En réalité, la vitamine C ne contribue qu'à 0,4% de l'activité antioxydante totale de la pomme (Boyer et Liu, 2004). Fattouch et al. (2008) ont ainsi montré les effets inhibiteurs plus forts des radicaux DPPH issus de peaux par rapport aux parenchymes des variétés de pomme Golden Delicious, Red Delicious.

Tableau 2. Composition moyenne pour 100 g de MF de pomme de table (Demigné et al., 2003)

Composants	(g)	Minéraux	mg	Vitamines	(mg)	Apports énergétiques
Glucides	12,6	Potassium	145	Vitamine C	5	Kcalories 54
Protéine	0,3	Phosphate	9,0	Provitamine A	$7,0 \times 10^{-2}$	Kjoules 226
Lipides	0,3	Calcium	4,0	Vitamine B1	$3,0 \times 10^{-2}$	
Acides organiques	0,6	Magnésium	4,0	Vitamine B2	$2,0 \times 10^{-2}$	
Fibres alimentaires	2,1	Sodium	3,0	Vitamine B3	0,3	
Eau	84,3	Fer	0,2	Vitamine B5	0,1	
		Cuivre	4×10^{-2}	Vitamine B6	$5,0 \times 10^{-2}$	
		Zinc	9×10^{-2}	Vitamine B9	$1,2 \times 10^{-2}$	
		Manganèse	3×10^{-2}	Vitamine E	0,5	

II Organisation cellulaire : anisotropie

Une des caractéristiques du parenchyme 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 (1993), Abbott et Lu (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 2). La partie la plus externe du parenchyme contient des cellules de petite taille ($50 \mu\text{m}$ de diamètre) aplaties ou sphériques. En progressant vers l'intérieur du fruit, le nombre et la taille des cellules augmentent linéairement ($300 \mu\text{m}$). 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. 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 pomme 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 2). 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 ont observé que la dureté des fruits était supérieure dans les zones proches de la loge ovarienne plutôt que dans 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.

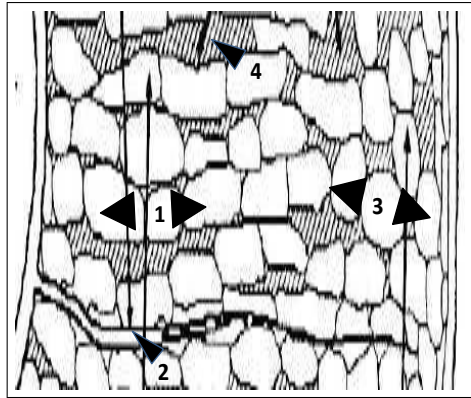


Figure 2. Coupe schématisée d'une section radiale de cortex de pommes, illustrant l'organisation des cellules au sein du parenchyme cortical (Khan et Vincent, 1990) :1 : Cellules parenchymateuses organisées en colonnes radiales, 2 : Tissu vasculaire, 3 : Cellules parenchymateuses sphériques, 4 : Espace intercellulaire.

III 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. Lin et Pitt (1985) 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 quatre variétés de pomme 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 pomme 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 et Ng, 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 3). Dans les fruits trop mûrs, la séparation cellulaire domine, ces fruits ont une texture farineuse (Abbott et Harker, 2004; Waldron et al., 2003). 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 contribuant la rigidité du végétal ainsi que sa croissance (Abbott et Harker, 2004).

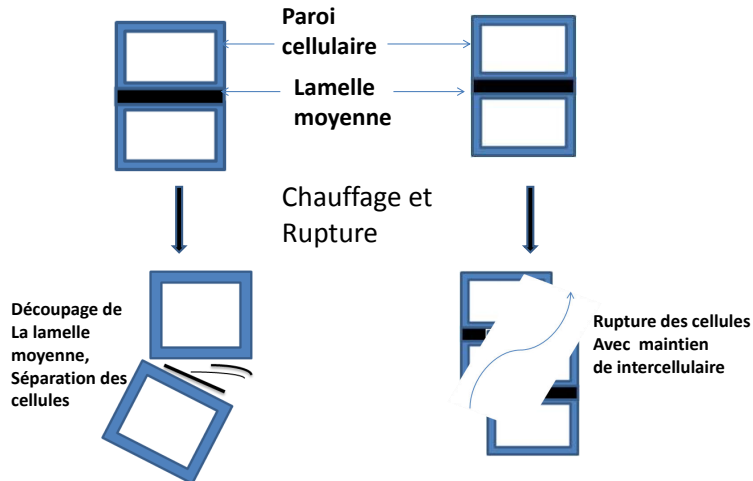


Figure 3. Mode de séparation des cellules des tissus végétaux : (gauche) décollement , (droite) rupture de la paroi des cellules (van Marle et al., 1997)

Chapitre **II**

Polyphénols dans la pomme

La survenue de certaines maladies dégénératives (maladies cardiovasculaires, certains cancers...) est favorisée en partie par des facteurs nutritionnels (Gerber et Corpet, 1997). Pendant longtemps, l'accent a été exclusivement mis sur le rôle d'apports excessifs en certains nutriments, comme cause de ces pathologies. A la suite des données d'observation, notamment de ce qu'il est convenu d'appeler le régime méditerranéen et le paradoxe français, la notion d'éléments nutritionnels protecteurs est apparue (Renaud et al., 1995). Parmi les aliments associés à cet effet protecteur, les fruits et légumes possèdent un rôle majeur. Ils sont une source de plusieurs composés fonctionnels, qui agissent en interaction ou en synergie (Zino et al., 1998) : vitamines E et C, polyphénols, pigments caroténoïdes. Ainsi l'apport d'antioxydants dans la formulation alimentaire n'a plus pour seul objet de préserver les qualités sensorielles du produits, mais également, espère-t-on, de renforcer sa valeur nutritionnelle (Berset, 2006).

I Identification des différents composés phénoliques de la pomme

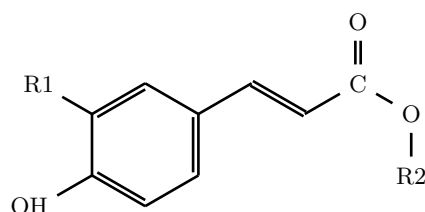
I 1 Structures chimiques

Les composés phénoliques sont dotés de structures et de fonctions très diverses, mais ils possèdent, au minimum, un cycle aromatique portant un à plusieurs groupes hydroxyyles (Robards et al., 1999) et se différencient par le nombre et l'enchaînement des noyaux

aromatiques, le nombre et la position des groupes hydroxyles ainsi que la présence de substituant de nature diverse (Groupes alkyles, glycosyles, acides organiques...) (Macheix et al., 2003). Ce sont les métabolites secondaires les plus abondants du règne végétal avec plus de 8,000 structures phénoliques connues allant de molécules simples comme les acides phénoliques aux substances hautement polymérisées comme les tannins (Dai et Mumper, 2010).

La pomme renferme un ensemble de composés phénoliques qui sont présentés ci -après.

I 1.1 Acides hydroxycinnamiques



R1=R2=H : acide *p*-coumarique

R1= OH ; R2=H : acide caféique

R1=OCH3 ; R2=H : acide férulique

Figure 4. Acide hydroxycinnamique

Les acides hydroxycinnamiques (”phénylpropanoïdes”) font partie de la classe des acides phénoliques. La structure de base de ces acides est de type C_6-C_3 . Les principaux représentants de cette série sont présentés (Figure 4) . Ils sont rarement présents à l’état libre dans le fruit et existent généralement sous forme d’ester (avec l’acide quinique, l’acide tartrique) ou de glycoside (avec le glucose). L’acide caféique est l’acide hydroxycinnamique qui a une répartition quasi- universelle chez les végétaux où il est souvent présent sous forme d’acide chlorogénique (ester 5-caféoylquinique) et ses isomères (ester 3 et 4-caféoylquinique). Selon la variété de pomme, une quantité d’acide hydroxycinnamique variant entre 4,48 et 38,40 mg/100 g MF a été détectée dans des échantillons constitués de peaux et de cortex (Vrhovsek et al., 2004) . Cette valeur peut atteindre 120 mg/100

g MF dans le cortex de pomme à cidre (Le Bourvellec et al., 2004; Sanoner et al., 1999). Ce groupe peut représenter 4-18% de polyphénols totaux de la pomme (Vrhovsek et al., 2004).

I 1.2 Flavonoïdes

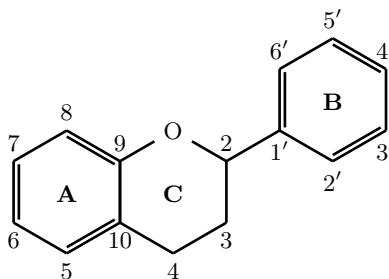


Figure 5. Noyau flavane

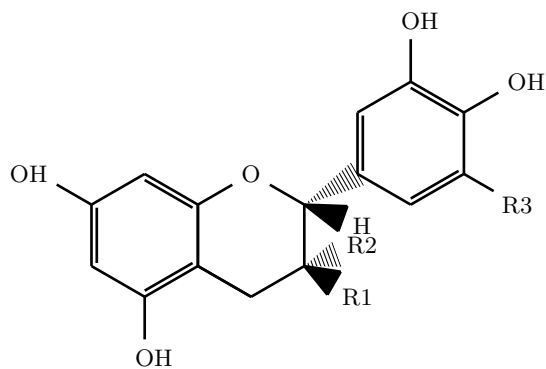
De structure générale en C_{15} ($C_6-C_3-C_6$), les flavonoïdes sont dotés en effet de deux cycles aromatiques, les noyaux A et B et d'un hétérocycle central (pyrane) nommé C (Figure 5). Cette classe regroupe plusieurs milliers de molécules dont certaines ont une très grande importance biologique et technologique (pigmentations des végétaux, colorants naturels, colorants anthocyaniques, tanins,...). C'est d'abord la structure de l'hétérocycle central et son degré d'oxydation qui permettent de distinguer les différentes classes de flavonoïdes. A l'intérieur de chacune des classes, les variations autour du squelette chimique portent sur trois points :

1. le degré d'hydroxylation des différents cycles
2. niveau de méthylation (groupements $O-CH_3$) à la place des seules fonctions phénoliques.
3. niveau de glycosylation. La majorité des flavanes et des flavonoïdes des végétaux est liée à des sucres par l'intermédiaire d'une liaison glycosidique (C-O-C).

Parmi ces classes, quatre sont présentes dans la pomme : les flavan-3-ols (catéchines monomères et procyanidines), les dihydrochalcones, les flavonols et les anthocyanes.

I 1.2.1 catéchines monomères

Le squelette des catéchines est le noyau flavane. La présence de deux carbones asymétriques C_2 et C_3 dans cette structure de base entraîne la possibilité de quatre stéréo-isomères. Deux de ces isomères existent dans la pomme; la (-)-épicatéchine et la (+)-catéchine (Figure 6). Dans la pomme entière, la quantité peut être 11-35 g/ g MF (Le Bourvellec et al., 2004). Cette valeur peut atteindre 190 mg / 100 g MF dans le cortex de la pomme à cidre (Sanoner et al., 1999).



R1 = OH, R2 = R3 = H : (+)-catechine

R1 = R2 =OH, R3= H : (-)-epicatechine

Figure 6. Représentation stéréochimique de la catéchine

I 1.2.2 proanthocyanidines

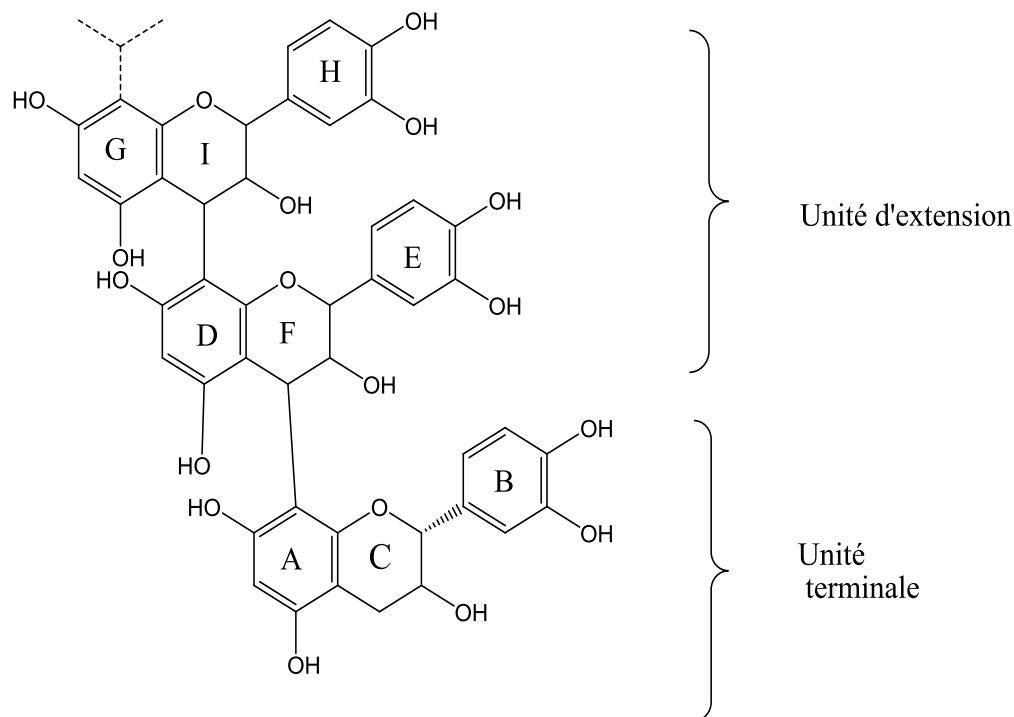


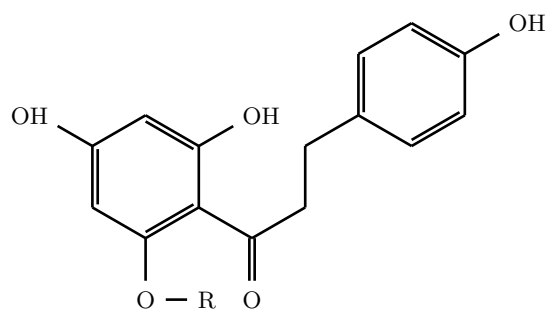
Figure 7. Structure générale des proanthocyanidines (Sanoner, 2001)

Les proanthocyanidines ou tanins condensés sont des polymères ou oligomères de flavonoïdes constitués d'unités de flavan-3-ols. Ils sont en effet, caractérisés par leurs unités constitutives, leur nombre d'unités et le type de liaison entre ces unités (Figure 7). Lorsque les unités constitutives sont uniquement de la (-)-épicatechine ou la (+)-catéchine ou les deux, ces formes polymériques prennent le nom de **procyanidine**. Ce sont les seules formes polymériques de flavan-3-ols observées dans la pomme. Ce sont les composés phénoliques majoritaires aussi bien dans les pommes de table que les pommes à cidre (Guyot et al., 2002; Le Bourvellec et al., 2004; Sanoner et al., 1999). Les procyanidines de la pomme sont majoritairement constituées d' (-)- épicatechine. La (+)-catéchine n'est présente qu'en unité terminale (Guyot et al., 1997). Ce sont les seules substances polyphénoliques qui existent *in vivo* sous forme non glycosidée.

Le degré de polymérisation (DP_n) est défini comme le nombre d'unités monomériques par molécule. Pour un mélange de procyanidines de DP différents, le degré de polymérisation moyen ou DP_n est utilisé. Des polymères de plus de cinquante unités de catechines ont pu être identifiés (Khanbabaee et Van Ree, 2001). Il affecte la capacité à précipiter les protéines (Vermerris et Nicholson, 2008). Dans la pomme de table, le DP varie généralement entre 2 et 5 mais peut atteindre 50 pour certaines variétés de pomme à cidre (Sanoner et al., 1999). Lorsque les liaisons interflaviques (intermonomériques) sont de type C-C, positionnées en 4 sur une des unités et en 6 ou 8 sur la seconde, les tanins sont dits de type B (Figure 7). Les proanthocyanidins de la série A possèdent une liaison interflavanique supplémentaire de type éther (C-O-C)(Macheix et al., 2003; Robards et al., 1999).

La nomenclature désigne comme procyanidine A_2 le dimère de type A, procyanidine B_2 le dimère de type B et procyanidines C_1 et C_2 les trimères de type B. La procyanidine dimère de type B2, souvent dosée sur les pommes, correspond au dimère (-)-épicatéchine C_4-C_8 (-)-épicatéchine.

I 1.3 Dihydrochalcones



R = Glucose : Phloridzine

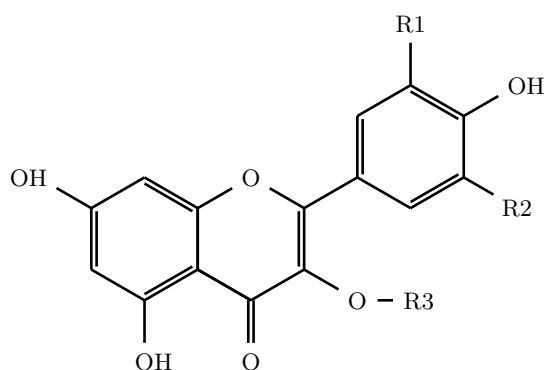
R = Glucose - Xylose : Xyloglucoside de phlorétine

Figure 8. Dihydrochalcones

Ces composés dérivent de la réduction des chalcones et sont des marqueurs spécifiques de l'espèce *Malus Domestica* (Robards et al., 1999) car elles sont très abondantes dans les feuilles. Deux composés principaux sont présents sous forme d'hétérosides dans la

pomme : la phloridzine et le xyloglucoside de phlorétine (Figure 8). Il constitue le groupe de composés phénoliques le moins concentré. Longtemps considérés comme caractéristique de la pomme, ils ont été aussi détectés dans la fraise. Leur concentration peut représenter de 0,9 à 4,1 % des polyphénols totaux du parenchyme. Cette teneur est en partie due à l'élimination des pépins, riches en dihydrochalcones (Devic, 2010).

I 1.4 Flavonols



R1 = R3 = OH ; R2 = H : Quercétine

Figure 9. Flavonol

Les flavonols sont caractérisés par l'insaturation de l'anneau C et par la présence d'un groupe hydroxyle en position 3 (Robards et al., 1999) (Figure 9). Les flavonols sont surtout présents dans les fruits sous formes d'hétérosides, l'aglycone trouvé dans la pomme étant la quercétine.

I 1.5 Anthocyanes

Les anthocyanes sont des pigments et donnent à la plupart des fruits leur couleur rouge, pourpre ou bleue. Ils sont naturellement présents sous forme d'hétérosides, l'anthocyanane majoritaire de la pomme étant l'idéaine, un hétéroside de cyanidine (Figure 10). Le poids et la répartition de chacun de ces composés phénoliques de la pomme ne sont pas équivalents au sein du fruit.

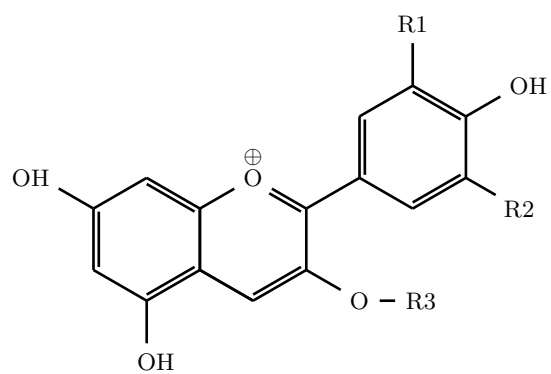


Figure 10. Anthocyane

I 2 Répartition des composés phénoliques dans la plante

La répartition des composés phénoliques dans la plante est la résultante entre leur biosynthèse, leur utilisation et ou leur dégradation (Macheix et al., 2003).

I 2.1 Au niveau de la cellule

Au niveau de la cellule végétale, les composés phénoliques se répartissent entre :

- la paroi cellulaire où l'on retrouve les lignines (ou quelques fois certains flavonoïdes et des molécules associées aux lignines comme l'acide férulique).
- la vacuole qui est le lieu où l'on retrouve les phénols solubles, dans des suspensions sous forme colloïdale ou en interaction non covalentes avec des composés de la paroi végétale (Le Bourvellec et al., 2004; Robards et al., 1999).

Certains flavanoïdes (quercétine, kaempférol) pourraient également être présents au niveau du noyau et de la membrane plasmique (Peer et al., 2001).

Les études histochimiques menées par Cadot et al. (2011), ont permis la localisation et la répartition de composés phénoliques dans la peau de baies de raisins. La figure 12 permet de se rendre compte visuellement de la répartition des composés phénoliques dans les cellules.

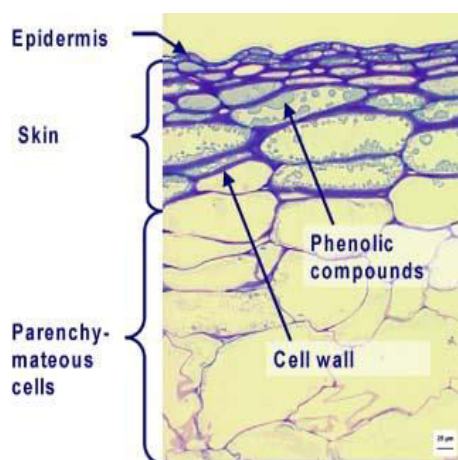


Figure 11. Epiderme et mesocarpe de peaux de baies de raisins. Les composés phénoliques sont caractérisés par une coloration bleu-vert tandis que la paroi des cellules en rose violet. Les sections ont été colorées au bleu de toluidine. (Cadot et al., 2011)

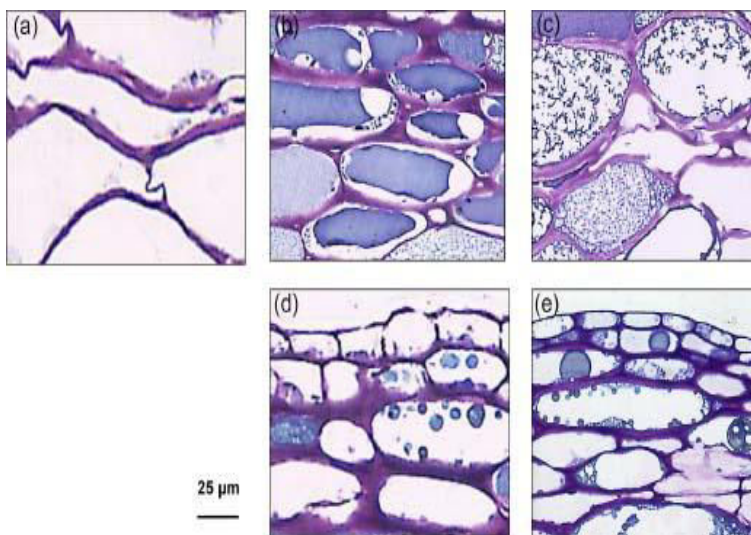


Figure 12. Classification des cellules en 5 classe selon les granulations phénoliques. (a) Classe 1 : cellule sans coloration, (b) Classe 2 : Cellules avec une coloration uniforme. (c) Classe 3 : Cellules avec de fines granulations, repartition homogène dans la vacuole. (d) Classe 4 : Cellules avec de petites inclusions sphériques, certains sont collées aux tonoplastes. (e) Classe 5 : Cellules avec de larges inclusions rondes et déformées libres dans la vacuole. Les sections ont été colorées au bleu de toluidine. (Cadot et al., 2011)

I 2.2 Répartition tissulaire

Différents travaux ont permis de mettre en évidence des inégalités de répartition des familles de composés mentionnés précédemment au sein du fruit (Figure 11). Cette répartition varie également aussi en fonction du tissu considéré (Tsao et al., 2003) (Tableaux 3 et 4). Les polyphénols sont répartis très différemment dans le fruit : ils sont nettement plus abondants dans la peau que dans la chair. Cette répartition varie également selon la classe de composés considérés. Les dérivés d'acides hydroxycinnamiques sont la seule famille à être plus concentrés dans la chair que dans la peau. Les catéchines et procyanidines sont au contraire plus concentrées dans la peau que dans la chair. Les dihydrochalcones sont ubiquitaires mais de très fortes concentrations sont trouvées dans les pépins. Enfin les flavonols et les anthocyanes sont presque exclusivement localisés dans la peau. D'un point de vue pratique, consommer la pomme sans sa peau va ainsi limiter les apports potentiels en polyphénols et donc son effet " santé ".

Le fruit entier contient donc, selon les études, de 200 mg jusqu'à plus de 3,5 g/kg de polyphénols. Plus de la moitié de cette teneur peut provenir des procyanidines. Les écarts

particulièrement importants observés d'une étude à l'autre soulignent par ailleurs la forte variabilité dans les teneurs mesurées. Ces teneurs sont en effet très dépendantes du tissu et de la variété considérée mais également des conditions d'extraction et de dosage des composés.

Tableau 3. Concentration (mg/kg MF) des composés phénoliques dans la chair des trois variétés de pomme de table (Guyot et al., 2002)

	Golden	Granny	Braeburn
(+)-catéchine	5(1)	23(2)	8(4)
(-)-épicatéchine	59(2)	96(12)	124(4)
procyanidine B2	72(3)	134(20)	67(5)
procyanidines Totaux	439(13)	753(131)	378(26)
acide cafféoylquinique	84(14)	35(5)	71(4)
acide <i>p</i> -coumarylquinique	14(1)	3(0)	20(1)
phloridzin	11(2)	6(1)	7(0)
xyloglucoside de Phloretine	11(0)	13(2)	9(1)
flavonols	0(0)	0(0)	0(0)
polyphénols totaux	624(10)	929(150)	550(24)
valeur moyenne (<i>ecart type</i>) des composés phénoliques			

Tableau 4. Concentration (mg/kg MF) des composés phénoliques dans la peau de des trois variétés de pommes de table (Guyot et al., 2002)

	Golden	Granny	Braeburn
(+)-catéchine	8(4)	40(12)	8(0)
(-)-épicatéchine	124(4)	170(14)	132(8)
procyanidine B2	150(11)	241(15)	245(18)
procyanidines Totaux	1282(55)	2727(124)	2404(194)
acide cafféoylquinique	55(3)	9(0)	43(4)
acide <i>p</i> -coumarylquinique	9(1)	3(0)	9(1)
phloridzin	40(3)	13(0)	34(2)
xyloglucoside de Phloretine	42(1)	41(1)	42(2)
flavonols	205(21)	146(17)	540(64)
polyphenols totaux	1764(80)	3149(142)	3212(146)

valeur moyenne (*ecart type*) des composés phénoliques

I 3 Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques

I 3.1 Propriétés physiques

Les composés phénoliques se présentent sous forme de solides blancs bien que la conjugaison électronique complexe de certains flavonoïdes entraînent une coloration jaune ou rouge pour les anthocyanes. Les composés phénoliques de faibles poids moléculaires sont très volatils et souvent possèdent des caractères aromatiques comme la vanilline, le méthyl salicylate et l'eugénol, etc. De plus, ces composés se caractérisent par leur solubilité. Le coefficient de partition (P) mesure la relative solubilité des composés phénoliques dans deux solvants (eau et octanol). Parmi les antioxydants alimentaires, la vitamine E et les caroténoïdes sont hydrophobes tandis que la vitamine C est hydrophile. Les flavonoïdes et les hydroxycinnamates sont intermédiaires avec le $\log(P)$ souvent entre 0,5 – 1,5 mais le coefficient de partition (P) dépend de la structure précise (Parr et Bolwell, 2000).

I 3.2 Propriétés chimiques

Les composés phénoliques, communément appelés polyphénols sont caractérisés par le phénol (cycle benzénique substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyles). L'interaction du groupement hydroxyle et des électrons π du cycle benzénique lui confèrent des propriétés spécifiques dont la principale est la capacité de générer des radicaux libres qui se stabilisent par effet mésomère (Figure 13).

Ces radicaux peuvent ainsi modifier les radicaux libres intermédiaires générés au cours des processus d'oxydation (Parr et Bolwell, 2000). Ces radicaux libres, endommagent les molécules des cellules et ont une incidence sur le métabolisme cellulaire. Un excès de radicaux libres peuvent causer un stress oxydatif (Vermerris et Nicholson, 2008).

Les composés phénoliques sont, en général, des acides faibles. Ils se retrouvent sous forme d'ions; cela est favorisé par la délocalisation des électrons du cycle benzénique. La valeur du pKa dépend avant tout de la structure de la molécule et de la nature de ses substituants (Vermerris et Nicholson, 2008). Ces molécules sont par ailleurs de bons donneurs d'hydrogène pour la formation **des liaisons hydrogènes**. Ainsi, des grosses molécules comme les tanins dotés de nombreux groupes de donneurs forment des complexes extrêmement stables avec d'autres molécules et ont tendance à les précipiter.

De nombreux composés phénoliques sont également **chélateurs d'ions métalliques** (Tsao et Yang, 2003). Les complexes métalliques de phénol sont nombreux dans la nature et utiles dans le laboratoire. Les métaux concernés sont habituellement **le fer, l'aluminium, et le magnésium**. Leur présence déterminera la propriété chimique du complexe. Ces complexes métalliques sont utilisés pour l'identification de composés. Ils peuvent changer le spectre d'absorption, changer la R_f^1 des composés sur une chromatographie sur couche mince ou changer leur coloration.

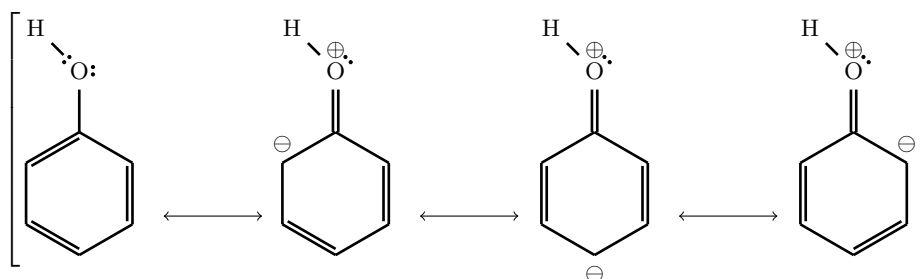


Figure 13. Les formes mésomères du phénol

I 4 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 procyanidines 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). Les interactions protéines-procyanidines augmentent avec le degré de polymérisation, le nombre de substituants galloylés et, dans une moindre mesure, avec la présence des liaisons interflavoniques C_4-C_6 (Rodriguez, 1992). Des

1. Ratio frontal = rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le front du solvant

techniques de visualisation des procyanidines au microscope photonique sont basées sur cette complexation avec des protéines exogènes (Brillouet et Escoute, 2012).

- 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 avec l'augmentation de leur degré de polymérisation. 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 (Guyot et al., 2002; Van der Sluis et al., 2002).

I 5 Oxydation des polyphénols

L'oxydation des phénols est un des plus importants aspects de ces composés pour le biologiste. L'oxydation des composés phénoliques entraîne le brunissement des tissus végétaux. L'oxydation des composés phénoliques peut être catalysée par une enzyme, la polyphénoloxydase (PPO) ou peut résulter de l'action de l'oxygène atmosphérique (**auto-oxydation**). Nous nous intéressons à l'oxydation enzymatique causant le brunissement des fruits et légumes. Ce phénomène est occasionné par le contact des polyphénols, de la PPO et de l'oxygène suite à une découpe. La PPO comporte en effet, les activités créolase et catécholase. L'activité **crésolase** catalyse l'hydroxylation de monophénol en *o*-diphénols. Cette activité n'est cependant pas toujours présente et reste minoritaire par rapport à l'activité **catécholase**, activité principale des PPO. Selon la structure monophénolique ou *o*-diphénolique, les composés phénoliques sont substrats de l'activité

crésolase ou de l'activité catécholase des PPO. Les composés phénoliques peuvent être classés en trois groupes en fonction de leur participation au brunissement (Figure 14) :

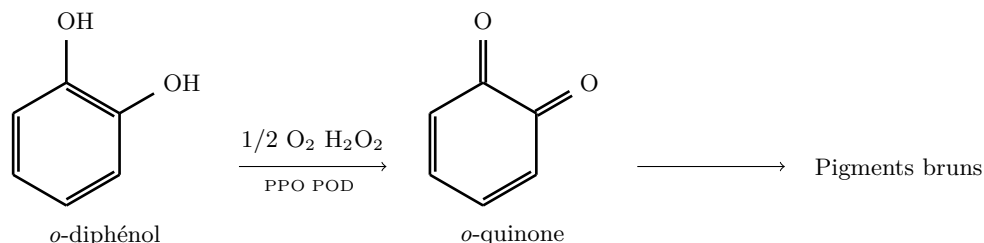


Figure 14. Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement d'origine enzymatique. (Macheix et al., 2003)

- les substrats des polyphénoloxydases et des peroxydases,
- les composés non substrats des enzymes, mais participant à la formation des pigments bruns par réactions couplées,
- les inhibiteurs de la réaction enzymatique.

II Facteurs de variation de la composition en composés phénoliques dans les pommes

II 1 Effets de la variété de pomme

De nombreux travaux menés sur la quantification des polyphénols sur différentes variétés de pommes ont permis de mettre en évidence ce facteur important explicatif de la différence en contenu phénolique. Vrhovsek et al. (2004) ont obtenu des valeurs moyennes en polyphénols totaux comprises entre 66,2 et 211,9 mg/100 g MF (chair + peau) en fonction des 41 variétés de pommes analysées. Ces études ont porté sur des variétés de pommes de table : d'une part les quatre "vieilles" variétés (Granny smith, Golden Delicious, Red Delicious, Morgenduft) et d'autre part, "nouvelles" variétés (Fuji, Braeburn et Royal Gala). Des études similaires ont été menées aussi par Sanoner et al. (1999) sur des pommes à cidre. Ces derniers ont observé des différences de profils polyphénoliques entre les treize variétés étudiées. La variété est donc un des principaux facteurs conditionnant l'apport en polyphénols du fruit.

Guyot et al. (2003) ont montré que l'effet de la variété était supérieur à l'effet de la maturité et à celui de l'année de récolte. La teneur en polyphénols des pommes à cidre (Kermerrien, Avrolles...) est bien plus élevée que celle des pommes de table. La chair des pommes à cidre contient en effet autour de 3,000- 4,000 mg de polyphénols par kg de poids frais contre 400-500 mg de polyphénols par kg de poids frais dans la chair de pommes de table (Guyot et al., 2003; Sanoner et al., 1999; Tsao et al., 2003).

II 2 Maturation des pommes

Cette période est d'une grande importance pour la qualité organoleptique du fruit après transformation. Elle correspond à la période de conversion de l'amidon en glucose, fructose et saccharose. Au niveau des polyphénols, la quantité totale connaît une baisse significative de plus ou moindre grande importance selon la variété de pommes. Cependant l'effet de la maturation demeure minime par rapport à l'effet de la variété (Guyot et al., 2003).

II 3 Autres facteurs de variabilités

D'autres facteurs de variabilité peuvent aussi expliquer des différences au sein d'un même lot de variété à savoir l'exposition à la lumière, la saison de récolte ou les conditions de stockage. L'effet du stockage fait l'objet de nombreuses études. De manière générale, au cours du stockage, la teneur en polyphénols ne semble pas évoluer (Awad et al., 2000; Burda et al., 1990). 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) (Awad et al., 2000; Van der Sluis et al., 2001). Cependant, ces évolutions n'ont pas eu d'influence significative sur la teneur globale en polyphénols.

III Impact du traitement thermique sur les composés phénoliques

Il est assez difficile de tirer une tendance générale des résultats sur l'impact des traitements thermiques sur les composés phénoliques. De nombreux travaux se sont intéressés à cette problématique.

III 1 Traitements par congélation

Mullen et al. (2002) ont montré que la rétention en polyphénols totaux est très élevée lors de la congélation à -20 °C de framboises et à -12 °C de pêches (Asami et al., 2003); il en est de même après un stockage congelé de trois mois à un an (Asami et al., 2003; De Ancos et al., 2000). Après une congélation à l'azote liquide, un stockage de 6 mois à -20 °C entraîne une perte de 5 à 35% des polyphénols totaux contenus initialement dans la fraise, suivant la variété (Oszmianski et al., 2009); les pertes augmentant principalement avec le temps de stockage. La perte dépend beaucoup du type de composés phénoliques. Par exemple, des cerises congelées 6 mois à -23 °C ne contiennent plus de (-)-épicatéchine et seulement 12% d'acides hydroxycinnamiques et 25% d'anthocyanes, ces pertes étant expliquées par l'oxydation enzymatique; celle-ci n'a plus lieu lors d'une congélation à -70 °C qui permet de conserver 6 mois un contenu identique à l'initial (Chaovanalikit et Wrolstad, 2004a). La rétention des polyphénols de fraises durant la conservation congelée est d'ailleurs améliorée en ajoutant de l'acide ascorbique ou du sucre (Oszmianski et al., 2009).

III 2 Traitements par chauffage

Les études portant sur le chauffage des fruits sur une plage allant de 88 à 220 °C révèlent des résultats souvent très contradictoires, vraisemblablement à cause de l'existence de plusieurs phénomènes discutés par la suite. Sur la tomate, un traitement thermique, à 88 °C, pendant 2 à 30 min ne change pas la teneur, exprimée en poids frais, en polyphénols totaux (Dewanto et al., 2002), alors que celle-ci augmente d'environ 40 % au bout de 45 min à 180, 200 et 220 °C (Gahler et al., 2003) ou lors de la fabrication de compote de pommes (Colin-henrion, 2008). L'hypothèse avancée pour cette augmentation est expliquée par une libération facilitée, lors de la cuisson, des composés phénoliques auparavant liés aux constituants cellulaires. Lors d'un traitement à l'eau chaude (46 °C) pendant 90 min de mangues, une diminution de 56 % de la teneur en acide gallique, composé phénolique majeur de la mangue, a été observée; cette perte étant attribuée à la migration de ce composé dans l'eau (Kim et al., 2009). A des températures supérieures, lors de l'appertisation de cerises, 50 % des polyphénols (dont les anthocyanes, de couleur violette)

sont retrouvés dans le sirop, suite à leur migration. Parallèlement, une modification très nette du profil polyphénolique est remarquée par rapport à celui du fruit frais avec l'apparition de nombreux composés phénoliques néo-formés non identifiés (Chaovanalikit et Wrolstad, 2004b). La rétention des polyphénols n'apparaît pas simplement corrélée à la température, ni au barème temps / température, lors de la stérilisation de conserves de pêches. En effet, elle est totale pour 40 min à 100 °C, d'environ 90 % pour 2,4 min à 110 °C et d'environ 80 % pour 10 min à 105 °C (Asami et al., 2003). Des différences de comportements ont également été observées suivant les composés phénoliques considérés. Lors de la stérilisation de 10 min de pêche à 105 °C de conserves de pêche, la perte est plus prononcée pour les procyanidines polymérisées (Asami et al., 2003; Hong et al., 2004). Par exemple, la perte est plus élevée pour les dimères que pour les monomères, avec respectivement 12 % et 51 % de perte (Asami et al., 2003). Hong et al. (2004) ont dosé des procyanidines (jusqu'aux hexamères) dans le sirop et attribuent cette perte à de la migration, alors que les procyanidines sont des molécules polymérisées dont la masse molaire est élevée. Dans une autre étude, une différence entre le comportement des différents composés phénoliques de la poire a été constatée lors d'une cuisson par ébullition. Au bout d'une heure de cuisson, 65% (par rapport à l'initial) des flavan-3-ols et 40% de l'acide caféoylquinique sont dosés dans le fruit. L'eau de cuisson, quant à elle ne renferme que 2% de flavan-3-ols mais 24% d'acide caféoylquinique (Renard, 2005). L'auteur explique ces pertes par un mécanisme de migration dans l'eau de cuisson et ce principalement pour l'acide caféoylquinique et les petites molécules de flavan-3-ols car, à cette température, l'oxydation due à l'action de la PPO n'est possible que dans les premières minutes de cuisson. Contrairement aux résultats obtenus lors de la stérilisation de conserves de pêches, les procyanidines ne diffusent pratiquement pas lors de la cuisson de poire. Lors de la fabrication du jus de pomme, des résultats similaires ont été obtenus ; les acides hydroxycinnamiques et les dihydrochalcones sont les mieux extraits dans le jus, à hauteur de 65% et 79%, respectivement (Guyot et al., 2003) alors que les procyanidines sont majoritairement retenues dans le marc (Alonso-Salces et al., 2004; Price et al., 1999; Van der Sluis et al., 2002), et extraites seulement à 32% dans le jus (Guyot et al., 2003). Outre leur masse molaire élevée, différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la rétention des procyanidines dans le fruit. D'après Renard et al. (2001), les procyani-

dines sont retenues par une liaison faible aux polysaccharides des parois cellulaires et ce d'autant plus que leur masse molaire est élevée. Toutefois, la nature des polysaccharides constituant la paroi influence cette rétention et une meilleure affinité pour la pectine que pour le xyloglucane, l'amidon ou la cellulose a été observée (Le Bourvellec et al., 2005). La capacité de liaison des procyanidines aux polysaccharides pariétaux est également très sensible vis-à-vis des facteurs intrinsèques du milieu. Par exemple, la force ionique favorise cette adsorption, tandis que la température ou la présence d'éthanol la diminuent, le pH n'ayant que peu d'effet (Le Bourvellec et al., 2004). De plus, les procyanidines ont aussi la capacité d'interagir avec les protéines ; capacité qui augmente pour les procyanidines les plus polymérisées. Enfin ce transfert préférentiel de composés phénoliques simples peut s'expliquer par leur différence de solubilité. En effet, l'acide caféoylquinique est le composé phénolique le plus soluble tandis que les procyanidines le sont moins (Van der Sluis et al., 2002). Une comparaison entre un blanchiment à l'eau et un blanchiment à la vapeur a été effectuée sur des abricots et des pommes. Lors du blanchiment à la vapeur, bien qu'il ne puisse pas y avoir migration dans l'eau comme en cuisson, une perte en composés phénoliques est observée. Après 5 min de traitement des abricots, 70% de la +(-)catéchine et 45% de la (-)-épicatéchine sont perdus, et 45% de l'acide caféoylquinique, après 8 mn de traitement pour des pommes. Ces pertes sont expliquées par l'oxydation enzymatique (Dragovic-Uzelac et al., 2005), ces composés étant comme nous l'avons souligné auparavant susceptibles d'être oxydés via la polyphénoloxydase. Une perte par oxydation enzymatique a également été mise en évidence lors de l'étude de la friture sous vide sur les anthocyanes de la pomme de terre violette. Sous une atmosphère raréfiée en O₂, une meilleure rétention des composés phénoliques sensibles à l'oxydation est constatée par rapport à une friture traditionnelle, avec respectivement 66% de rétention contre 26 %, pour une même durée de 4 mn (Da Silva et Moreira, 2008).

Transfert de matière par diffusion

I Description du phénomène

Le transfert de matière par diffusion est un phénomène physique qui implique un transfert de masse sous l'influence de gradients de concentration. En pratique, c'est le transport de composés d'intérêts d'une phase à une autre. Ce transfert est guidé par la tendance des composés considérés à quitter la phase. Cette tendance est le potentiel chimique (Gekas, 2001). Au cours de la diffusion Solide-Liquide, deux processus majeurs ont été distingués : **le lessivage** et **l'infusion**. Le lessivage est le transfert de solutés du solide au liquide d'immersion alors que l'infusion constitue le processus inverse (Wang et Sastry, 1993).

Dans l'industrie agroalimentaire, des exemples de procédés impliquant des phénomènes de diffusion sont l'extraction de sucres, de "petits jus" de pomme ou de café par lessivage, le blanchiment des légumes, durant lequel la diffusion intervient à la fois en dehors et au sein du légume. La diffusion intervient également par infusion dans la méthode de préservation par salage, les opérations de déshydratation, l'acidification ou encore durant la friture où l'entrée d'huile et la sortie d'eau interviennent simultanément (Scharwtzberg et Chao, 1982). Dans l'opération de lessivage, les éléments diffusables sont pris dans une matrice de solides insolubles appelée marc qui limite le phénomène de diffusion. Le lessivage d'un marc commence donc uniquement lorsque le solvant imbibe la matrice afin de dissoudre les solutés internes. Le transfert de masse est alors limité par la porosité, le volume et la " tortuosité " du chemin de diffusion de la matrice, ainsi que des barrières

physiques comme les membranes et parois cellulaires entraînant un effet de résistance. De plus, dans les matrices végétales, une autre barrière importante à la diffusion de matière liée au caractère anisotrope de la matrice est la multitude d'interfaces entre phases liquides, notamment la vacuole et le cytoplasme, et les phases gazeuses présentes dans les espaces intercellulaires. Les paramètres liés au liquide sont importants dans l'étude de la diffusion ; ce sont l'agitation, la viscosité et la température du solvant, pouvant influencer sur les cinétiques de transfert de masse (Varzakas et al., 2005).

II Théorie et modélisation de la diffusion

II 1 Equations différentielles de Fick

Dans une solution binaire soumise à un gradient de concentration, la diffusion peut être décrite par la **première loi de Fick** :

$$J = - D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1)$$

Où J (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) représente le flux de matière, $\delta c / \delta x$ (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) est le gradient de concentration, et D (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusivité, qui dépend de la molécule qui diffuse ainsi que du milieu environnant. Ceci est valable pour un milieu supposé homogène, avec des propriétés uniformes ou variant de façon continue. Ce cas se retrouve lors de la diffusion d'un soluté à travers une membrane avec une différence de concentration constante. Néanmoins, dans les phénomènes de diffusion liés aux procédés alimentaires, le gradient de concentration est souvent dépendant du temps et la diffusion est alors représentée par **la seconde loi de Fick**. Le coefficient de diffusivité représente le transfert de masse à travers une matrice structurellement et chimiquement complexe. Il est alors nommé coefficient de diffusion apparent ou diffusivité apparente (D_{eff} en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ainsi, dans un système isotrope dont la structure et les propriétés de diffusion en tout point sont identiques dans toutes les directions, la seconde loi de Fick s'écrit (Crank, 1975) :

$$\frac{\delta C(x, t)}{\delta t} = D_{eff} \frac{\delta^2 C(x, t)}{\delta x^2} \quad (2)$$

II 2 Solutions analytiques pour les solides-liquides

Les solutions analytiques de la seconde loi de Fick développées par Crank (1975), sont obtenues avec une multitude de variations sous des conditions initiales et limites. En effet, la première étape pour modéliser un phénomène de diffusion particulier est la prise en compte de la forme du solide et la nature du processus : un lessivage (sortie de molécules) ou une diffusion à travers le solide (entrée de molécule) et des conditions expérimentales en terme de concentration des solutés initiales et à l'équilibre.

Les solutions considèrent une répartition uniforme du soluté dans la matrice (solide) et considèrent qu'il n'y a ni résistance au transfert de masse ni de réaction chimique. La particularité de ces solutions proposées pour une même forme géométrique, est liée au volume du milieu de diffusion (limité ou infini) selon le ratio des volumes du solide et du liquide de diffusion. La multitude de solutions ne pouvant être énumérée, nous proposerons des solutions générales utilisées dans des travaux déjà publiés.

II 2.1 Cylindre

Considérant un cylindre de rayon a , immergé dans un volume de solvant à une température donnée :

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}} = \sum_{n=1}^{n \rightarrow \infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 t) \quad (3)$$

avec J , fonction de Bessel. α_n sont les racines de l'équation :

$$J_0(a \alpha_n) = 0$$

II 2.2 Plaque

La solution générale s'écrit avec

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}} = \sum_{n=0}^{n \rightarrow \infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} t\right) \quad (4)$$

II 2.3 Sphère

Dans le cas d'un sphère, de rayon a ,

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2}{a^2}t\right) \quad (5)$$

Avec $C(t)$ = Concentration moyenne dans la matrice au temps de l'échantillonnage t ; C_o = Concentration moyenne initiale uniforme dans la matrice végétale; C_{∞} = Concentration à l'équilibre.

II 3 Choix d'un modèle mathématique

Plusieurs modèles empiriques et semi-empiriques (Tableau 5) peuvent être utilisés pour décrire la cinétique de diffusion et prédire la teneur (C) en fonction du temps de diffusion (t). Ces modèles peuvent se présenter sous différents types de fonction : monoexponentiel simple, biphphasique ou polynôme.

Tableau 5. Modèles de description de la diffusion de solutés (Ertekin et Yaldiz, 2004; Midilli et Kucuk, 2002)

Nom du modèle	Expression du modèle
Newton	$X = \exp(-kt)$
Page	$X = \exp(-kt^n)$
Logarithmique	$X = a \exp(-kt) + c$
Two-term	$X = a \exp(-k_0t) + b \exp(-k_1t)$
Wang and Singh	$X = 1 + at + bt^2$
Verna et al.	$X = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k_0t)$

Le modèle approprié à la description de l'allure de la cinétique est choisi selon les critères suivants :

- Coefficient de corrélation (r^2)
- Erreur systématique moyenne (ESM) minimale
- χ carrée réduite minimale

Les paramètres statistiques sont définis par :

$$ESM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{pre,i}^* - X_{exp,i}^*) \quad (6)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{pre,i}^* - X_{exp,i}^*)^2}{N - n} \quad (7)$$

avec N , nombre de points de mesure.

II 3.1 Détermination expérimentale et calcul du coefficient de diffusion apparente

Les méthodes de détermination de la diffusivité apparente reposent sur un couple expérience / traitement des données. Les données expérimentales (teneurs moyennes ou locales) sont obtenues en réalisant un dispositif expérimental qui permet de générer un flux de substance diffusante dans le milieu dans des conditions contrôlées. Un traitement mathématique des données expérimentales reposant sur un modèle basé sur les lois de Fick, en principe cohérent avec les conditions expérimentales imposées à l'échantillon, permet de calculer la diffusivité apparente. Selon les expériences réalisées, on peut mesurer un flux moyen en utilisant une méthode destructive de découpe, suivie de l'analyse de la teneur de la substance diffusante. En général, la diffusivité apparente est déduite d'une cinétique de diffusion en ajustant les données expérimentales à celles calculées par la solution analytique de la loi de Fick (Figure 15). Différents coefficients de diffusion apparente ont pu ainsi être estimés (Tableau 6).

II 3.2 Effet de la température sur la diffusivité apparente

Les produits alimentaires sont déformables et hétérogènes. Certains produits tels que les produits carnés, les fruits et légumes peuvent subir des modifications biochimiques associées à la maturation. L'augmentation de la température du produit favorise le transfert

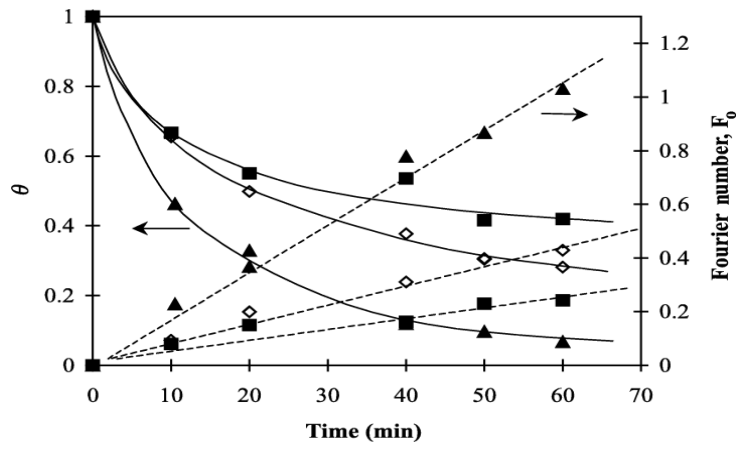


Figure 15. Estimation du coefficient de diffusion à partir de la pente du nombre de fourrier en fonction du temps (Chassagne-Berces et al., 2009)

de matière et augmente donc la valeur de la diffusivité apparente. Dans les produits non poreux, la variation de la diffusivité apparente en fonction de la température est souvent décrite par une fonction de type Arrhenius (Zogzas, 1996).

Une augmentation excessive de la température induit, dans certains produits poreux comme les fruits et légumes, des transformations de structure, telles que le développement de la porosité, le croûtage, voire l'endommagement de la paroi cellulaire. Ces modifications induites par l'élévation de la température du produit influencent très certainement les transferts de matière. La figure 16 illustre bien ce phénomène. Il représente l'impact de différents traitements de dégradation sur la paroi et les conséquences sur la diffusion des sucres totaux et la paroi de la cellule. Sur cette figure, Jemai et Vorobiev (2002) montrent que la structure d'une cellule intacte a une perméabilité sélective ; ce qui conduit à la libre circulation de molécules de petites tailles (eau par exemple) tandis que les molécules de plus grandes tailles comme les sucroses sont retenues. Bien que la dégradation thermique provoque l'augmentation de la diffusion, elle dégrade aussi toute la structure de la cellule et dégrade complètement les constituants de la membrane cellulaire telles que la pectine. Une fraction soluble de celle-ci accompagne la diffusion des autres molécules. Il est de ce fait impossible les séparer (Dousse, 1983). La dégradation par traitement électrique (non abordé dans notre thèse) tout en augmentant la diffusion des molécules, a très peu de conséquences sur la perte de pectine, voire la structure de la cellule. L'utilisation d'une loi de type Arrhenius pour décrire la variation de la diffusivité apparente en fonction de la température doit être appliquée avec précautions puisque plusieurs facteurs peuvent interférer.

$$D_e = D_o \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

où D_o est le Facteur d'Arrhenius ($m^2.s^{-1}$), E_a l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$). R est la constante des gaz parfaits ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température (K).

II 4 Extraction par lessivage à partir d'un matériel biologique

L'extraction Solide-liquide, appelée encore lessivage pourrait être définie comme un phénomène de transfert de matière dans lequel des solides contenus dans une matrice,

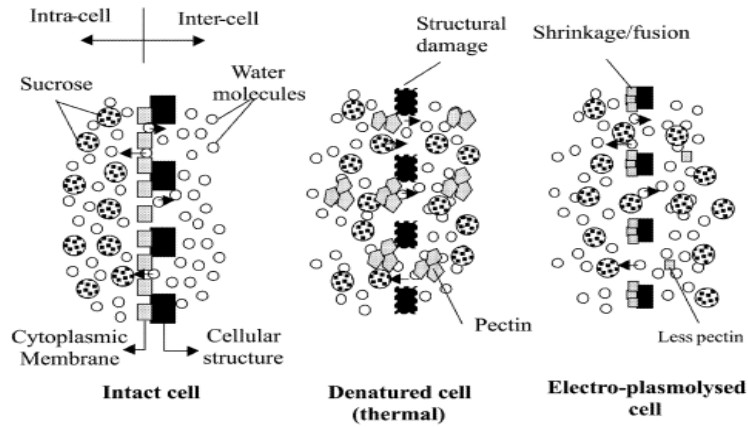


Figure 16. Illustration de la comparaison de l'effet de la dénaturation thermique et l'électroplasmolyses sur la diffusion à partir de tissus de parenchyme de la variété *Granny Smith* (Chassagne-Berces et al., 2009)

migrent dans un solvant mis en contact avec cette matrice. Ce phénomène est renforcé par le changement du gradient de concentration, du coefficient de diffusion ou la couche limite. C'est une opération généralement utilisée pour récupérer beaucoup de composés important des aliments : sucrose dans les cannes à sucre ou les betteraves, les lipides de graines oléagineuses, des protéines dans les graines oléagineuses, des composés phénoliques des plantes, fruits et légumes ... etc . L'efficacité de l'extraction est fonction des conditions du processus. Plusieurs facteurs peuvent affecter la concentration des composés à extraire : température, ratio solide liquide, le débit ou la taille des particules. Le temps de contact et le ratio solide liquide sont des variables très significatives dans ce processus.

Les solvants les plus courants dans les méthodes d'extraction sont ceux utilisant le méthanol acidifié ou l'éthanol. Les méthodes utilisant le méthanol sont les plus efficaces ; en fait, il a été démontré que dans l'extraction des anthocyanes de la pulpe de raisins, le méthanol était 20 % plus efficace que l'éthanol, et 73 % plus que l'eau. Cependant dans les industries l'éthanol est préféré, cela à cause de la toxicité du méthanol.

III Transfert de solutés dans un aliment

Les matrices des aliments, qu'elles soient d'origine végétale ou animale sont complexes et avec souvent des propriétés anisotropiques (Gekas, 1992; Vincent, 1989) . Le transfert de solutés peut se produire par l'intermédiaire des solutions occluses dans les pores des tissus et est influencé par le volume ces solutions, de la porosité, et par le trajet de diffusion appelé tortuosité (Oliveira, 1988) . Le transfert de matière peut également se produire à travers les barrières physiologiques telles que des parois cellulaires et en particulier les membranes des cellules qui sont des barrières dominantes (Kays, 1991). D'autres barrières physiologiques pourraient aussi être importantes : le cytoplasme entouré par le plasmalemme ou lamelle moyenne et la vacuole entourée par le tonoplaste. Ces différentes membranes constituent la phase solide ou des interfaces maintenant la phase liquide (vacuole) ou la phase gazeuse (espaces intercellulaires) (Moreira, 1994). Dans les opérations d'extraction, les conditions sont choisies pour dénaturer ces membranes constituant des obstacles au transfert de masse. Ceci est habituellement réalisé par l'application d'une température suffisamment élevée (Bruniche-Olsen, 1962; Leach, 1993; Osterberg et Smith-

Sorensen, 1981), la surgélation pourrait également être utilisée pour améliorer le transfert de masse de soluté (Garrote et al., 1986; Oliveira et Silva, 1992). Un autre type d'interaction soluté-surface de contact désigné par diffusion de contact peut être utilisé pour expliquer des observations inattendues. Dans ce cas, deux processus pourraient être mis en parallèle : la diffusion à l'intérieur du pore d'une part et la diffusion à travers les pores des parois d'autre part. La diffusion de contact à travers les pores est plus rapide que celle à l'intérieur du pore. Ces différences pourraient être utilisées pour expliquer les coefficients de diffusion très élevés. En outre, ce phénomène pourrait aussi expliquer pourquoi la diffusion diminue avec l'augmentation de la température. En effet, l'adsorption diminue avec la température et cela peut conduire à la diminution de la diffusion de contact.

IV Travaux sur le transfert de Polyphénols hors de la matrice végétale

L'extraction et la purification de composés bioactifs comme les polyphénols sont des procédés importants. Ces composés entrent en effet dans la préparation de compléments alimentaires, de médicaments ou sont utilisés comme ingrédients fonctionnels dans les aliments, les produits cosmétiques ou autre additifs alimentaires. De nombreuses recherches ont été menées en vue de l'optimisation du rendement d'extraction des polyphénols. Le rendement d'extraction est en effet influencé par un certain nombre de facteurs, principalement par la nature du milieu diffusant. Gerrero et al. (2008) ont étudié l'influence de différents facteurs dont le débit la température et la nature du solvant. Le rendement d'extraction était de 1,5 % dans un solvant aqueux et de 0,0065% dans l'éthanol. Cacaè et al (2003) ont travaillé sur des baies de raisins en poudres. Les auteurs ont étudié l'influence de la nature du solvant, du ratio solide liquide. Les extractions maximales des polyphénols et de l'anthocyane étaient à 19 l/kg de baies dans un solvant de 1,000 à de 1,200 ppm SO₂ ou à 60 % d'éthanol. Renard (2005), en étudiant l'impact de la cuisson sur les parois des cellules de tissus de poire, a aussi suivi la migration de composés phénoliques. L'auteur a constaté après 1h de cuisson que les quantités de flavan-3-ols détectées dans les tissus végétaux étaient de 65 % et celles des acides hydroxycinnamiques de 40 % . Les diminutions de ces polyphénols se sont accrues au fil du temps de cuisson. Le transfert de polyphénols

par diffusion a été un des phénomènes retenus par l'auteur pour expliquer la diminution de la teneur en polyphénols.

Le tableau 6 présente quelques unes des valeurs de coefficients de diffusion apparente de sucres et polyphénols déterminés. La seconde loi de Fick est plus souvent utilisée pour la représentation de la molécule diffusante.

V Exemple de procédé impliquant des transferts de matières

Certains procédés dans lesquels interviennent des transferts de matières par diffusion ont fait l'objet d'étude et ont été présentés dans des articles scientifiques ou des thèses de doctorat. Quelques uns, présentés ici, permettent la formulation de produits alimentaires divers et variés, retrouvés dans le commerce. Ces procédés par diverses mécanismes permettent ainsi l'infusion ou l'extraction de molécules déterminées.

Déshydratation osmotique

La déshydratation osmotique consiste à immerger un produit dans une solution binaire (eau-sel) ou ternaire (eau-sel-glucides) concentrée. La perte en eau du produit vers la solution s'accompagne de l'imprégnation du produit en solutés. Certaines substances solubles (acides, minéraux) sont entraînées avec l'eau vers la solution. La déshydratation osmotique permet l'incorporation contrôlée de solutés de formulation dans des produits faiblement ou moyennement déshydratés en jouant sur les concentrations des solutés de faible masse moléculaire ayant des finalités fonctionnelles ou organoleptiques (sels, sucres, agents épaississants ...). Cette opération est généralement suivie d'un séchage pour stabiliser le produit. Au cours de cette opération, on observe l'apparition d'une couche sèche à la surface du produit. La formation de croûte accentue le gradient de concentration d'eau interne et favorise la déshydratation. En revanche, elle freine l'imprégnation du produit en solutés de masse molaire élevée et engendre une hétérogénéité de la texture finale (Boudhrioua, 2004).

Tableau 6. Valeurs de quelques Coefficients de diffusion de fruit et légumes

Solid	Diffusant	treatment	Model	D-value($10^{-10} \cdot m^2 / s$)	
carrots	anthocyanin pigments	25 - 50°C/pH 2 - 4	Fick 2nd law	0.18 - 7.37	Türker et Erdogdu (2006)
apple	soluble substance	PEF	Fick 2nd law	2.52 - 6.74(raw) 4.38 - 10.23 (treated)	Jemai et Vorobiev (2002)
grape	polyphenols	flow (2-4 ml/min) 40 -50°C	Fick 2nd law	0.06-0.21	Gerrero et al. (2008)
apple	phenolic compounds	Extraction variables	Fick 2nd law	0.0859-0.1552s-1(solvent) 0.0981-0.1834(enzyme-assisted)	Pinelo et al. (2008)
potatote	sugars	Blanching	Fick 2nd law	3.3- 14	Rice et al. (1990)
apple	sugar	40 - 60°C	Fick 2nd law	1.1 - 4.8	Leach et al. (1995)
carrot	soluble solids	60-70-80-90 °C	Fick 2nd law	0.03 -0.076	Selman et al. (1983)
carrots prefrozen	Reducing sugars	40 -100	Fick 2nd law	0.07 - 0.18	Oliveira et Silva (1992)
sugar beet	sucrose	23-25 °C	Fick 2nd law	2.5	Scharwitzberg et Chao (1982)
apple	sucrose	40 -70 °C	Fick 2nd law	0.79	Doulia et al. (2000)
carrot	Nacl, water	OD	Azuara model	0.15-0.2 (water) 0.12-0.16 (Nacl)	Singh et al. (2007)
apple	sugar	75°C	Fick 2nd law	11.8	Vukov et Senyi. (1977)
	solubles	75°C	Fick 2nd law	11.3	
	acids	75°C	Fick 2nd law	14.2	
sugar beet	sucrose	75°C	Fick 2nd law	8.3	Vukov et Senyi. (1977)

Chapitre **IV**

Texture des fruits et légumes

I Aspects mécaniques

I 1 Définitions

Concept complexe, touchant beaucoup d'aspects du fruit, les chercheurs sont d'accord pour définir la texture comme étant l'ensemble des manifestations sensorielles et fonctionnelles des propriétés structurales, mécaniques et de surface perçues par le toucher, la vue, et l'ouïe (Szczesniak, 2002). Bourne (2002), la définit comme l'ensemble des 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.

Selon Szczesniak (1963), la texture est un mélange des éléments relatifs à la structure de l'aliment et la manière par laquelle ils sont reliés aux sens physiologiques. La texture des pommes n'a pas de définition exacte, précise et satisfaisante, toutefois on peut dire qu'elle possède certaines caractéristiques :

- " Il s'agit d'un groupe de propriétés qui dérivent de la structure de l'aliment,
- " Elle est liée à la mécanique et à la rhéologie,
- " Il ne s'agit pas d'une propriété mais d'un ensemble de propriétés,
- " Elle n'est pas directement liée à l'odeur ou au goût.

Selon Bourles et al. (2009), 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, 2002b), la texture correspond à l'ensemble des propriétés mécaniques, géométriques, et de surface d'un produit perceptibles par les mécanorécepteurs, des 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 cinq (5) caractéristiques primaires (AFNOR, 2002a) :

1. **la dureté** : liée à la force nécessaire pour déformer un produit,
2. **la cohésion** : niveau de déformation maximale du produit avant sa rupture sous la contrainte,
3. **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.
4. **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,
5. **l'adhérence** : force nécessaire pour ôter un produit qui adhère à la cavité buccale ou un autre substrat.

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

I 2 Caractéristiques de la texture des fruits et légumes

Selon Waldron et al. (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 17). Ainsi, la texture des pommes dépend des propriétés mécaniques des tissus, de l'agencement des cellules qui 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. En

partant 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 (fibres alimentaires),
- les polymères de la paroi cellulaire qui constituent la base du squelette moléculaire.

I 2.1 Evolution de la fermeté de fruits frais

Au cours de la maturation et de la sénescence des fruits, la perte de fermeté est due à la perte de l'adhésion entre les cellules. Ceci est le fait principalement de la désintégration de la lamelle moyenne (Kunzek et al., 1999). Les examens microscopiques à la suite de test de fruits mous ont montré que la fracture avait plutôt lieu entre les cellules tandis que au niveau de fruit ferme, elle est dominante à travers les cellules (De Smedt et al., 1998; Harker et Hallett, 1992). Les fruits mous présentent aussi des cellules plus rondes avec de larges espaces intercellulaires (Harker et al., 1997; Khan et Vincent, 1990). D'autres paramètres interviennent dans l'évolution de la fermeté. Entre autres, une conservation à une certaine température (30°C par exemple) provoque une accélération du ramollissement par rapport à une conservation à des températures basses (2°C). Billy et al. (2008) ont étudié la perte de fermeté de deux variétés de pommes (Golden Delicious et le Fuji) au cours d'une conservation prolongée (7 mois) 2°C. Les auteurs ont noté suite à l'analyse de la pectine, des changements notables au niveau de la paroi des cellules par l'augmentation significative de la quantité d'acide galacturonique issue de la pectine soluble dans l'eau. En effet, l'analyse de cette fraction a montré que le ramollissement de la pomme est lié à l'augmentation de sa fraction et la réduction des résidus de galactose et de l'arabinose (Knee, 1973).

De nombreuses méthodes d'analyse de la texture de fruits et légumes ont vu le jour. Ces méthodes ont été élaborées en fonction des procédés de transformation des aliments

CHAPITRE IV. TEXTURE DES FRUITS ET LÉGUMES

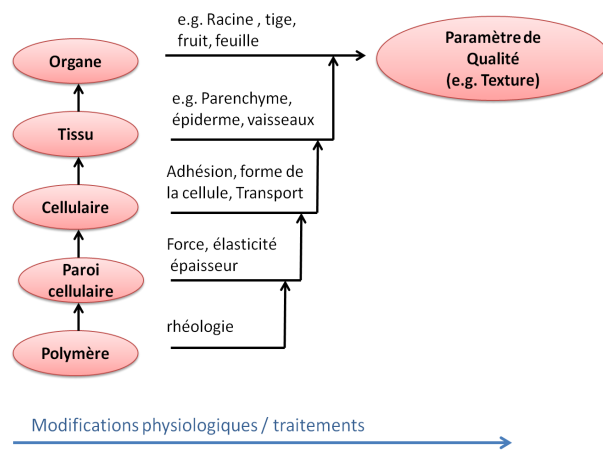


Figure 17. Hiérarchie de structures (Waldron et al., 2003)

étudiés. Le tableau 7 résume certains d'entre eux. La plupart des tests réalisés sont destructifs.

I 2.2 Evolution de la fermeté de fruits transformés

Dans l'objectif d'améliorer la qualité de la texture des aliments, des professionnels et scientifiques se sont intéressés à l'étude de la texture. Pour augmenter leur durée de vie, les fruits subissent le plus souvent des transformations. Ces transformations cependant induisent des modifications de la texture de ces aliments. De nombreuses études ont permis de mettre en évidence l'impact de ces transformations. Chassagne-Berces et al. (2009) ont étudié l'impact de la Surgélation/Décongélation sur le parenchyme de pomme. Les figures 18 & 19 illustrent en images et par des mesures de l'évolution de fermeté, les dégradations subies par les cellules des tissus du parenchyme. Des nombreuses thématiques de recherche ont alors porté sur le comportement de la texture de fruits et légumes suite à une exposition à un quelconque procédé de transformation ou au cours d'un stockage prolongé. Ces études ont mis en évidence les changements au moyen d'appareils de mesures de texture d'aliments. Waldron et Ng (1997), ont dans cet objectif mis en évidence les

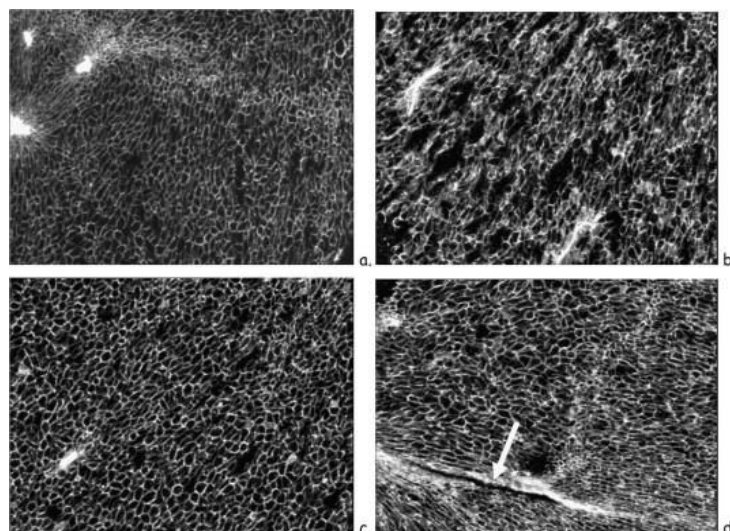


Figure 18. Images macroscopiques de sections de tissus parenchymateux de pomme avant et après surgélation. (a) pomme fraîche (b) pomme décongelée après surgélation à -20°C (c) décongelée après surgélation à -80°C (d) décongelée après immersion dans l'azote liquide. Le champ de vision est $5,5 \times 7,25$ mm (Chassagne-Berces et al., 2009)

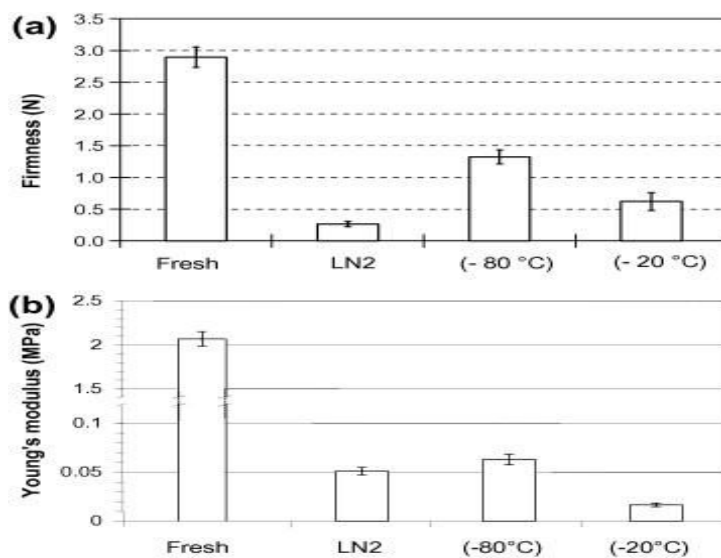


Figure 19. Effets des protocoles de surgélation à -20 °C, 80°C et immersion dans l'azote liquide LN_2 (a) Fermeté de la pomme (b) Module de young. Pommes fraîches utilisées à titre comparatif. Moyennes obtenues après répétitions sont représentées avec leur intervalle de confiance.(Chassagne-Berces et al., 2009)

modifications des propriétés mécaniques de carottes ayant subi un blanchiment (100°C/20 min) avec ou sans prétraitement (50°C/30 min). Par le test dit de Kramer, les auteurs ont mis en évidence l'effet positif du prétraitement dans le renforcement de la texture. Bourles et al. (2009) ont testé l'aptitude à la cuisson sous vide de différentes variétés de pommes ; il a eu recours au test de pénétrométrie et au test de double compression pour mesurer leurs textures. Vu et al. (2004) ont eu recours au test de pénétrométrie pour mettre en évidence la dégradation thermique de la texture de carottes. Son étude a mis en relation les effets des prétraitements avant traitements thermiques sur la vitesse de dégradation de la texture.

Tableau 7. Description de quelques tests empiriques de mesure de la texture des aliments

Fruits sélectionnés	Traitements	Tests empiriques	Objectifs	Auteurs
Pommes (pelées)	Frais/Cuisson sous vide	Pénétronomie-Double compression	Aptitude de variétés pour la transformation	Bourles et al. (2009)
Pommes(non pelées)	Frais	Pénétronomie	Relation entre analyse sensorielle et Tests physiques	Mehinagic et al. (2003, 2004)
Pommes et patates	Frais	TPA		Alvarez et al. (2002)
Pommes (pelée)	Frais/long stockage	Pénétronomie-Compression	Relation entre texture et pectine	Billy et al. (2008)
Carotte	Frais/durée de stockage	Compression-Relaxation	Mesure des modifications lors d'un stockage	Varela et al. (2007)
Oignon	Frais/Traitement à haute pression/traitement thermique	Pénétronomie	Effets de différents traitements sur l'intégrité des cellules	Gonzalez et al. (2010)
Pommes, Carottes	Cuisson douce, PEF*	Tests de relaxation et stress-déformation	Effets comparatives sur la texture	Lebobovka et al. (2004)
Pommes	Blanchiment, infusion de Calcium	Tests de Stress-Relaxation et compression jusqu'à rupture	Effets sur la texture et microstructure	Del Val et al. (1999)

I 2.3 Cinétique de la dégradation et modélisation de la texture

La cinétique de dégradation de la texture des aliments a fait l'objet de nombreux études (Holdsworth, 1990; Rao et Lund, 1986). La fermeté a été le plus souvent quantifiée lors des études de cinétique car elle peut être mise en relation avec la perception des consommateurs (Bourne, 1982). Les valeurs des paramètres de dégradation de la texture de certains aliments sont présentées dans le tableau 8. Plusieurs modèles de dégradation ont été utilisés dans la littérature pour décrire la dégradation thermique de la texture de fruits et légumes. Nombre de publications ont indiqué que la dégradation de la texture suit une réaction d'ordre 1. Cependant, quand la texture est évaluée après un long temps de traitement, le modèle biphasique (équation (9)) indiquant deux réactions d'ordre 1 simultanément, a été aussi proposé. Rizvi et Tong (1997) après réexamen de données publiées, ont préféré le modèle biphasique. Ils ont alors élaboré le concept de modèle de conversion fractionnée ("Fractional conversion model") (équation (10)) comme un modèle alternatif qui est plus précis pour la dégradation thermique de la texture des légumes. Ainsi, le modèle de conversion fractionnée est utilisé dans la littérature comme modèle de dégradation thermique de nombreux aliments (Van loey et al, 2005).

$$X = X_l \exp(-k_l t) + X_s \exp(-k_s t) \quad (9)$$

$$X = X_\infty + (X_0 - X_\infty) \exp(-k_s t) \quad (10)$$

CHAPITRE IV. TEXTURE DES FRUITS ET LÉGUMES

Tableau 8. Valeurs des paramètres de la cinétique de dégradation thermique de la texture de certains aliments

Fruits	Modèle mathématique	T (°C)	$D_T(min)$	$z(°C)$	$K_T(min^{-1})$	E_a	Ref
Abricot	Ordre 1	60 - 90				96,6	(Varoquaux et al., 1986)
Asperges	Ordre 1	70-98				100,3	(Lau et al., 2000b)
	Ordre 1	100-130				79,4-96,1	(Rodrigo et al., 1997a)
	Biphasique	70-100			$k_{85°C/1}=1,047$ $k_{85°C/2}=0,057$ $k_{121,1°C/1}=0,428$	1 :40,0	(Rodrigo et al., 1997b)
Betteraves	Biphasique	70-100			$k_{121°C/2}=0,003$	2 :53,9	Huang et Bourne (1983)
Carotte (tranches)	Ordre 1	90 -120	$D_{121°C} = 5,5$	22,2	$k_{120°C/1}=0,381$	116,6	(Paulus et Saguy, 1980)
	Biphasique	104-121			$k_{121,1°C/1}=0,234$ $k_{121,1°C/2}=0,001$	117,6	(Huang et Bourne, 1983) (Vu et al., 2004)
Pois	Fractional conversion	80-110			$k_{100°C}=0,222$	117,6	(Vu et al., 2004)
	Biphasique	98,9-126,7	$D_{121°C} = 9,2$	36,7	$k_{121,1°C/1}=0,250$	77,3	(Rao et al., 1981)
		100-110			$k_{110°C/1}=0,211$ $k_{110°C/2}=0,004$	1 :113,3 2 :102,0	(Huang et Bourne, 1983)

(Van loey et al, 2005)

II Aspects biochimiques

Lors d'un stockage prolongé ou d'une transformation, la texture du fruit subit une évolution des propriétés mécaniques. Cette évolution implique une série de changements de ces composants à différentes échelles.

II 1 Texture et paroi cellulaire

L'évolution de la texture des fruits et légumes au cours de leur transformation est en général déterminée de façon primaire par la façon dont le squelette de la paroi cellulaire se déforme et se rompt (Waldron et Ng, 1997).

II 2 Présentation de la paroi cellulaire.

La paroi cellulaire (Figure 20) est l'enveloppe la plus externe de la cellule végétale. Pour sa grande part, la paroi est de nature polysaccharidique : Elle est composée de glucides (90% du poids de matière sèche) et de protéines (10% du poids de matière sèche) (Camefort, 1996). La microscopie photonique a permis de distinguer plusieurs régions (Roland, 1980).

- la lamelle moyenne, synthétisée lors de la division cellulaire, est la formation la plus périphérique. Dans les tissus, elle est commune aux cellules contiguës et forme un ciment de polysaccharides acides, les pectines. Elle conditionne la cohésion intercellulaire. Cette cohésion est sous la dépendance d'hormones. Il est possible expérimentalement de séparer puis de réassocier les cellules par l'intermédiaire de leur lamelle moyenne (Leppart et Colvin, 1971).
- la couche sous-jacente formant la paroi primaire fine et élastique, est formée lors de la croissance cellulaire. Elle est hydrophile et riche en hémicelluloses. L'eau peut représenter jusqu'à 90% de son poids. Elle représente la seule enveloppe fibrillaire des cellules jeunes et en croissance. Sa propriété caractéristique est donc la plasticité.
- 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. D'une façon générale, elle est peu hydratée (20% ou moins d'eau). La charpente fibrillaire y est toujours très compacte. La cellulose y est hautement cristalline.

Tableau 9. Principaux types de polysaccharides présents dans la paroi cellulaire (Barnoud, 1980)

Type de Polysaccharide		Caracteristiques
Lamelle Moyenne	Pectines	Polygalacturonane
		Rhamnogalacturonane
		Galactane
		Arabinane
		Arabinogalactane
Paroi Primaire	Cellulose	β -1,4-glucane (faible DP)
	Hémicellulose	Xyloglucane ; arabinoxylane
Paroi Secondaire	Cellulose	β -1,4-glucane (haut DP)
	Hémicellulose	Xyloglucane (types variés) Glucomannanes Galactoglucomannanes

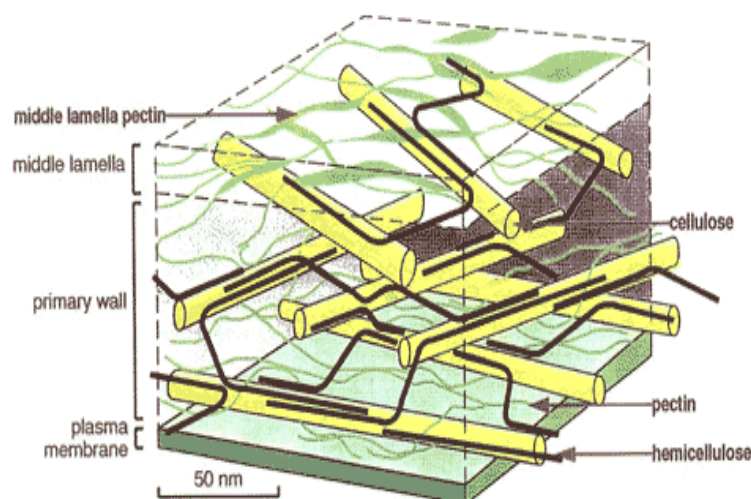


Figure 20. Paroi de cellule végétale (Camefort, 1996)

II 3 Composition

La classification des polymères pariétaux est historiquement basée d'une part sur la structure chimique et d'autre part sur leur solubilité (Selvendran, 1985). On distingue donc trois polysaccharides dans la paroi :

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

1. La cellulose

Élément de base de la structure des parois ($C_6H_{10}O_6$)_n, la cellulose est une des molécules organiques les plus abondantes sur terre à chaque cycle photosynthétique (Barnoud, 1980). Elle représente environ 30% de la paroi (en poids sec) et 15% du volume des végétaux (McDougal et al., 1996; Waldron et al., 2003). Son usage important dans les industries du textile et de la papeterie, en fait un enjeu économique important. La cellulose est constituée de chaînes de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons glycosidiques en $\beta(1 \rightarrow 4)$.

Elle appartient à la famille des β -D-glucanes.

L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, et faisant une rotation de 180° l'une par rapport à l'autre, forme l'unité de base le **cellobiose**. Dans la paroi cellulaire, la cellulose se présente sous forme de microfibrilles (Alberts, 1989; Nishiyama, 2009) de 2-20 nm de diamètre et de 100 - 40,000 nm de long : des liaisons hydrogènes intramoléculaires formant des rubans. Elles forment des rangées parallèles et chevauchantes, puis des faisceaux de 60 à 70 chaînes de cellulose.

2. Les hémicelluloses

Elles sont principalement constituées de xyloglucanes et de β -D-glucanes non cellulosique. Les xyloglucanes et les arabinoxyanes sont les principales hémicelluloses de la paroi primaire des végétaux (McDougal et al., 1996; Renard, 1989). Ils sont constitués d'une chaîne linéaire constituée de β -D glucopyranoses dont les trois quarts sont substitués O_6 par des chaînes latérales monomériques (α -D-Xyl-(1 \rightarrow 6)), dimériques (β -D-Gal-(1 \rightarrow 2)- α -D-Xyl-(1 \rightarrow 6)) ou trimériques (α -L-Fuc-(1 \rightarrow 2)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 2)- α -D-Xyl-(1 \rightarrow 6)) (Vincken et al., 1994). Ces polysaccharides représentent 17% de la paroi de pomme (extraites au NaOH ou KOH 4M).

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 arabinoxyanes sont constitués d'une chaîne principale d'unités D-xylopyranoses liées en β 1 \rightarrow 4 portant principalement des chaînes d' α L arabinose en O_2 et O_3 .

3. Les pectines

Déterminantes dans la cohésion intercellulaire, les pectines sont une famille complexe de polysaccharides (Figure 22) qui contiennent des acides D- galacturonique liés en α (1 \rightarrow 4) (Thibault, 1980). En général, les substances pectiques ont une structure complexe résultant de la substitution de certains groupes sur la chaîne. C'est ainsi que l'acide galacturonique représente 50 à 60% du poids sec des fractions pectiques extraites par l'eau et les agents chélatants du calcium (Renard, 2005; Renard et Thibault, 1993).

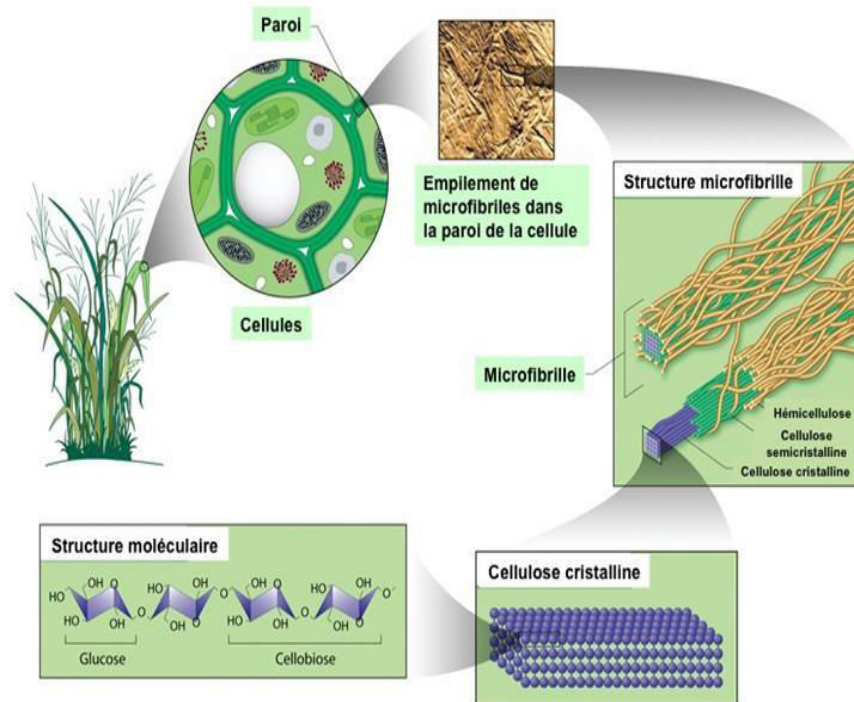


Figure 21. Cellulose dans les vegetaux : localisation et structure chimique(Nishiyama, 2009)

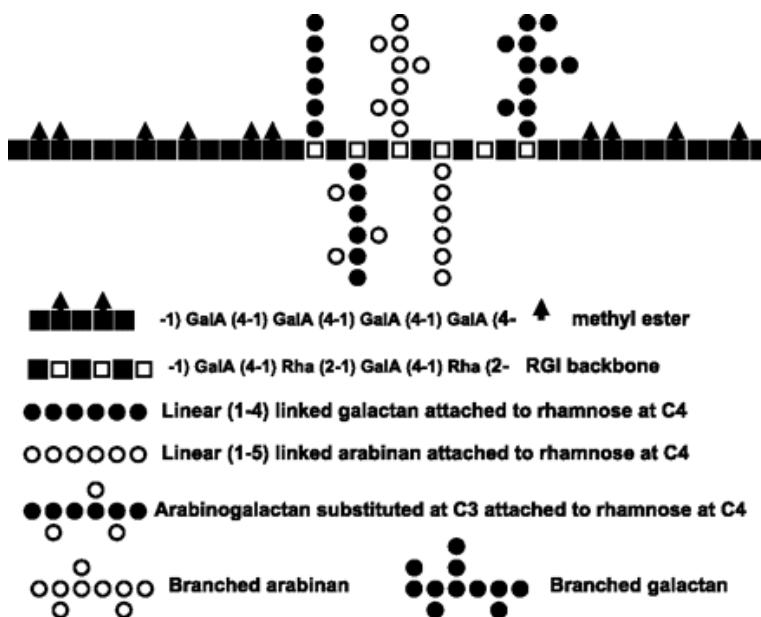


Figure 22. Diagramme schématique de la structure chimique de la pectine (Gunning et al., 2009)

Les oses neutres y sont représentés par l' arabinose (4 à 10%), le galactose (5%), le rhamnose, l'xylose et le glucose (1 à 2%) du poids sec des fractions pectiques. Elles se situent principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules végétales. Elles représentent 35% du poids sec de la paroi dans les fruits et légumes contre 5% dans les céréales (McDougal et al., 1996). La masse moléculaire des pectines est nettement moins élevée (20,000 à 360,000) que celle de la cellulose ou de l'amidon (Thibault, 1980). Trois types de polysaccharides pectiques ont été isolés des parois primaires des végétaux et caractérisés :

- les Homogalacturonanes
- les Rhamnogalacturonanes I
- les Rhamnogalacturonanes II

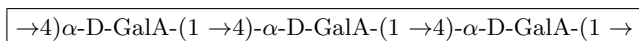


Figure 23. Homogalacturonane : consiste à des enchaînements α 1-4 d'acide galacturonique partiellement estérifiés (Brett et Waldron, 1996)

Les homogalacturonanes sont constitués 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 (Figure 23). Les groupes carboxyliques en C_6 des résidus d'acide galacturonique peuvent être neutralisés par des cations (Ca^{2+} , K^+ , Na^+) ou méthyle estérifiés par du méthanol. Ces substances pectiques sont classées d'un point de vue technologique selon leur degré de méthylation (DM : pourcentage molaire de fonctions carboxyliques méthoxylées) (Baron et al., 2007; Thibault, 1980) :

- acides pectiques : $DM \leq 5$,
- pectines faiblement méthoxylées (LM) : $5 \leq DM \leq 50$,
- pectines hautement méthoxylées (HM) : $DM \geq 50$.

Dans la nature, les substances pectiques sont le plus souvent des pectines HM . Les pectines LM sont obtenues par déstérification chimique ou enzymatique des pectines HM (Thibault, 1980). De plus les fonctions hydroxyles des carbones en C_2 et C_3 des acides galacturoniques peuvent être estérifiées par de l'acide acétique.

Les rhamnogalacturonanes

Ils sont constitués d'une chaîne linéaire principale rhamnogalacturonique et de chaînes latérales riche en oses Il existe deux types de rhamnogalacturonanes. Les rhamnogalacturonanes de type I (**RGI**) sont constitués d'une chaîne principale répétitive du disaccharide 2) α -L-Rhap-(1 \rightarrow 4)- α -D-GalAp-1 (Figure 24). Les chaînes d'enchaînements latérales sont associées en O_4 du rhamnose. On en distingue 4 types : les arabinanes, les galactanes, et 2 différents arabinogalactanes (AG I et AG II) (Renard, 1989).

- Les arabinanes possèdent une chaîne principale formée de résidus α -L- arabinofuranose liés en (1 \rightarrow 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 formées de chaînes linéaires de β -D- galactopyranose liés en (1 \rightarrow 4).
- Les arabinogalactanes de type I sont formées de chaînes linéaires de β -D- galactopyranose liés en (1 \rightarrow 4), ramifiées en O_3 par des unités α -L- arabinofuranose ou de courtes chaînes de la même unité.
- Les arabinogalactanes de type II sont des polymères plus fortement ramifiés. Ils possèdent une chaîne principale formée de résidus β -D-galactopyranose lies en (1 \rightarrow 3). Certains résidus de la chaîne principale portent en O_6 de courtes chaînes de β -D-galactopyranose liés en (1 \rightarrow 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 β -D-galacturoniques associés par des liaisons 1 \rightarrow 4. sur lesquelles peuvent se fixer en O_3 et O_4 des chaînes latérales contenant des oses rares dont l'apiose. L'acide acérique, le 2-O-méthyl-fucose, ou le 2-O-méthyl-xylose (Baron et al., 2007). On retrouve aussi des xylogalacturonanes (XGal) dans les pectines de pommes. Ils sont constituées d'un squelette d'acide β -D-galacturonique, pouvant être associé en C_3 à du résidu D-Xylose (Schols et al., 1995). Les résidus d'acides galacturoniques non méthylés des zones lisses pectiques sont chargés négativement selon le pH . 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.

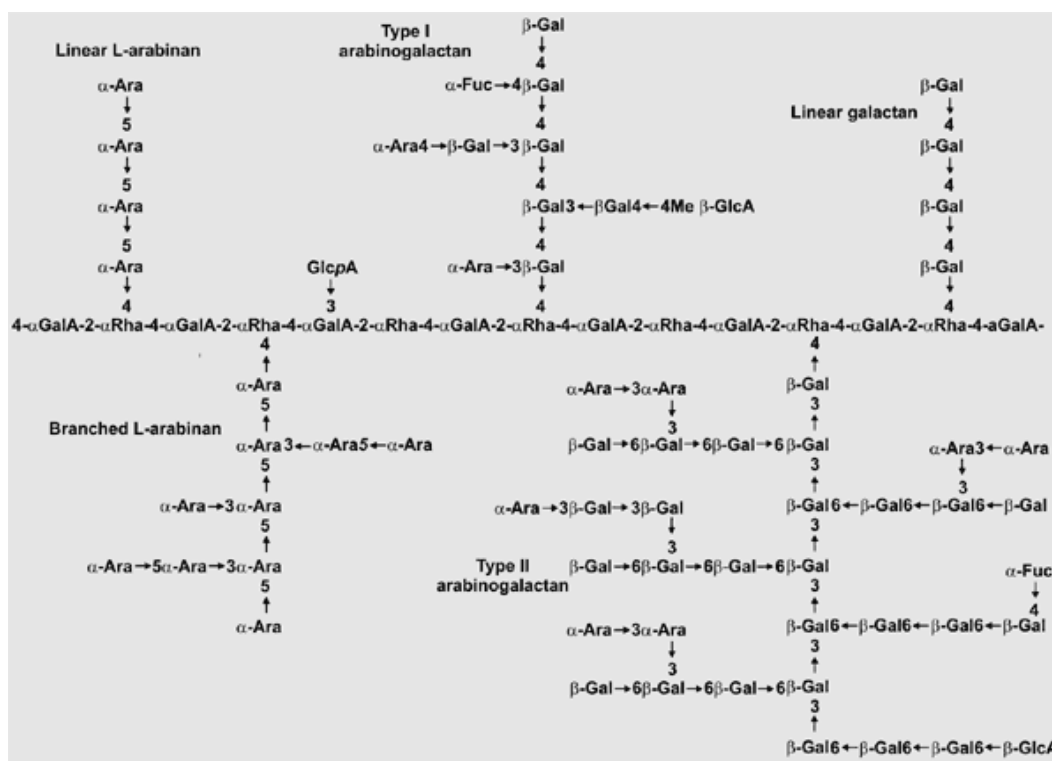


Figure 24. Représentation de l'organisation du rhamnogalacturonique de type I (Ridley et al., 2001)

La paroi ne contient pas que des polysaccharides, on y retrouve de la lignine dans les parois secondaires. Elle est responsable de la rigidité des fibres végétales. Cette macromolécule résulte de la polymérisation tridimensionnelle de trois unités phénoliques de base dénommées monolignols et qui sont les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Macheix et al., 2003).

D'autres constituants pariétaux peuvent se retrouver comptabilisés telles que la cutine et la subérine 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 Gibeau (1993) ont réalisé un modèle de

la paroi primaire en tentant de prendre en compte les interactions entre les différents constituants.

II 3.1 Composition et localisation de la paroi cellulaire dans la pomme

De nombreux travaux ont porté sur l'extraction et la détermination de la composition de la paroi cellulaire de diverses variétés de pommes en fonction de la durée de stockage (Billy et al., 2008) ou de procédés de transformation (Tableau 10). 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/100g 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 1,5 g 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).

Tableau 10. Composition du MIA de paroi de pommes fraîches Renard et al. (2001)

	Avrolles Bedan		Golden delicious	
			1999	1998
Yield	116	128	nd	103
Rha	12	13	13	10
Fuc	8	7	9	10
Ara	115	137	79	105
Xyl	52	47	63	66
Man	33	18	14	17
Gal	41	106	59	80
Glc	304	272	290	285
GalA	307	233	237	231
MeOH (DM)	31 (82)	35 (83)	39 (89)	33 (79)

III Texture et causes de variabilité

III 1 Différences intervariétales

Des tests de compression ont été mis en oeuvre dans la classification de la fermeté de plusieurs cultivars de pommes; tels que les travaux réalisés par Gheyas et al. (1997) ainsi que Bourles et al. (2009). Il est ainsi apparu dans certaines classifications que l'ordre décroissant de fermeté était : Royal Gala, Braeburn, Ariane, Cripps Pink , Granny smith, Canada Grise, Golden Delicious avec des valeurs allant de 4,1 à 1,8 N.m⁻¹ (Bourles et al., 2009). Les effets des conditions de stockage sur l'évolution de la texture des fruits ont été aussi mis en évidence. La perte de fermeté est généralement liée à la perte de l'adhésion intercellulaire. Cela se traduit soit par la dissociation intercellulaire soit par la rupture de la paroi cellulaire. Par ailleurs, l'analyse microscopique de tissus intacts lors du stockage a permis de voir des cellules de forme circulaire (donc moins d'adhésion intercellulaire) avec de plus larges espaces entre les cellules. Les travaux de Billy et al. (2008) ont permis d'associer l'évolution de la texture au cours du stockage et la solubilisation de la pectine avec l'identification d'un marqueur biochimique (acide galacturonique).

III 2 Impact biochimique de la transformation thermique

La transformation des végétaux prend de plus en plus d'importance aujourd'hui. Dans le commerce, une large gamme de produits dérivés s'offre ainsi aux consommateurs. Du point de vue biochimique, ces transformations concernent principalement la pectine, qui est la molécule déterminante de la texture des fruits et légumes. La pectine est la plus hydrophile et la plus sensible lors des traitements thermiques. Au cours de la cuisson, sa solubilisation conduit au ramollissement des tissus et à la séparation des cellules les unes des autres. En fonction de leur taille et leur degré de méthylation, les pectines peuvent être dégradées par des réactions de β -élimination ou d'hydrolyse acide (Figure 25).

III 2.1 Désestérification et dépolymérisation

Les substances pectiques en solution peuvent subir deux types de dégradation : la désestérification et la dépolymérisation. La désestérification libère le méthanol et forme

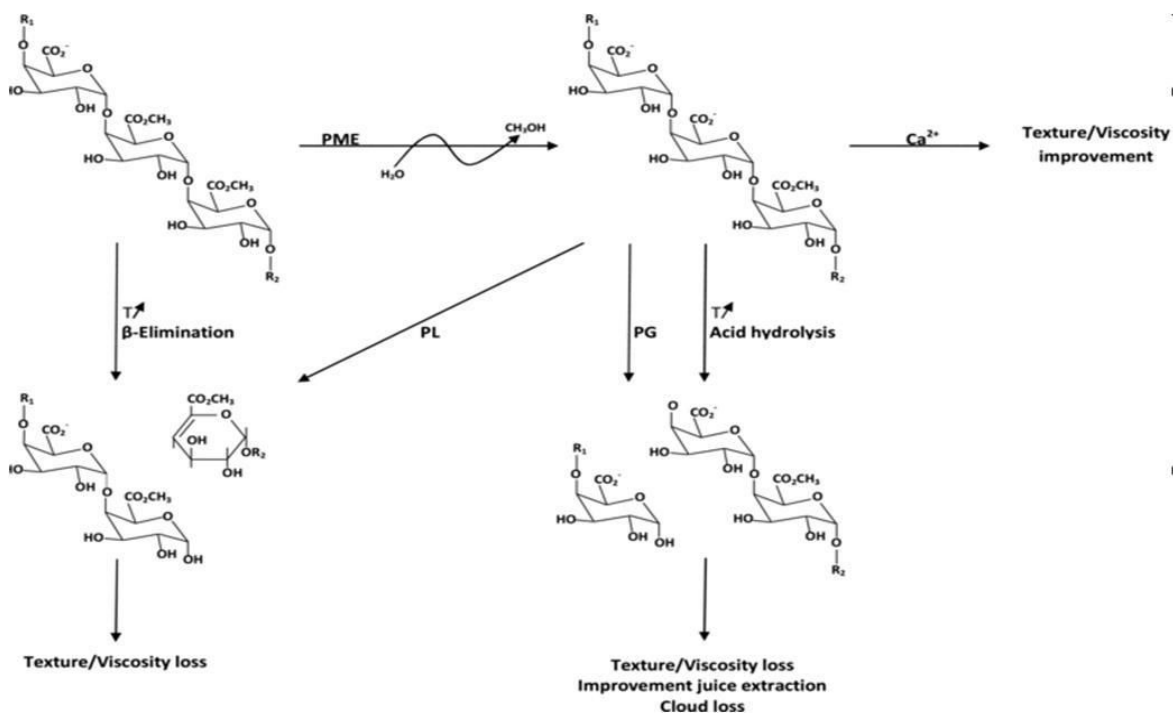


Figure 25. Présentation schématique de la modification de la pectine induisant la modification de la texture suite à un procédé : PME = pectine methylesterase, PG = polygalacturonase, T = température, Ome = ester de methyl (Waldron et al., 2003).

des pectates. Le méthanol peut constituer un danger pour le consommateur et d'autre part, les pectates peuvent réagir avec des ions Ca^{+2} de la solution et former des précipités. La dépolymérisation s'effectue par hydrolyse (acide ou enzymatique) des liaisons α (1 \rightarrow 4) ou par réaction de β -élimination. 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. Plus ce degré de méthylation est faible et plus les chaînes pectiques sont dépolymérisées rapidement (Krall et Mcfeeters, 1998). La perte de fermeté des fruits et végétaux peut être réduite en présence de pectineméthylestérase 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 C_6 (Figure 25).

III 2.2 Réaction de β -élimination

La β -élimination a lieu préférentiellement sur les pectines ayant un fort degré de méthylation (Krall et Mcfeeters, 1998; Sajjaanantakul et al., 1989) car la présence du CH_3 en C_6 permet d'activer le H en C_5 en le rendant labile (Figure 26). 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). 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., 2006a). Cependant, à pH neutre ou alcalin, des réactions de désestérification et de saponification peuvent avoir lieu (Renard et Thibault, 1996) et entraîner une réduction du degré de méthylation. Ces réactions sont catalysées par les pectineméthylestérases. Les pectines déméthylées sont alors protégées de la β -élimination (Kravtchenko et al., 1992; Sajjaanantakul et al., 1989).

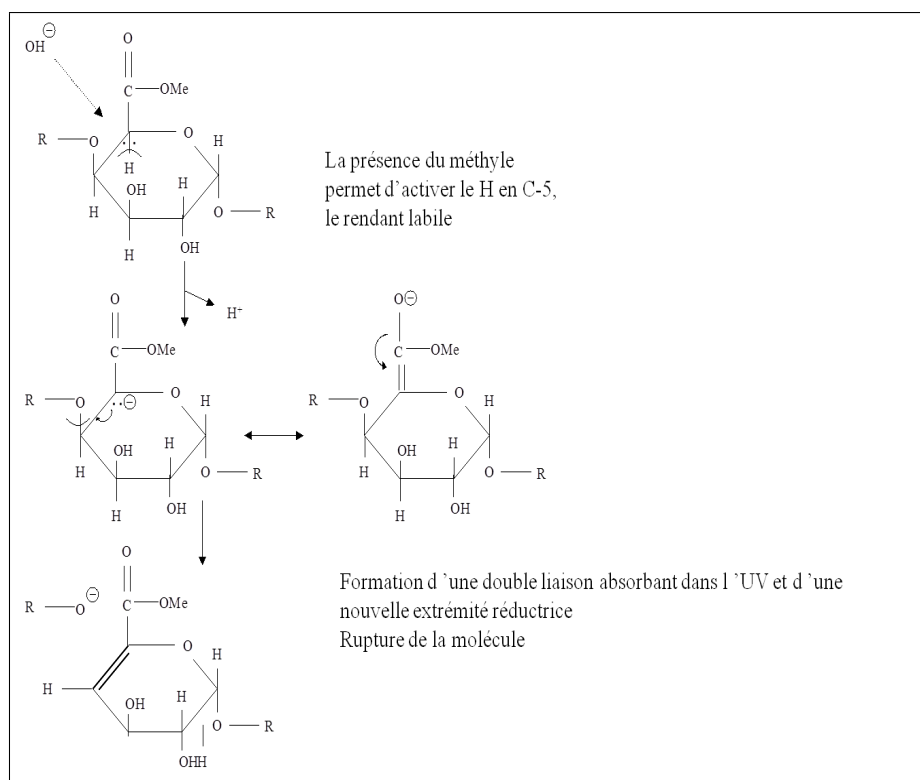


Figure 26. Mécanisme de β élimination (Krall et Mcfeeters, 1998)

Chapitre **V**

Bilan de l'étude bibliographique, but,
objectifs spécifiques et démarche générale

I Bilan de l'étude bibliographique

La synthèse bibliographique a présenté une revue des principaux sujets d'études pour la suite du manuscrit. Le choix de fruit modèle qu'est la pomme (*Malus Domestica*) s'inscrit tant pour ses intérêts économiques que pour ses vertus nutritives. Lesquelles vertus, suscitent depuis un moment la curiosité de scientifiques et professionnels notamment pour leurs pouvoirs antioxydants. Ces pouvoirs étant le fait de métabolites secondaires en l'occurrence les polyphénols. Aujourd'hui, la pomme compte parmi les principales sources de composés phénoliques de l'alimentation dans les pays occidentaux. Les polyphénols, largement répandus, riches dans sa diversité, se présentent généralement sous forme de noyaux aromatiques portant une à plusieurs substitutions par des groupes hydroxyles. Le besoin de localisation des polyphénols dans les tissus des fruits a amené aussi à s'intéresser aux propriétés mécaniques et à l'organisation microstructurales de fruits charnus déjà étudiés. Il s'avère que les modifications de structures de tissus végétaux impliquent à l'échelle moléculaire les pectines. La modification de ces polysaccharides pariétaux conduit de ce fait aux ramollissements des tissus des fruits. Les travaux sur les effets de traitements thermiques sur les tissus et les polyphénols sont présentés. Des modèles de dégradations thermiques de tissus sont abordés. Les études d'extractions des polyphénols à partir de tissus intacts et dégradés n'ont pas été traitées. L'état de l'art a porté ainsi sur différentes méthodes d'extraction solide liquide déjà réalisé dans des conditions diverses et variées. De même que les conditions d'application et de résolution d'équations différentielles dans la représentation spatio temporelle de molécules au cours des expériences d'extraction ont également été révisé. Des solutions en fonction de formes géométriques sont proposées.

II But

Le but de cette étude était d'acquérir des connaissances fondamentales sur le mécanisme de diffusion des polyphénols. Ces nouvelles connaissances seront utiles à la maîtrise de la qualité d'aliments et l'amélioration de procédés de fabrication.

III Objectifs spécifiques

Les objectifs nous amènent à mener un certain nombre d'expériences. Un ensemble d'hypothèses de départ est élaboré au regard de l'ensemble de la revue bibliographique. La première étape de ce travail consiste à suivre l'évolution des propriétés mécaniques de deux variétés de pomme et d'une variété de poire à la suite d'une opération de traitement thermique. Cette étape est orientée sur trois hypothèses :

- (H1) Mesures des propriétés physiques par la mise en oeuvre de tests mécaniques devra permettre de différencier le parenchyme de la pomme de l'état frais à l'état traité. Les travaux de classification de fermeté de plusieurs variétés de pomme ont été effectués. De plus, la mesure de la fermeté est un outil de référence pour la détermination de la qualité des fruits.
- (H2) La base de données issue des pommes traitées en fonction de la variété et du temps de traitement permettra d'aboutir à des modèles de dégradation de fermetés de des fruits sélectionnés. Comme l'a montré l'étude bibliographique, dans plusieurs études de cinétique de dégradation de la texture. Le modèle de conversion fractionnée a pu être appliquée sur la cinétique de dégradation des fruits charnus.
- (H3) L'impact de traitement thermique devra conduire à la modification de la pectine. Les pectines sont sujettes à des réactions de dépolymérisation qui conduisent très souvent aux ramollissements et à la séparation des cellules des tissus végétaux.

La deuxième étape de ce travail consiste à suivre l'évolution des profils polyphénoliques dans une opération de lessivage dans de l'eau distillée. Dans cette autre étape, les hypothèses ci-après sont formulées.

- (H1) Les conditions d'utilisation de la seconde loi de Fick sont réunies avec l'application de la solution analytique de (Crank, 1975). Les résultats de coefficients de diffusion présentés dans l'étude bibliographique sont appliqués des solutions analytiques dans les conditions expérimentales similaires.
- (H2) Les matrices végétales fraîches ne devront présenter aucune diffusion de polyphénols ou très peu. Les compartimentations subcellulaires se comportent comme des barrières physiologiques et empêchent toute diffusion de leur contenu.

- (H3) Pour les matrices végétales traitées, il devrait avoir la diffusion de composés phénoliques. Comme l'a montré l'étude bibliographique, tout traitement thermique conduit à la décompartmentation des cellules. Les contenus peuvent de ce fait, diffuser hors des tissus.
- (H4) Une dépendance devra exister entre les températures de déstructuration et les coefficients de diffusion apparents. Les travaux menés à ce propos sur des molécules de sucre ont montrés une relation entre l'état de la texture de la matrice végétale et le coefficient de diffusion apparent.

L'étape du processus de lessivage dans des solutions de mannitol sera mise en oeuvre afin de limiter la dégradation de la texture induite par l'immersion des échantillons. A ce propos, des hypothèses sont formulées :

- (H1) Des différences de valeurs des points isotoniques devraient être observées sur les parenchymes des variétés Granny Smith et Golden Delicious. Les résultats de mesures obtenus sur différents cultivars de pomme montrent bien la pertinence de cette hypothèse.
- (H2) A chacun des points isotoniques, la diffusion des matières sèches, voir des sucres totaux devrait être minime. Le principe du procédé de la déshydratation osmotique étant en effet basé sur cela.
- (H3) La diffusion des polyphenols devra dépendre de leurs tailles. Plus grande est la taille, moins forte est la diffusion. Les procyanidines de DP faible diffusent contrairement à celles aux DPn plus élevées. Les autres polyphenols devraient diffuser.

Une étape des effets du lessivage sur les composants de la paroi des cellules est abordée par la suite. Deux hypothèses sont de premiers abords élaborées :

- (H1) La fraction soluble de la pectine devrait diffuser au cours du lessivage. Les travaux antérieurs cités dans la revue bibliographique attestent de ce phénomène.
- (H2) Le méthanol étant une substance volatile devrait diminuer au cours du lessivage.

La dernière étape de ce travail va porter sur la mise en relation de résultats biochimiques sur les profils phénoliques de matrices végétales fraîches et traitées avant et après lessivage et les études histochimiques.

Les procyanidines devraient être localisées ainsi que leur diffusion hors de la cellule.

IV Démarche expérimentale générale

La figure 27 présente la démarche expérimentale adoptée pour la réalisation de ce travail de recherche.

Dans un premier temps, les deux variétés de pomme et une variété de poire sont sélectionnées. L'opération de traitement a consisté en une cuisson au bain marie. Les variétés sélectionnées de fruits sont alors comparées avant et après traitement. Tout d'abord, les paramètres de texture des tissus de fruits frais et traités sont déterminées au moyen d'un test de pénétration. Une cinétique de dégradation par cuisson au bain marie est alors mise oeuvre. Une autre opération de traitement de surgélation décongélation est appliquée. Les analyses sur les parois des cellules des deux variétés de pommes sont effectuées. L'objectif de cette étape est de déterminer la texture où aucune évolution significative n'est observée (texture d'équilibre) sur des fruits à chacune de température de traitements.

Dans un second temps, un procédé de transfert par diffusion sera mis en place afin de suivre le comportement des molécules d'intérêt dans les matrices végétales fraîches et traitées. En plus des deux variétés de pomme de table, une variété de pomme à cidre (Guillevic) est utilisée dans ces expériences. L'impact de l'épaisseur de la matrice ainsi que des solutions osmotiques différentes sera aussi évaluée lors des expériences de diffusion. Une attention sera aussi portée sur le comportement des composants de la paroi cellulaire.

La dernière étape de ce travail sera la réalisation d'une étude histochimique sur les tissus végétaux pour la localisation et le comportement des procyanidines suite aux traitements subis. Les images microscopiques seront par la suite, comparées avec les résultats biochimiques.

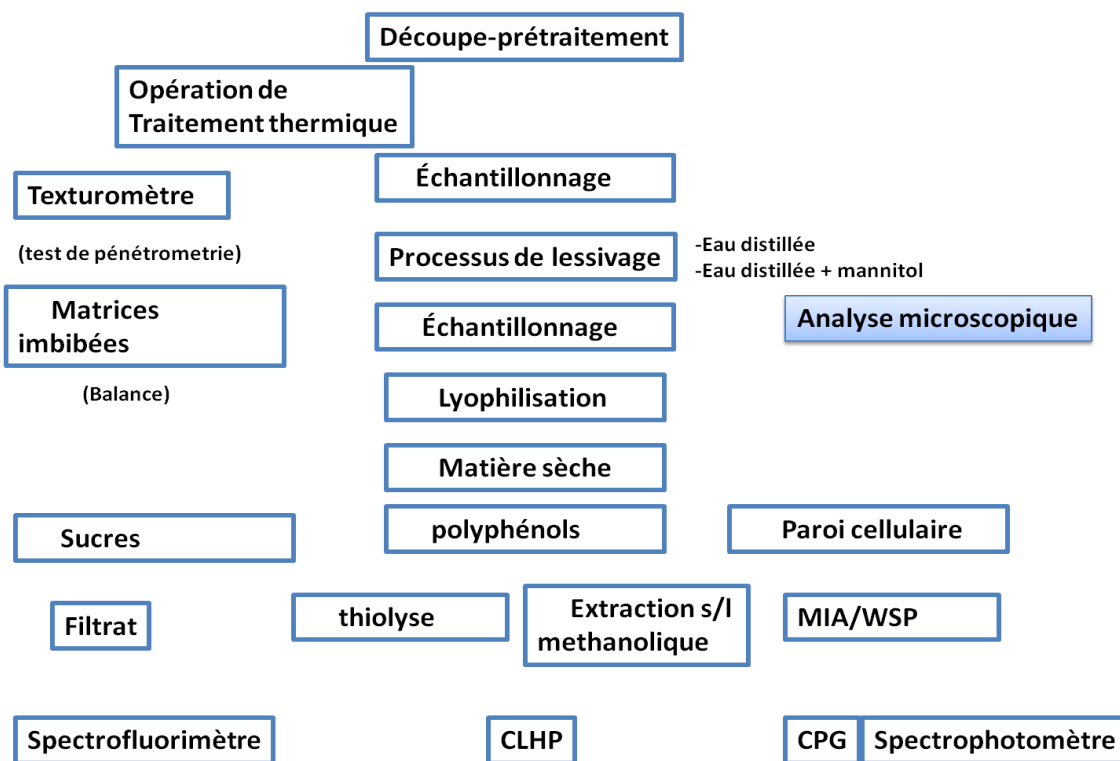


Figure 27. Organisation des essais :

MIA= Matériels insolubles dans l'Alcool, WSP= fraction de pectine soluble.

CPG=Chromatographie en phase gazeuse, CLHP= Chromatographie sur colonne à Haute Pression

Deuxième partie

Matériels et Méthodes

Traitements physiques du matériel biologique

La réalisation pratique de ces travaux à consister à des sélections aléatoires de variétés de fruits charnus (pomme, poire) de lots différents, à des traitements mécaniques (découpages, pelage, ajout d'antioxydant) et des traitements thermiques (cuisson, surgélation). Le rapport matrices végétales fraîches ou traitées /milieu de diffusion utilisées pour le processus de lessivage est présenté. Ce processus de lessivage ainsi que les conditions expérimentales différentes mise en oeuvre sont largement détaillées Les échantillons constitués par la suite ont fait l'objet d'analyses aussi diverses que variées. Les matériels pour l'étude des aspects mécaniques des tissus végétaux sont présentés. Les méthodes de détermination de pressions de turgescences des cellules ainsi que les méthodes de suivies de l'évolution des composés phénoliques hors de la matrices dans des solutions à différente pression osmotique.

I Choix et conditionnement du matériel végétal

Le critère dans le choix du matériel végétal est orienté par les études menées sur le mode de déstructuration de la chair des fruits et celles sur le processus de lessivage. Les opérations de traitements thermiques comparant la résistance à la chaleur ou à la surgélation-décongélation, ont porté sur des variétés de pomme de table et de poire. Le lessivage des matrices quant à lui, a porté sur des pommes aux profils phénoliques variables (pomme de table et pomme à cidre).

Deux variétés de pomme de table (Golden Delicious, Granny Smith) ont été directement

achetées sur les étals d'un supermarché local et une variété de pomme à cidre (Guillevic) fournit par les vergers expérimentaux de l'INRA. Un lot d'une variété de poire (Guyot) a également été achetée. Trois lots de 20 fruits par cultivars, ont été stockés en chambre froide à 4°C. Les lots de fruits sont renouvelés au bout de 2 mois de stockage. A chacune des expérimentations, 24 h avant, des échantillons sélectionnés sont ramenés à température du laboratoire.

I 1 Traitements thermiques de la matrice du parenchyme

I 1.1 Préparation des échantillons

Cette étape de l'étude a concerné les variétés de pomme de table et de poire. Les fruits épluchés manuellement sont débarrassés de leurs trognons et découpés en tranches de 2 ($\pm 0,1$) cm d'épaisseur. Les morceaux de parenchymes des fruits ont constitué différents lots d'échantillons pour les variétés de pomme ou de poire. Afin de prévenir toute oxydation due à la découpe entraînant la compartimentation des cellules, met en contact les polyphénols et la polyphénoloxydase (PPO). En effet, en présence d'oxygène, toutes les conditions sont alors réunies pour induire l'oxydation des composés phénoliques et le brunissement des morceaux de pomme. Les échantillons sont prétraités à l'Acide Formique à 3%. Certains lots des variétés de pomme et de poire sélectionnés ont constitué des lots d'échantillons à l'état frais avant chacun des traitements thermiques appliqués.

I 1.2 Déstructuration des matrices par traitements thermiques

Des procédés de transformation classique ont donc été appliqués sur les échantillons sélectionnés notamment soit la cuisson à l'eau suivi de refroidissement, soit la surgélation suivi d'une décongélation. Avant tout traitement thermique, les tranches de pomme ont été mises dans des sachets plastiques et ensachées sous vide au moyen d'un appareil (Multivac-A300/16-3987) à -0,1 MPa; cela afin de limiter toute perte de matière.

- **La cuisson à l'eau :** Les tranches ont été immergées dans un bain-marie à des températures données. Les températures sélectionnées sont 40, 60, 70, 80, 90 et 100 °C et le temps d'immersion est de 60 mn en moyenne.

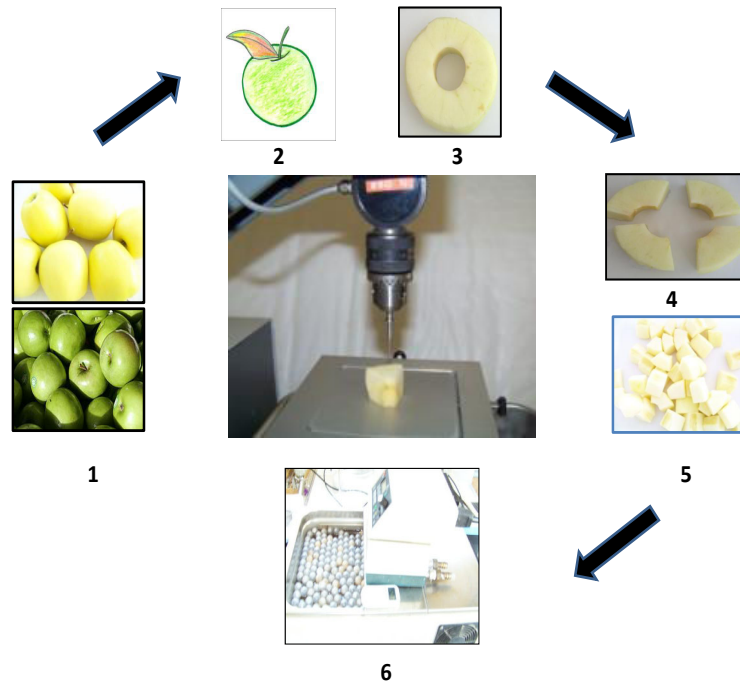


Figure 28. Protocole d'échantillonnage pour le test de pénétrométrie : 1) lot de deux variétés de pommes ; 2) Sélection de fruit ; 3-4) Pelage-Découpage ; 5) échantillons ; 6) bain marie.

Après cuisson, les échantillons sont plongés dans un autre bain de glace fondante pendant 5 mn afin de stopper le processus de cuisson des tissus.

- **La surgélation et décongélation :** des tranches de pommes ont été mise au surgélateur pendant 60 mn à -25°C . La décongélation s'est effectuée dans une chambre froide à 4°C pendant 24 h.

Les tests de pénétrométrie ont été mis en oeuvre pour mesurer l'impact des traitements sur les tissus traités. Pour la mesure de la fermeté des pommes traitées, un capteur de 50 N est fixé sur le texturomètre LLOYD instruments TA plus doté d'un poinçon de 2 mm de diamètre. Le test de pénétrométrie mis en route a été défini par les paramètres ci-après : déflexion à 10 mm, force de déclenchement de la phase de pénétrométrie de 0,05 N, vitesse de pénétration de 100 mm.mn^{-1} . Le tableau 11 présente quelques paramètres de texture (TP) déterminés à l'issue du test de pénétrométrie.

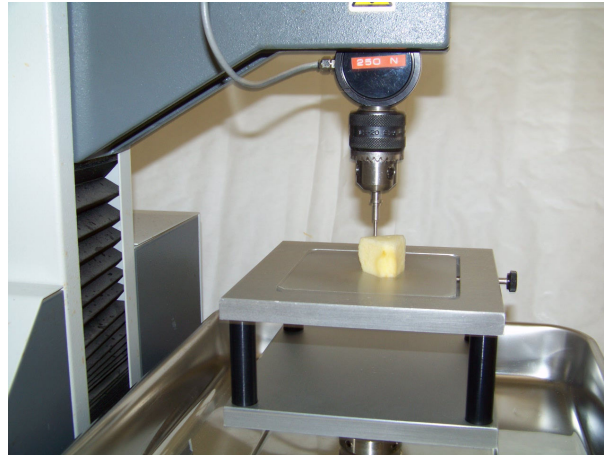


Figure 29. Matériel utilisé pour le test de pénétration

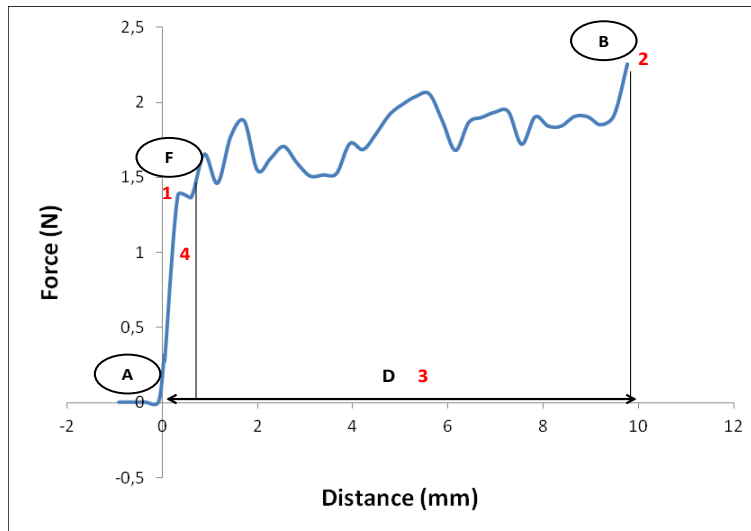


Figure 30. Courbe force-Déformation issue du test de pénétration. point de contact (A) jusqu'au point de rupture (F) déformation (D). Paramètres de texture : 1-MaxL, 2-LL, 3-WkL, 4-WkMaxL

I 1.3 Calcul de la cinétique

I 1.3.1 Analyse des données

Assimilée à une réaction d'ordre 1 (Lau et al., 2000a; Varoquaux et al., 1986), la transformation quantitative des propriétés de texture des morceaux de pommes est décrite en terme de dégradations irréversibles par le modèle de "fractional conversion" (Rizvi et Tong, 1997; Stoneham et al., 2000) définie par :

$$f = \frac{TP_o - TP_t}{TP_o - TP_\infty} \quad (11)$$

Tableau 11. Définition des paramètres de texture. Cinq paramètres de texture obtenus lors du test de pénétrométrie, ont été retenus pour leur pertinence

Paramètre	Calcul	Définition
MaxL	Force maximale de rupture de la chair au moment de la pénétration	Force représentant la limite de l'élasticité de la chair
% Strain MaxL	Proportion de la distance parcourue pour atteindre la force maximale	
Wk MaxL	travail de la force maximale	Travail de rupture de la chair
LL	force détectée à la limite de la déformation maximale	
Wk L	travail de la force détectée à la déformation maximale	Travail pour atteindre la force à la fin de la déformation

$$\ln(1 - f) = \ln\left(\frac{TP_t - TP_\infty}{TP_o - TP_\infty}\right) = -k \times t \quad (12)$$

La propriété de texture (TP_t) est définie comme une fonction du temps de cuisson à une température donnée avec k , la constante de dégradation de la texture.

$$TP_t = TP_\infty - (TP_o - TP_\infty) \times \exp(-k \times t) \quad (13)$$

La dépendance à la température de la constante de dégradation pourrait être exprimée par l'équation d'Arrhenius.

$$\ln k = \ln A_o - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

La constante de dégradation de la texture k et la propriété de texture finale (TP_∞) ont été estimées par l'analyse de régression non linéaire par l'équation (12) (R, 2011). L'énergie d'activation (E_a), a été estimée par une analyse de régression linéaire (14) (R, 2011).

I 2 Transfert de matière par diffusion

I 2.1 Transfert de matière par lessivage dans l'eau distillée

Dans cette étape, les variétés de pomme de table et de pomme à cidre ont été utilisées.

I 2.1.1 Matrices végétales déstructurées de pomme de table

Les morceaux de parenchymes frais et déstructurés issus des lots de pommes, sont immergés dans une importante quantité d'eau distillée à 22°C sous agitation magnétique. Le ratio Solide-Liquide est de 1 :30 afin d'éviter tout effet de saturation du milieu de diffusion. Deux formes géométriques ont été choisies pour les échantillons :

- des tranches en formes de plaque de 2 cm d'épaisseur
- des frites de 1 x 1 cm et de 0,7 x 0,7 cm assimilées à des cylindres des diamètres équivalent $(a\pi)^{1/2}$ 5,6410⁻³m et 3,9510⁻³m respectifs.

Une étude de la cinétique consistant à des prélèvements de matrices végétales à 3, 6 , 9 et 15h de temps de lessivage.

A différents temps de lessivage des échantillons ainsi sont prélevés sont surgelés pendant 1 h et conservés à -20°C.

I 2.1.2 Matrices végétales fraîches de pomme à cidre

Les morceaux issus de 6 lots de 10 pommes à cidre de la variété Guillevic, sont immergés dans une importante quantité d'eau distillée sous agitation magnétique. Le ratio Solide-Liquide est de 1 :30. Les températures du milieu de diffusion sont de 4, 10 et 22°C. Une étude de la cinétique consistant à des prélèvements de matrices végétales à 3, 6, 9 et 15h de temps de lessivage.

I 2.1.3 Suivie du gain en eau

Les échantillons à la suite de l'étude de la cinétique des matrices végétales et avant lessivage, sont pesés sur une balance électronique (Sartorius, CP124S, Allemagne).

$$WG(\%) = \frac{(WG(t) - WG_0)}{(WG_0)} \times 100 \quad (15)$$

Avec WG_0 : Quantité initiale en Eau de la matrice végétale avant lessivage

WG (t) : Quantité initiale en Eau de la matrice végétale à un temps de lessivage t.

I 2.2 Transfert de matière par lessivage dans des solutions de mannitol

I 2.2.1 Détermination de la pression de turgescence

Les échantillons découpés sous forme de cylindre (frite de 1 x 1 cm) ont été utilisés. Dans des solutions à différentes concentrations en mannitol (0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 M) préparées dans des tampons à 0,02 M K_2HPO_4 et 0,02 M KH_2PO_4 , les morceaux de frites ont été plongés pendant 30 h (Lin et Pitt, 1985). Un suivi a été effectué sur la masse et les dimensions (diamètre et hauteur) des échantillons ont été déterminées au moyen d'une balance (Sartorius, CP124S, Allemagne) et d'un pied à coulisse électronique ($\pm 10^{-5}$ m) (Absolute Digimatic, Mitutoyo, UK, Ltd). Le potentiel hydrique ψ dans les cellules en immersion a été estimée à partir de la molarité (M) de la solution en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\psi = - M.R.T \quad (16)$$

Avec $R = 0,008314 \text{ .KJ.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ La pression osmotique ψ_{op} des cellules de différentes solutions est déterminée par :

$$\psi_{op} = \psi_{op}^o (V^o / V) \quad (17)$$

V^o est le volume de l'échantillon en état de plasmolyse et V , volume de l'échantillon dans une solution donnée. ψ_{op}^o est égal à ψ_{op} de la solution qui cause une plasmolyse naissante. Cette plasmolyse correspond à la plus basse concentration en mannitol où la pression de turgescence de la cellule est égale à zéro. La pression de turgescence P_c dans une solution donnée est obtenue à partir de :

$$P_c = \psi - \psi_{op} \quad (18)$$

I 2.2.2 Lessivage de parenchymes de pommes dans des solutions à différentes concentrations de mannitol

Une cinétique de diffusion est mise en oeuvre dans cette étape de l'étude. Elle a consisté à immerger des tranches de 2 cm d'épaisseur dans des solutions de mannitol ($C_6H_{14}O_6$) à différentes concentrations (0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 M) pendant 6 h de temps. Le rapport solide liquide est 1 :15. Différents prélèvements d'échantillons sont effectués au cours du lessivage.



Figure 31. Dispositif expérimental pour le lessivage des échantillons

I 2.3 Coefficient de diffusion apparente et énergie d'activation

I 2.3.1 Estimation de coefficient de diffusion apparente

Les polyphénols migrent de l'intérieur vers la surface des morceaux de pommes traitées ou non sous l'action de divers mécanismes qui peuvent se combiner. Cette migration serait attribuée au gradient de concentration. L'évolution de matière soluble (polyphénols) s'exprime en fonction du gradient de polyphénols et d'un coefficient de diffusion apparente qui regroupe les différents phénomènes de transport, dans une loi analogue à la seconde loi de Fick. Dans le cas du cylindre ou de la plaque, lorsque le temps est suffisamment grand, tous les termes de la série sont négligeables devant le premier.

Pour résoudre l'équation (1) les conditions initiales et aux limites sont : $C=0$, $x = \pm l$, $t>0$; $C= C_0$, $-l<x<l$. On obtient :

– Plaque

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = \sum_{n=0}^{n \rightarrow \infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} t\right) \quad (19)$$

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \cong \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2}{4l^2} t\right) \quad (20)$$

où l (m) est la demi épaisseur de la matrice végétale sous forme de plaque.

– Cylindre

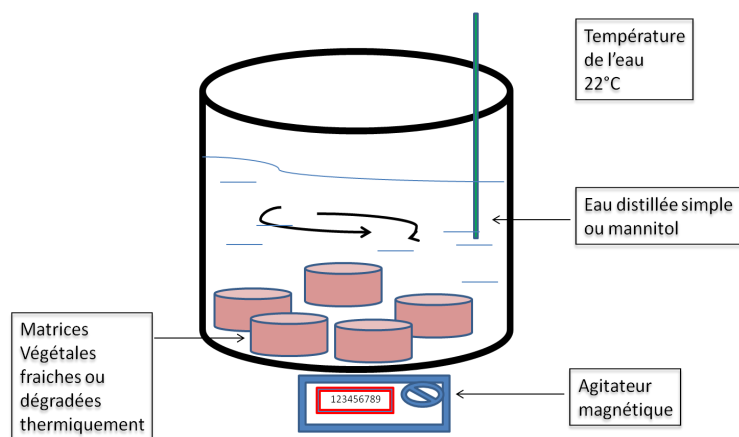


Figure 32. Mise oeuvre du processus de lessivage

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}} = \sum_{n=1}^{n \rightarrow \infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 t) \quad (21)$$

$$\frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}} = \frac{4}{a^2 \alpha_1^2} \exp(-D \alpha_1^2 t) \quad (22)$$

avec a : le rayon et α_n : racine de l'équation de Bessel $\alpha_1=2,4048$ ($n=1$).

C = Concentration moyenne dans la matrice au temps de l'échantillonnage t ; C_o = Concentration moyenne initiale dans la matrice végétale; C_{∞} = Concentration moyenne dans la matrice à l'équilibre.

La méthode de détermination consiste à appliquer un traitement mathématique aux profils de façon à évaluer la relation entre la diffusivité apparente d'une substance diffusante et la diminution de la concentration au cours du temps de lessivage. Le modèle logarithmique ($a+b \times \exp(-K \times t)$) est appliqué.

A partir de l'équation (Plaque infinie)

$$K = \frac{D \pi^2}{4l^2} \quad (23)$$

et (Cylindre infini)

$$K = Ln \frac{4}{a^2 \alpha_1^2} - D \alpha_1^2 \quad (24)$$

I 2.3.2 Energie d'activation

La dépendance de la diffusivité apparente à la température est exprimée par l'**équation d'Arrhénius** :

$$D_e = D_o \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (25)$$

où D_o est le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius ($m^2.s^{-1}$), E_a l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$), qui est l'équivalent d'une barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la diffusion. R est la constante des gaz parfaits ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$) et T est la température (K).

Chapitre **II**

Analyses chimiques du matériel biologique

I Analyse biochimique

I 1 Lyophilisation des morceaux de pomme

Cette étape précède toutes les différentes analyses biochimiques. Elle se fait dans le lyophilisateur pilote *USIFROID SMH 15*. A partir de l'étape de congélation, faite à pression atmosphérique, la pression est abaissée en dessous du point triple, puis le passage à l'état de vapeur est favorisé par une élévation de la température. La vapeur d'eau est éliminée grâce à un piège à froid à -55°C . Enfin, une étape de désorption est effectuée afin d'éliminer l'eau résiduelle non cristallisée, à une pression la plus basse possible et une température la plus haute possible, selon la thermosensibilité du produit. Les teneurs en matières sèches des lots d'échantillons constitués sont déterminées à partir de la mesure des masses avant et après lyophilisation. Par la suite, les pommes lyophilisées sont réduites en poudre à l'aide d'un broyeur domestique (blender), puis conservées à -20°C .

I 2 Analyses des composants de la paroi cellulaire

I 2.1 Préparation du matériel insoluble à l'alcool (MIA)

La préparation du MIA est réalisée sur les poudres lyophilisées de pommes fraîches ou traitées. Pour chaque type de produit, il existe quatre lots constitués chacun de six temps de diffusion. Une extraction du MIA est réalisée pour chacun des lots, soit au final un

total de 24 extractions. La teneur en MIA est déterminée selon la méthode décrite par Renard (2005), 24 h avant son extraction, une masse de poudre lyophilisée ($10 \pm 0,5$ g) mise sous agitation douce dans 100 ml d'éthanol à 70%. Le mélange est mis dans une colonne séparative de 75 mL (Sep-pack, Interchim) équipée d'un fritté de 20 μ m à température ambiante.

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 échange de solvant d'éthanol à 70 - 90 - 95% (v/v) puis d'acétone à 50 et 100% (v/v) puis une nuit à 40°C.

Les rendements d'extraction du MIA (équation (26)) sont pris en compte après estimation de la teneur en eau résiduelle du MIA.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Masse MIA}}{\text{Masse sèche}} \times 100 \quad (26)$$

I 2.2 Analyse des composants du MIA

I 2.2.1 Hydrolyse acide du MIA

Avant d'effectuer des dosages des oses neutres et acides, les résidus MIA subissent une pré-hydrolyse dans de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , 1 M, 3 h, 100°C).

I 2.2.2 Dosage des oses neutres par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les oses neutres individuels sont dosés par CPG après hydrolyse et dérivatisation en acétates d'alditols selon la méthode décrite par Englyst et Cummings (1984). Après hydrolyse réalisée pour ce cas précis avec un standard interne, l'inositol (Fluka), les oses libérés sont réduits en alditols sous l'action du borohydrure de sodium (NaBH_4) puis acétylés par de l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur, le N-méthylimidazole (Sigma). Les acétates d'alditols formés sont analysés par CPG sur une colonne capillaire TRB 225 (30 m \times 0,32 mm \times 0,25 mm, AIT, France). L'injecteur et le détecteur (à ionisation de flamme) sont réglés à 250°C et le four à 200°C. Le gaz vecteur est de l'azote (100 kPa). La quantification se fait par rapport au standard interne inositol. Les facteurs de réponse des oses neutres individuels par rapport à l'inositol sont calculés à partir d'une solution standard d'oses neutres, composée de rhamnose, mannose, galactose, fucose, arabinose,

xylose et glucose (Sigma). Les résultats sont exprimés en anhydro-oses. Cette analyse est réalisée deux fois pour les résidus MIA.

I 2.2.3 Dosage de l'acide galacturonique par colorimétrie

Les acides uroniques sont dosés par le MHDP sur un auto-analyseur d'après la méthode décrite par Thibault (1980). Les résidus MIA sont préalablement hydrolysés puis neutralisés (HCl, 0,05 N) avant d'être analysés. Par chauffage en milieu acide sulfurique concentré, les molécules de pectines sont dépolymérisées et les acides uroniques obtenus transformés en dérivés furfuriques (acides 5-formylfuroïques). Ces dérivés se condensent avec le chromogène MHDP pour former des complexes colorés détectés à 520 nm. Les résultats sont exprimés par rapport à un standard d'acide galacturoniques (Sigma), sous forme anhydro. L'acide galacturonique étant l'acide uronique majoritaire dans la pomme, les acides uroniques totaux sont quantifiés en acides galacturoniques. Cette analyse est réalisée deux fois.

I 2.2.4 Détermination du degré de méthylation

La teneur en méthanol est mesurée sur les résidu MIA solubilisés après saponification (KOH, 0,02 M, 2h, 25°C) et selon la méthode de Klavons et Bennett (1986). Le méthanol libéré est oxydé par l'alcool oxydase de *Pichia pastoris* (EC 1.1.3.13, Sigma) en formaldéhyde. Ce composé réagit avec la 2,4- pentanedione pour donner un composé jaune détecté à 412 nm. La quantification se fait par rapport à une calibration avec un standard méthanol (Sigma). Le degré de méthylation (DM) en %, est calculé comme le rapport molaire entre le méthanol et l'acide galacturonique. Cette analyse est réalisée deux fois sur le résidu MIA.

I 3 Quantification des composés phénoliques par la méthode CLHP

I 3.1 Conditions d'analyses

Les analyses des flavan-3-ols, des acides hydroxycinnamiques, des dihydrochalcones ont été effectuées sur une chaîne de CLHP (SPD-M20A Shimadzu inc., Kyoto, Japan) constituée par les éléments suivant : un système d'injection automatique (modèle SIL-20

ACHT), équipé d'un module de refroidissement fixé à 4°C, permettant de maintenir une bonne conservation des extraits thiolysés, deux pompes multi-solvants à débit constant un détecteur à barrette de diodes de balayage de 240 à 500 nm (modèle SPD-M20A IVDD) et une station d'acquisition et de retraitement des chromatogrammes (Logiciel Labsolution). La colonne Purospher RP18 endcapped (250 x 4 mm, 5 µm, Merck, Darmstadt, Allemagne) est équipée d'une précolonne de mêmes caractéristiques (4 x 4 mm, 5 µm) et est thermostatée à 30 °C. La phase mobile utilisée est un mélange d'une solution d'acide acétique à 2,5% (v/v) et d'une solution d'acétonitrile, toutes deux filtrées sur membrane de cellulose de 45 µm ; le gradient de solvant appliqué est présenté dans le tableau 13.

Tableau 12. Profil de gradient de solvant utilisé en HPLC

Temps (mn)	Acide 2,5%	acétique	Acétonitrile	Forme du gradient
0	97		3	Linéaire
5	91		9	Linéaire
15	84		16	Linéaire
45	50		50	Linéaire
48	10		90	Linéaire
52	10		90	Linéaire
55	97		3	Linéaire
60	97		3	Linéaire

Tableau 13. Caractéristiques de composés phénoliques étudiés

Composé	Masse molaire (g/mol)	max (nm)	Temps de rétention (nm)	Intégration (nm)	Coefficient (mole/unité DO)
Catéchine	290,28	279,3	10,9	280	$5,24.10^{-12}$
Epicatéchine	290,28	279,3	14,8	280	$5,16.10^{-12}$
Epicat. benzylthioether	412,28	279,3	36,2	280	$5,16.10^{-12}$
Acide caffeoylquinique	354,31	325,5	11,7	325	$9,22.10^{-12}$
Acide paracoumaroylquinique	338,30	311,3	15,8	325	$1,25.10^{-12}$
Methyl-ester d'acide caffeoylquinique	368,31	325,25	20,0	325	$9,22.10^{-12}$
Methyl-ester d'acide paracoumaroylquinique	352,30	311,3	21,1	325	$1,25.10^{-12}$
Xyloglucoside de phlorétine	568,53	282,8	24,1	280	$8,85.10^{-12}$
Phloridzine	436,40	282,28	26,4	280	$1,06.10^{-12}$

I 3.2 Méthodes d'analyses

I 3.2.1 Thiolyse

I 3.2.1.1 Principe La thiolyse est une réaction qui s'applique de manière spécifique aux procyanidines (Figure 33). Les liaisons interflavanes des procyanidines sont rompues en milieu acide entraînant la formation de 4-flavanyl-carbocations à partir des unités d'extension (unités intermédiaires et unités supérieures) tandis que les unités inférieures (ou terminales) des polymères sont libérées sous leurs formes flavan-3-ols. Les 4-flavanyl-carbocations sont des intermédiaires instables qui sont piégés par un réactif nucléophile, le toluène- α -thiol, pour former des dérivés 4-benzyl-thioéther de flavan-3-ols. La réaction de thiolyse s'effectue sur des substrats lyophilisés et en milieu anhydre ; en effet, la présence d'eau dans le milieu réactionnel conduit à des réactions parasites et à la formation de phlobaphènes. Le dosage des produits de thiolyse est ensuite réalisé par analyse du milieu réactionnel en CLHP en phase inverse.

I 3.2.1.2 Mode opératoire A 100 mg ($\pm 0,0001$ g) de poudre de pomme lyophilisée, sont ajoutés 800 μ l de toluène - thiol (5% (v/v) de benzylmercaptan dans du méthanol anhydre) et 400 μ l de méthanol acidifié (1,3% (v/v) d'HCl dans du méthanol anhydre). L'ensemble est agité au vortex et mis à incuber au bain-marie 30 mn à 40 °C, en les agitant au vortex chaque 10 mn. La réaction de thiolyse est stoppée par un choc thermique dans de la glace pilée. Le surnageant est prélevé et filtré sur membrane PTFE (polytétrafluoroéthylène ; 0,45 μ m, Whatman). La figure 33 présente la réaction de thiolyse et le chromatogramme correspondant. Les échantillons sont conservés à 4 °C jusqu'à l'analyse CHLP et sont stables durant 12 h. L'influence du sucre sur la thiolyse a été étudiée par Devic (2010). La principale conclusion est que de 0,02 à 0,59 kg de saccharose par kg de pomme, la thiolyse peut être appliquée pour l'analyse et la quantification des polyphénols sans qu'il soit nécessaire de modifier le protocole expérimental ou d'appliquer un terme correctif.

I 3.2.2 Extraction méthanolique

Mode opératoire. A 100 mg ($\pm 0,0001$ g) de poudre de pomme lyophilisée, sont ajoutés 1250 μ L de méthanol acidifié (1% (v/v) d'acide acétique dans du méthanol anhydre). Le mélange réactionnel est agité au vortex et placé dans une cuve à ultrasons

pendant 15 mn (Modèle 2200, Branson Ultrasonic Corp.), avant d'être filtré sur membrane PTFE (0,45 μm , Wathman). Avant l'analyse CHLP, l'échantillon ne doit pas être stocké au froid pour éviter des précipitations.

I 3.2.3 Caractérisation et quantification des polyphénols

Les composés phénoliques sont identifiés en fonction des temps de rétention et de leur spectre d'absorption UV-visible (Annexe E.2) par rapport aux composés étalons correspondants. Les acides hydroxycinnamiques, l'acide caféoylquinique et l'acide paracoumaroylquinique sont détectés et quantifiés à 320 nm. En ce qui concerne les flavan-3-ols, la (+)-catéchine, la (-)-épicatéchine, les procyanidines et l'épicatéchine-benzylthioether sont détectés à 280 nm, tout comme les dihydrochalcones, la phloridzine et le xyloglucoside de phlorétine, qui sont quantifiés en équivalent phloridzine. Les droites d'étalonnage étaient disponibles pour chacun des standards et les facteurs de réponse associés à chaque composé ont été appliqués à l'aire du pic chromatographique correspondant, en vérifiant le temps de rétention ainsi que le spectre UV-visible. Le coefficient de variation (calculé sur 3 répétitions) est de 5% sur l'analyse des catéchines monomères, 7% sur celle des acides hydroxycinnamiques et des procyanidines, 10% sur celle des dihydrochalcones et 3% sur la détermination du degré de polymérisation ((27)). Ainsi pour chaque échantillon, deux chromatogrammes sont obtenus un après l'extrait méthanolique « brut » (B) et un après la thiolysé (T).

$$DP_n = \frac{([CAT(B)] - [CAT(T)]) + ([EPI(B)] - [EPI(T)]) + [EPI - SR(T)]}{([CAT(B)] - [CAT(T)]) + ([EPI(B)] - [EPI(T)])} \quad (27)$$

[CAT(B)] : Concentration en (+)-catéchine totale; [CAT(T)] : Concentration en (+)-catéchine monomère; [EPI -SR (T)] : Concentration en (-)-épicatéchine intermédiaire; [EPI(B)] : Concentration en (-)-épicatéchine totale; [EPI(T)] : Concentration en (-)-épicatéchine monomère.

I 4 Dosage des sucres totaux de la pomme sur microplaque

I 4.1 Principe du dosage

Les concentrations en glucose, en fructose et en saccharose sont déterminées indirectement par dosage du NADPH par spectrofluorométrie. La concentration en glucose dans

les échantillons est calculée à partir de la concentration de NADPH formé au cours des réactions enzymatiques de conversion du glucose en D-Gluconate-6-phosphate. Le glucose est phosphorylé en glucose-6-phosphate. Cette réaction est catalysée par l'héxokinase ATP-dépendante. Le glucose-6-phosphate va être oxydé en gluconate-6-phosphate par la glucose-6-phosphate déshydrogénase. Cette réaction d'oxydation nécessite dans un même temps la réduction du NADP⁺ en NADPH. La concentration en fructose est déterminée par la soustraction de la concentration en glucose à la concentration en glucose/fructose. La concentration en glucose/fructose est déterminée à partir de la concentration en NADPH formé au cours des réactions enzymatiques de conversion du glucose-6-phosphate en gluconate-6-phosphate. Le fructose est phosphorylé par l'hexokinase ATP-dépendante en fructose-6-phosphate. Le fructose-6-phosphate est par la suite isomérisé en glucose-6-phosphate par la glucose-6-phosphate isomérase. Le glucose-6-phosphate est ensuite oxydé en gluconate-6-phosphate. Cette réaction est catalysée par la glucose-6-phosphate déshydrogénase. Le NADP⁺ est dans un même temps réduit en NADPH par cette même enzyme. Le saccharose est hydrolysé en glucose et fructose, le glucose et le fructose sont convertis en gluconate-6-phosphate selon les réactions enzymatiques présentées précédemment. La concentration en saccharose est déterminée à partir de la concentration de NADPH produits au cours de l'oxydation du glucose-6-phosphate en gluconate-6-phosphate. Les mesures sont effectuées à 340 nm, maximum d'absorption du NADPH.

I 4.2 Méthode d'analyse

Le dosage du sucre se fait par microplaque sur un spectrofluorimètre (SAFLAS, FLX-Xenius, Monaco) équipé d'un dispositif de cryostat à circulation JULABO, permettant de thermostatier la plaque.

I 4.2.1 Préparation des gammes d'étalon

Solution mère de glucose à 2 g/l

Cette solution constituée à partir de 200,0 ($\pm 0,1$) mg de glucose dans 100 ml est répartie selon le gradient de concentration suivant : 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0 (g/l).

Solution mère de glucose-fructose à 2 g/l

Cette solution constituée à partir de 190,0 ($\pm 0,1$) mg de D+ saccharose dans une fiole de 100 ml auquel est ajouté 50 ml d'eau ultra pure et 1 ml de HCl. Après étuvage à 100°C pendant 1 h, la solution est refroidie par ajustement d'eau à 100 ml. Le gradient de concentration constitué est le suivant : 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0 (g/l).

I 4.3 Extraction des sucres totaux

5 ($\pm 0,2$) g de poudre lyophilisé des différents échantillons est ajouté 20 ml d'eau milliQ dans des tubes de types Eppendorf . Après homogénéisation à l'aide d'un polytron en une minute (1 mn) et la centrifugation (modèle 1K15 ; Bioblock Scientific, Illkirch, France) à 9000 trs/mn pendant 10 mn à 4°C, le surnageant est récupéré sur une toile de nylon (étamine). L'extrait est alors dilué avec de l'eau milliQ de manière à se trouver une concentration comprise dans la gamme de sucre ou d'acide à doser (Tableau 14).

Tableau 14. exemple de dilution

	Glucose	Fructose	Saccharose
Tomate	1/5	1/5	1/5
Abricot	1/5	1/5	1/5
Haricot	Pas de dilution	1/5	1/5
Epinard	Pas de dilution	Pas de dilution	Pas de dilution

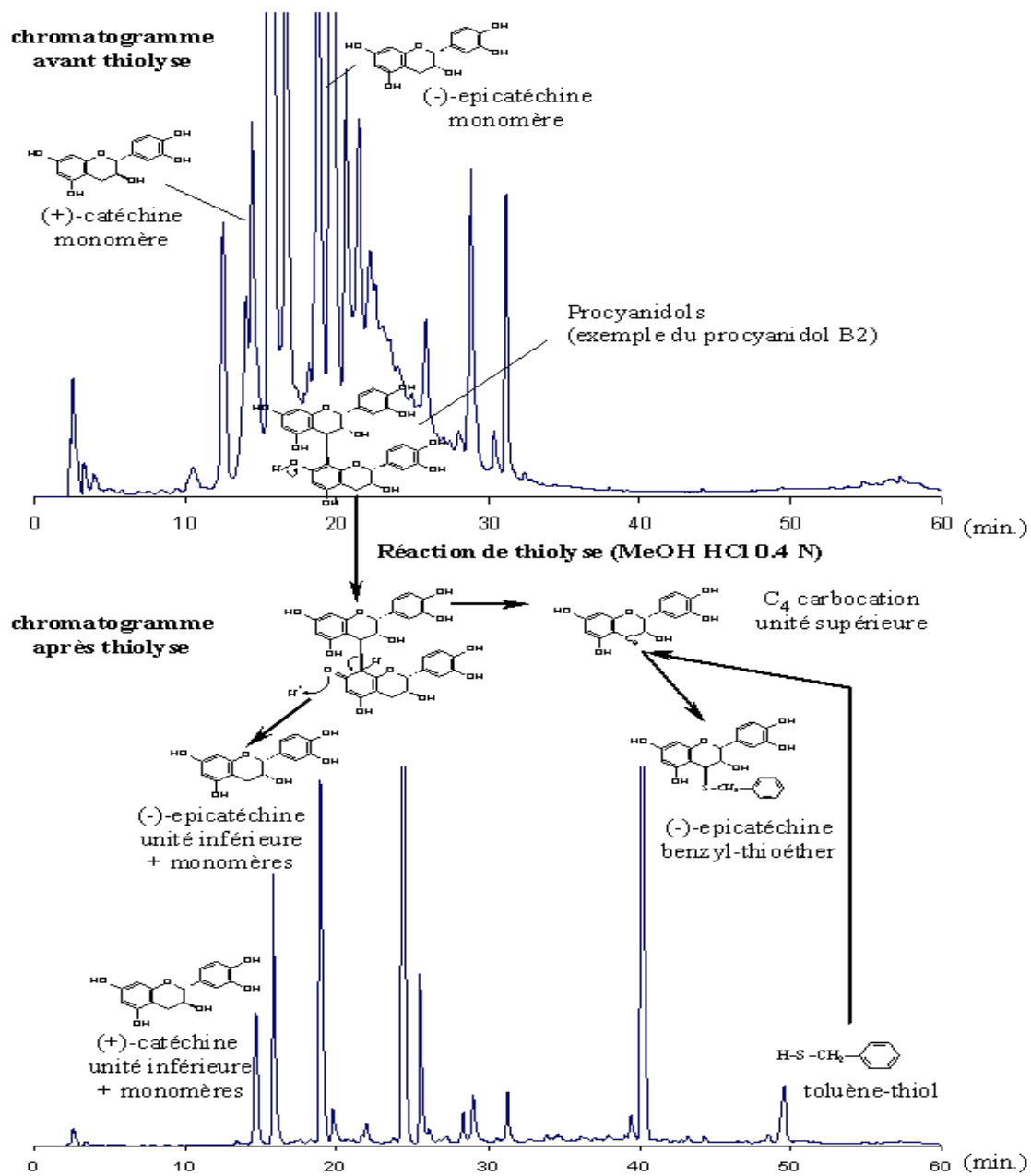


Figure 33. Réaction de thiolys e

II Analyse en microscopie optique du devenir des procyanidines

Une étude au microscope optique est réalisée pour suivre les procyanidines dans les cellules de tissus végétaux frais et déstructurés avant et après lessivage. Le comportement de ces polyphénols majoritaires est relevé. Nous avons appliqué la technique décrite par Brillouet et Escoute (2012) permettant de préserver l'intégrité des procyanidines à la suite des traitements histochimiques appliqués. La technique appelée HAEM, est basée sur la stabilisation des procyanidines par complexation avec l'hémoglobine (bovin).

Des fragments de 1x2 mm ont été prélevés sur l'épiderme et du parenchyme des pommes. Les tranches de Granny Smith, Golden Delicious traitées et fraîches (+ NaF) sont étudiées. Elle se déroule en deux étapes :

- **Fixation des échantillons.** Les échantillons sont plongés dans un tampon phosphate saline (PBS) à 0,01 M contenant 2 % glutaraldehyde, 1 % acroléine pendant 20 h à 20°C sous douce agitation. Les échantillons sont rincés deux fois au PBS pendant 10 mn avant d'être placés dans du PBS contenant 0,1 M de glycine (2 x 15 mn). Puis les deux autres rinçages au PBS sont effectués. Les échantillons sont alors placés pendant 2 h dans du PBS contenant 7 % d'hémoglobine bovine à 20°C (non solubilisation à l'étape de la déshydratation). Enfin, trois rinçages à l'eau milliQ sont effectués.
- **Déshydratation des échantillons.** Les échantillons après fixation, sont placés à 20°C dans une série de solutions d'éthanol à raison de 70 %, 45 mn ; 90 %, 1 h ; 95 %, 1 h ; 100 %, 1 h. Une autre série de gradient de butanol s'en suit : 50 %, 16 h ; 100 %, 6 h et 100 % en 24 h.

Les échantillons sont placés pendant quatre jours dans 100 % 2-hydroxyl methacrylate (HEMA=Technovit 7100 ; HeraeusKulzer GmbH, Bad Wehrheim, Germany). Un ajout de technovit hardener (durcisseur) est effectué en 2 h . Les échantillons sont mis à l'étuve à 37°C toute la nuit (Odoux et al., 2003). De fines tranches de 3 - 4 μ m d'épaisseur sont obtenues au microtome (Leica) et montées sur une lame. Une coloration au bleu de toluidine² O à 0,025% est suivie d'un rinçage abondant à l'eau. Recouverte d'une

2. colorant histologique qui colore la paroi cellulaire et le tonoplaste en bleu-foncé ou rose- verdâtre et les procyanidines sous forme globulinaire en bleu-gris.

résine (Isomount), la lamelle est placée (Figure 34). Les observations sont effectuées sur un microscope photonique (Leica, DMR 2000) équipée d'une caméra numérique pour l'acquisition d'images.

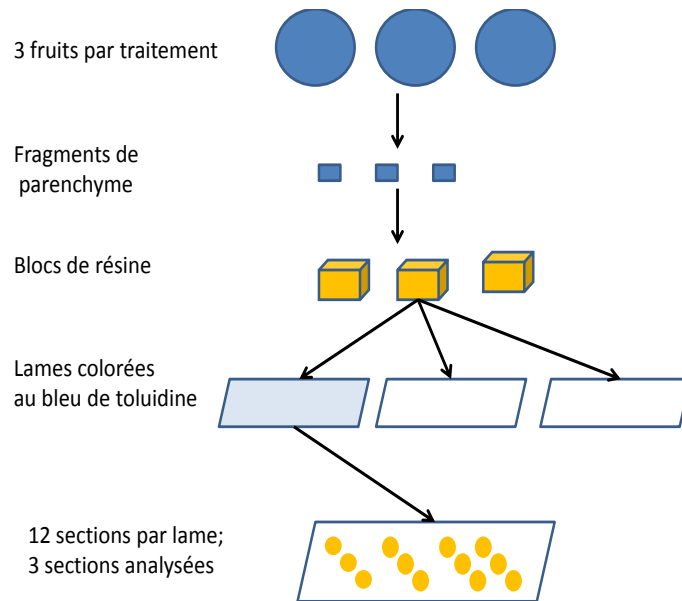


Figure 34. Préparation des échantillons pour l'observation au microscope optique (Cadot et al., 2011)

Troisième partie

Résultats et Discussion

Cette partie du manuscrit présente les résultats de l'ensemble des analyses effectuées. Les principaux points de ce travail de recherche sont traités en détails. Les résultats sont regroupés sous différents chapitres.

Le premier chapitre présente la texture de la chair de certaines variétés de pomme et de poire. Dans un premier temps, les différentes modifications occasionnées à la suite de traitements thermiques sont évalués tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique. Les conséquences de ces traitements sur les composants de la paroi des cellules sont aussi étudiées.

Le second chapitre aborde les impacts de la déstructuration des tissus parenchymateux sur la diffusion de molécules d'intérêt (sucres totaux, polyphénols).

Le troisième chapitre traite de la migration des composés phénoliques et des sucres totaux dans des conditions osmotiques variables

Le quatrième chapitre traite de l'évolution des composants de la paroi cellulaire à la suite du processus de lessivage. Une attention particulière est portée aux sucres acides et au méthanol.

Le cinquième et dernier chapitre apporte des images microscopiques de la diffusion des procyanidines au cours du processus de lessivage : leurs localisations et les effets de la déstructuration des matrices végétales sont visualisés.

Dégradation de la texture de fruits charnus par traitements thermiques

Ce chapitre traite de l'effet des différents traitements thermiques sur des parenchymes de fruits charnus. Il s'agit d'étudier les impacts de ces traitements sur les propriétés mécaniques d'échantillons de pomme et de poire. Les influences intervariétales et intravariétales sont aussi évaluées. Dans l'hypothèse où ces différences variétales aient une conséquence sur le comportement et le mode de dégradation de la texture des fruits étudiés, un modèle de régression non linéaire serait alors testé. Par ailleurs, une attention particulière est portée aux constituants de la paroi cellulaire des deux variétés de pomme, le but de ce chapitre est de pouvoir mettre en relation les changements de texture et les modifications des polysaccharides pariétaux.

I Approches mécaniques

Afin d'alléger le manuscrit, les parenchymes de la pomme et de la poire seront désignés par matrices végétales. Le fruit ayant subi une déstructuration thermique sera désigné par fruit traité et le fruit cru par fruit frais. L'approche mécanique de la texture de fruits charnus a pour but d'une part de mettre en évidence les différences de texture au sein de deux variétés de pommes et d'autre part de les comparer avec une variété de poire, dont la particularité est de présenter un parenchyme isodiamétrique comportant des cellules

”pierreuses” (Ben-Arie et Kislev, 1979). Les effets de différents traitements thermiques seront de ce fait étudiés aussi bien à l’échelle macroscopique qu’à l’échelle biochimique.

I 1 Propriétés mécaniques de fruits frais

Les caractéristiques de la texture des matrices végétales des fruits charnus étudiés se présentent sous forme de courbes force-déformation à l’issue des tests de pénétrométrie (Figure 35). Ces profils de courbes à l’état frais décrivent les propriétés mécaniques du parenchyme des fruits. Quelques soient les variétés de pomme ou de poire, l’ensemble des courbes force-déformation comportent une phase de compression linéaire du point de contact (A) jusqu’au point de rupture (F). Dans la chair des fruits débute une autre phase comportant un plateau plus ou moins ascendant jusqu’au point (B). Le plateau (FB) est constitué de multiples brisures (fluctuations). Ce qui signifie que le mode de séparation des cellules est dominé par la rupture des parois des cellules. La phase de compression linéaire (AF) au début du test provoque une déformation (D) de la zone superficielle du fruit jusqu’à sa rupture.

Les paramètres de texture (Tableau 11) décrivent, de ce fait, différents événements lors du test de pénétrométrie : la force maximale (MaxL) détectée par la sonde ; le travail de cette force sur la distance parcourue (Wk MaxL) ; la déformation subit par l’échantillon correspond à ”% strain”. La force à la limite (LL) correspond à la force détectée à la fin de la déformation, le travail de cette force correspondant à la distance maximale parcourue (Wk LL). Selon que les matrices végétales soient fraîches ou traitées, ces paramètres évoluent différemment. Le tableau 15 montre la pertinence de chacun des paramètres de pénétrométrie dans la comparaison de la texture des variétés fraîches de pomme et de poire.

I 2 Propriétés mécaniques de fruits traités

Après traitements thermiques, les tests de pénétrométrie donnent d’autres types de courbes force-déformation caractéristiques (Figure 35) comme une pente (AF) de la courbe lors de la pénétration de la sonde dans la chair moins forte. Ce qui correspond à l’augmentation de l’élasticité de la chair. A cela s’ajoute un plateau (FB) devenu plus ou

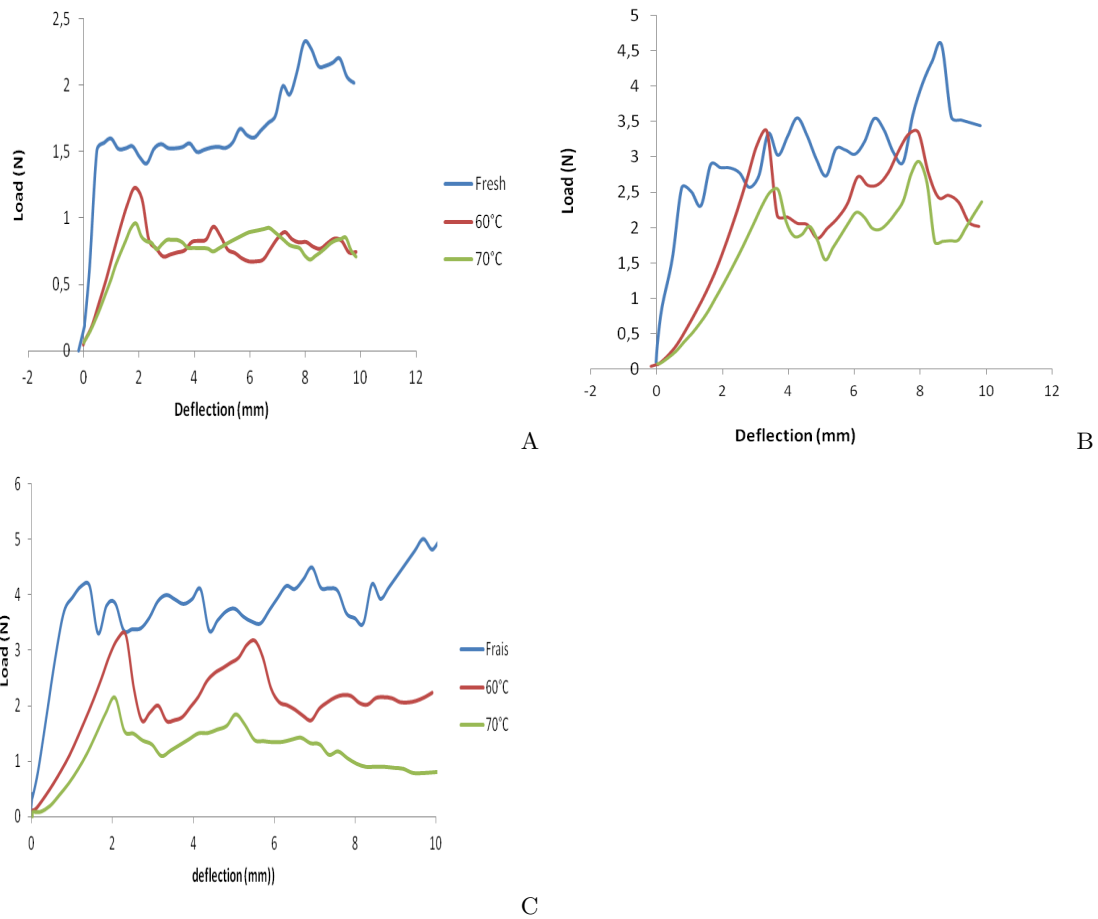


Figure 35. Profils de courbes force-déformation issues du test de pénétrométrie de variétés de pomme et poire fraîches (A,B) et traitées (C) :A) Golden Delicious ; B) Granny Smith ; C) Guyot

*CHAPITRE I. DÉGRADATION DE LA TEXTURE DE FRUITS CHARNUS PAR
TRAITEMENTS THERMIQUES*

Tableau 15. Valeurs moyennes et écart-types de paramètres de texture issus du test de pénétration sur des fruits frais ($n=3$). Les lettres différentes sur une même ligne signifient que le test de Duncan montre une différence significative entre les variétés de fruits frais au seuil de 5% .

Variété de fruit charnus	Poire	Granny Smith	Golden Delicious
MaxL (N)	4,99±0, 33a	3,56±0, 33b	2,72±0, 36c
% Strain MaxL	49,62±5, 74a	47,94±2, 75a	36,35±19, 15b
Wk MaxL (10^{-3} j)	3,45±0, 41a	2,061±0, 15b	1,48±0, 82c
LL (N)	4,88±0, 26a	3,46±0, 34b	2,58±0, 38c
Wk L (10^{-3} j)	3,65±0, 38a	2,05±0, 15b	1,92±0, 27b

Tableau 16. Valeurs moyennes des paramètres de texture issus du test de pénétration sur des fruits traités (70°C/30 mn) ($n=3$). Les lettres différentes signifient que le test de Duncan montre une différence significative entre les variétés de fruits frais au seuil de 5% .

Variété	Guyot	Granny Smith	Golden Delicious
MaxL (N)	1,42±0, 54a	3,53±0, 19b	0,82±0, 06a
% Strain MaxL	11,77±2, 82a	19,18±1, 51b	12,56±0, 85a
Wk MaxL (10^{-3} j)	1,49±0, 69a	5,35±0, 69b	0,94±0, 07a
LL (N)	0,69±0, 19a	2,17±0, 44b	0,41±0, 10a
Wk L (10^{-3} j)	6,99±0, 19b	18,24±0, 16c	4,14±0, 44a

moins concave. Ce qui signifie que le mode de séparation des cellules est dominé par le décollement des cellules. Des courbes similaires ont été obtenues sur des tissus de pomme traitée par Bourles (2010).

Le tableau 16 présente les valeurs des paramètres de texture de la chair des variétés de fruits traités. Ces valeurs dans les fruits traités baissent par rapport à celles des fruits frais (Tableau 15). La moyenne de la force maximale ainsi détectée est moins importante, correspondant à une baisse de fermeté des chairs de de pomme ou de poire. Ces baisses indiquent ainsi des modifications dans la structure des tissus des fruits traités.

I 3 Paramètres de mesures de la texture

L'étude des paramètres de texture des matrices végétales a conduit à la réalisation du test de corrélation de Pearson ; cela afin d'estimer le degré de corrélation de ces paramètres entre eux. Les tableaux 17 et 18 montrent les valeurs de coefficients de corrélation. Que la texture des matrices végétales soit dégradée ou non, de fortes corrélations ont été obtenues entre les paramètres de textures. Deux groupes de paramètres se distinguent : celles dont

les coefficients de corrélation sont comprises entre 70 et 80%, et celles qui sont supérieures à 90%. Les modifications de texture pourraient alors être évaluées par chacun de ces paramètres.

Tableau 17. Coefficients de corrélation de Pearson calculés entre les paramètres de texture des matrices végétales ($n=6$).

Paramètres de Texture	MaxL (N)	Deflection MaxL(mm)	% Strain MaxL	Wk MaxL(j)	LL (N)	Wk LL (j)
MaxL	1	0,802	0,776	0,948	0,972	0,958
Deflection MaxL	0,802	1	0,986	0,86	0,84	0,782
% Strain MaxL	0,776	0,986	1	0,806	0,796	0,728
Wk MaxL(j)	0,948	0,86	0,806	1	0,972	0,98
LL (N)	0,972	0,84	0,796	0,972	1	0,963
Wk LL (j)	0,958	0,782	0,728	0,98	0,963	1

Tableau 18. Coefficients de corrélation de Pearson calculés entre les paramètres de texture de matrices végétales traitées (70°C/30 mn) ($n=6$).

Paramètres de Texture	MaxL (N)	Deflection MaxL(mm)	% Strain MaxL	Wk MaxL(j)	LL (N)	Wk LL (j)
MaxL	1	-	0,89	0,98	0,92	0,98
Deflection MaxL	-	1	-	-	-	-
% Strain MaxL	0,89	-	1	0,94	0,85	0,88
Wk MaxL(j)	0,98	-	0,94	1	0,94	0,98
LL (N)	0,92	-	0,85	0,94	1	0,98
Wk LL (j)	0,97	-	0,88	0,98	0,98	1

I 4 Analyse de la dégradation de la texture

I 4.1 Étude préliminaire : vérification de l'homogénéité de texture dans la pomme

Cette étape préliminaire a consisté, à vérifier l'uniformité de fermeté de différents quartiers d'une même variété de pomme avant et après traitement thermique. Pour deux variétés de pomme, à partir de trois fruits pelés et découpés, ont été sélectionnés au hasard trois quartiers identifiés par pomme. Les quartiers frais ou déstructurés en 10 mn aux températures 70, 80, 90 et 100°C ont subi des tests de pénétration à raison de

*CHAPITRE I. DÉGRADATION DE LA TEXTURE DE FRUITS CHARNUS PAR
TRAITEMENTS THERMIQUES*

trois répétitions par quartier. Un test d'analyse de variance multifactorielle a été alors réalisé (Tableau 19). La différence entre les quartiers pour une même variété de pomme dans chacun des états de déstructuration n'est pas significative ($p > 0,05$). En revanche, il ressort de cette étude que l'effet du traitement et l'effet intervariétal sont significatifs ($p < 0,05$).

Tableau 19. Test sur l'homogénéité de la fermeté de deux variétés de pomme entière ($n=3$). Analyse de variance à 3 facteurs sur six pommes .

	Df	Somme des carrés	Moyenne carrés	des F value	Pr(<F)
Fruits	5	84,17	16,83	19,69	8,74E-16
Quartiers	2	4	2	2,34	0,09924
Trait.	3	367,94	122,65	143,42	2,20E-16
Fruits :Trait.	15	21,2	1,41	1,65	0,06358
Residuals	190	162,48	0,86		

I 4.2 Impact de la cuisson à l'eau

La figure 36 présente l'évolution de la texture des variétés de pomme et de poire à la suite de traitements thermiques. Les valeurs moyennes de la fermeté de la chair subissent une baisse significative au seuil de 5% à chacune des températures de traitements. Pour les pommes, la variété Granny Smith subit des réductions de fermeté de 12, 14, 47, 84 et 91% tandis que celles de la Golden Delicious sont de 41, 53, 69 et 90%. La variété de poire Guyot quant à elle, a subit des réductions de fermeté qui sont de 17, 62, 50, 94 et 75%. A l'état frais, la fermeté des matrices végétales de la variété Granny Smith est supérieure à celles de Golden Delicious. Ce résultat est le même que celui obtenu par Varela et al. (2007). La poire Guyot apparaît par contre plus ferme que la pomme Granny Smith. Les différences de fermeté diminuent avec l'augmentation de la température de cuisson. Cela a aussi été observé par Bourles et al. (2009) sur des pommes traités à 95°C pendant 25 mn. Alors que la dégradation de la Golden Delicious débute à 60°C, celle de la Granny Smith ne commence qu'à 80°C. La dégradation des matrices de la poire ne débute qu'à 90°C. Ce résultat montre encore l'effet variétal à la suite une cuisson.

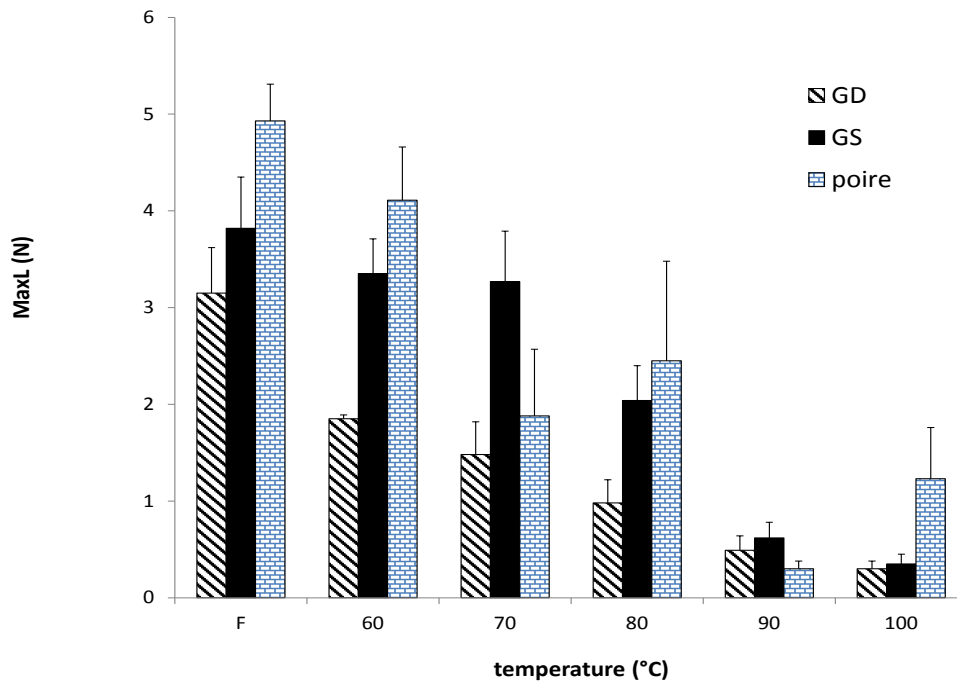


Figure 36. Dégradation de la texture de fruits après 10 mn de cuisson à différentes températures : pomme Golden Delicious (GD) et Granny Smith (GS) et poire Guyot (moyenne \pm écart type, n=5).

I 4.3 Cinétique de dégradation thermique de la texture

Cette étape dans l'étude de la dégradation de la texture de ces fruits charnus a principalement concerné le parenchyme. L'association des paramètres de fermeté, de température et de temps de cuisson a permis de suivre les changements physiques de texture des variétés de pomme et de poire. Dans le tableau (Annexe A), à chacune des températures, de façon générale la baisse des fermetés est significative pour chaque temps de cuisson ($p < 0,05$). Les valeurs moyennes de fermeté décrivent des courbes aux allures "exponentielles décroissantes" qui diminuent au cours de la cuisson.

Concernant les matrices végétales de la variété Golden Delicious, à 60°C, une forte baisse de fermeté en 10 mn de temps de cuisson, correspondant à une perte de 41% de la force de contrainte est détectée. Au delà de cette durée, la fermeté de la chair du fruit se stabilise ; cet état d'équilibre correspond à la fermeté résiduelle. A 70°C, la baisse brutale de fermeté s'opère également pendant les 10 premières minutes de cuisson ; le fruit est

CHAPITRE I. DÉGRADATION DE LA TEXTURE DE FRUITS CHARNUS PAR TRAITEMENTS THERMIQUES

alors à 53% de sa fermeté initiale et cela correspond à sa fermeté résiduelle aucune baisse significative n'est mesurée pendant le reste du temps de cuisson. A 80°C, la forte baisse de fermeté est de 69% au bout des 10 mn ensuite la fermeté résiduelle reste à 31 % de sa valeur initiale. Aux températures de 90 et 100°C, pendant 10 mn, la fermeté de la variété Golden Delicious perd jusqu' à 84 et 92% de sa valeur initiale.

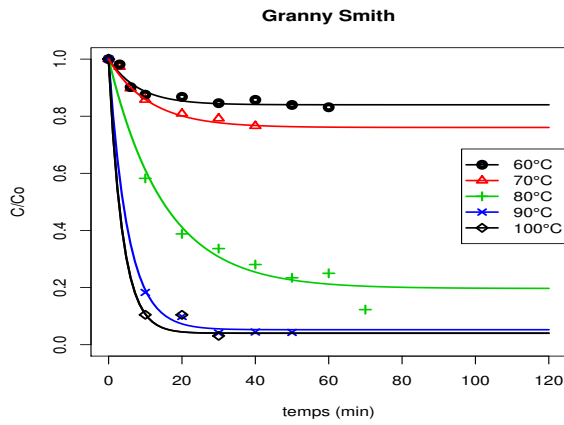
Quant aux matrices végétales de la variété Granny Smith, à 60 et 70°C, elles ne perdent que 14 et 17% de leurs fermetés initiales ; ces dernières se stabilisent le reste du temps de cuisson. A 80°C, la baisse atteint 47% . A 90 et 100°C, la baisse est alors de 84-91% et se stabilise (purée de pomme). La vitesse de dégradation de la texture des matrices végétales semble à ce stade être influencée tant par la variété que par la température de cuisson.

La fermeté de la poire (variété Guyot) ne subit aucune modification significative à 60°C. A la température de 70°C, la fermeté connaît une baisse brutale de plus de 50% pendant les 10 premières minutes. Le reste du temps de cuisson, elle ne présente pas de baisse significative. A 80°C, la baisse de fermeté est de 40% au bout de 30 mn de cuisson et se stabilise le reste du temps. A 90°C, la texture de la poire présente 90% de perte de fermeté pendant les 10 premières minutes puis se stabilise. A 100°C, cette baisse est de 92% pendant les 20 premières minutes de cuisson et atteint sa texture résiduelle.

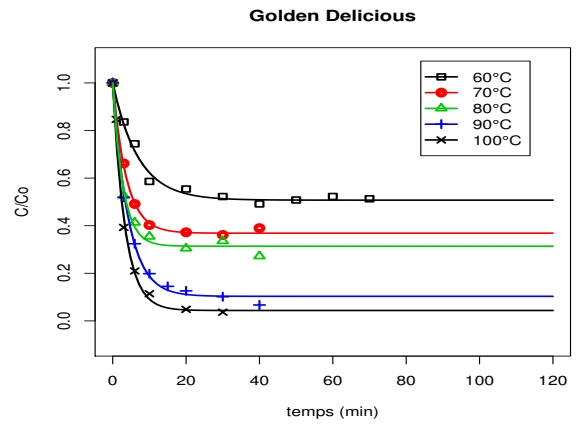
La cinétique de dégradation de la fermeté de tous les fruits étudiés suit une dégradation assimilée à une réaction d'ordre 1. Deux étapes apparaissent dans l'étude de la cinétique pour chacune des températures de traitements : une étape de baisse et une étape d'équilibre de la fermeté de la chair des fruits étudiés.

Modélisation mathématique de dégradation thermique de la texture

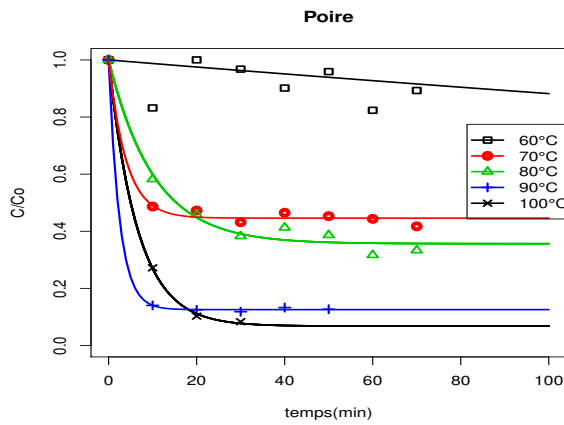
L'étude de la dégradation de la texture a ainsi permis d'obtenir des points décrivant l'évolution des différents paramètres de texture. Les moyennes de ces points expérimentaux présentés ont été ajustées par la suite par le modèle "conversion fractionnée". Les figures 37A, 37B et 37C montrent que les modèles obtenus correspondent bien à l'évolution des points expérimentaux de la fermeté des parenchymes des fruits étudiées. Les représentations de ces points expérimentaux et des points issus des modèles permettent de mesurer l'efficacité des ajustements. De plus, les paramètres de dégradation tels que les constantes de dégradations k (mn^{-1}) et les textures résiduelles (TP_{∞}/TP_0) sont issus des



A



B



C

Figure 37. Evolution de la moyenne ($n=3$) de la fermeté de la chair des fruits traités au cours du temps de cuisson accompagnée des courbes de modèles de "conversion fractionnée" correspondant.

CHAPITRE I. DÉGRADATION DE LA TEXTURE DE FRUITS CHARNUS PAR TRAITEMENTS THERMIQUES

modèles. Comme indiqué sur la figure 38, les constantes de dégradations (k) augmentent de 0,014 à 0,204 mn^{-1} , de 0,012 à 0,208 mn^{-1} et de 0,051 à 0,21 mn^{-1} respectivement pour les matrices végétales des variétés de poire Guyot et de pomme Granny Smith et Golden Delicious quand les traitements thermiques passent de 60 à 100°C. Ce résultat montre que l'augmentation de la température accélère la dégradation de la texture. Par ailleurs, les constantes de dégradation (k) semblent fortement dépendantes des températures de dégradations de textures appliquées ; la figure 39 présente $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. Les énergies d'activation de chacune des matrices végétales sont 38 (± 18) kcal/mol ($r=0,80$), 22 (± 9) kcal/mol ($r=0,80$), 36 (± 3) kcal/mol ($r=0,90$) respectivement pour les variétés Guyot, Golden Delicious et Granny Smith. La poire semble mieux résister à la cuisson. D'autre part, les textures résiduelles et les températures sont étroitement liées avec des coefficients de corrélation (r) de plus de 80%. La figure 40 présente l'évolution de la texture résiduelle (TP_{∞}/TP_0) en fonction de la température (°C).

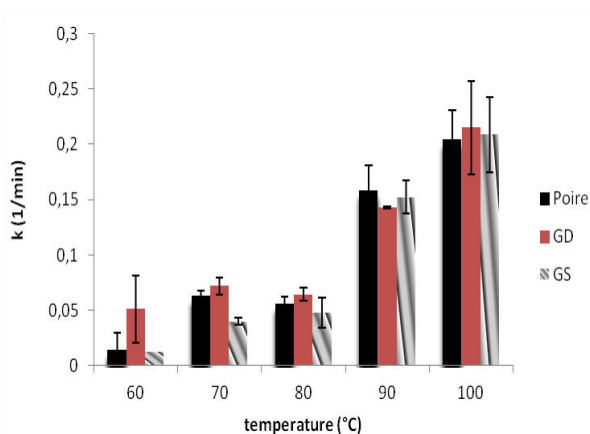


Figure 38. Evolution des constantes de dégradation des fruits traités ($n=3$) en fonction de la température (70 mn)

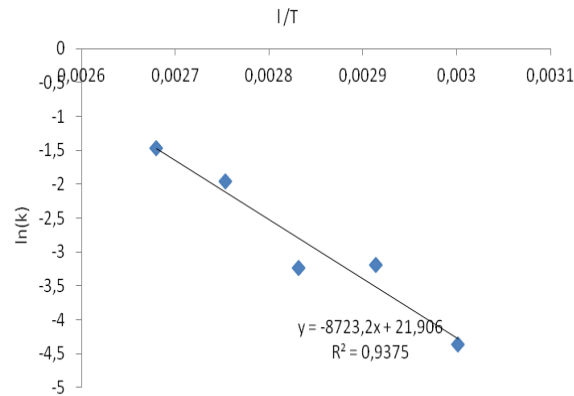


Figure 39. Détermination de l'énergie d'activation des fruits traités : exemple de matrices végétales de la variété Granny Smith

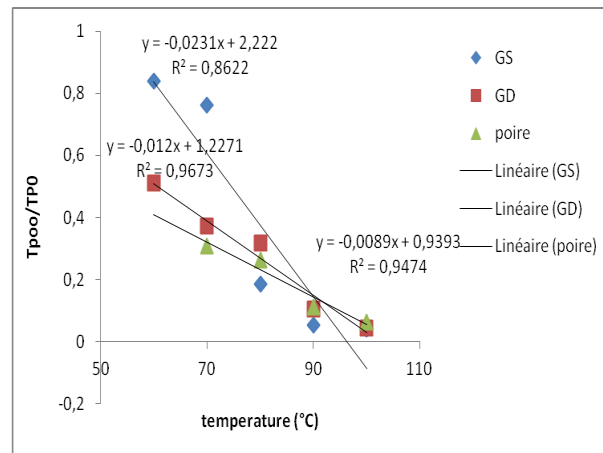


Figure 40. Textures résiduelles de variétés de pomme et de poire après cuisson.

I 4.4 Impact de la surgélation et de décongélation

Suite aux traitements thermiques subis, une chute très importante des valeurs maximales des points (F) et de l'amplitude des paramètres de texture comparativement à ceux de l'état frais des échantillons est notable ($p < 0,05$). Comme avec la cuisson, une transformation des éléments déterminant de la texture s'est opérée aussi bien en surface qu'à l'intérieur des fruits.

Les valeurs moyennes de la fermeté montrent des baisses de 2,9 N et 2,6 N à 0,3 N et 1,7 N respectivement pour les variétés Golden Delicious et Granny Smith, ce qui implique des modifications des tissus, voir de la structure des cellules. Les fruits perdent jusqu'à

*CHAPITRE I. DÉGRADATION DE LA TEXTURE DE FRUITS CHARNUS PAR
TRAITEMENTS THERMIQUES*

90% de leur fermeté initiale (Figure 41). Chassagne-Berces et al. (2009) ont constaté les dommages causés par les cristaux de glace qui se forment à la vitesse de surgélation de 0,5°C/mn. Cela conduit à l'éclatement des vacuoles qui d'une part modifie la pression de turgescence et d'autre part libère les sucres et autres métabolites secondaires présents.

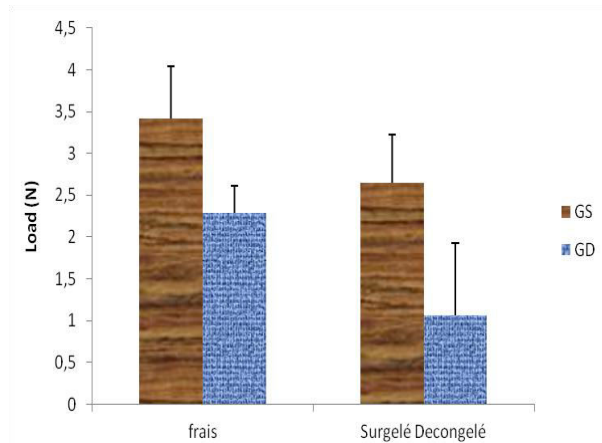


Figure 41. Évolution de la fermeté des matrices végétales des variétés de pommes (moyennes et écart types ($n=3$)) suite à la surgélation à -25°C pendant 1 h et une décongélation pendant 24 h à 4°C .

Tableau 20. Impacts des effets de la surgélation sur la texture des variétés de pomme et de poire : Anova à 1 facteur valeurs F de Fisher et probabilités p sur les paramètres de texture calculés à partir des courbes de test de pénétrométrie.

Variable mesurée	Effet variété		Effet traitement thermique		Interaction variété et traitement	
	F	P	F	P	F	P
MaxL	113,265	< 0,05	67,64	< 0,05	9,744	< 0,05

L'analyse de variance à deux facteurs montre que l'effet du traitement, l'effet de la variété de pomme sont significatives (Tableau 20). La texture de la Golden Delicious après traitement a un coefficient de variation de 90%, ce qui montre la grande variabilité dans les mesures effectuées. Les traitements thermiques ainsi mis en oeuvre devront permettre la dégradation des tissus des fruits, avec les modifications plus ou moins importantes dans l'organisation de ces cellules constitutives. Les variétés choisies connaissent cependant des différences de comportement face à ces traitements.

II Approches biochimiques

L'état des constituants de la paroi cellulaire, élément de base dans la fermeté des tissus, a fait l'objet d'une attention particulière avant et après les traitements thermiques subis. Cette partie n'a porté que sur les deux variétés de pomme de table. Il s'agira, dans cette section, d'évaluer l'impact des traitements thermiques du point de vue biochimique.

II 1 Caractérisation de la paroi des pommes fraîches

L'isolation de la paroi cellulaire en matériels insolubles dans l'alcool (MIA) est réalisée à partir de poudres lyophilisées de pomme. Le rendement d'extraction du MIA de la Golden Delicious fraîche est de 106 mg/g MS. Le tableau 21 résume la composition moyenne du MIA. Le rendement de la variété Granny Smith est beaucoup plus élevé, il atteint 144 mg/g. Dans les deux variétés de pommes à l'état frais, les sucres totaux constituent 90% de la composition du MIA. Les sucres neutres majoritaires sont le glucose (36%) et l'arabinose (13%) chez la variété Granny Smith tandis que pour la variété Golden Delicious, c'est le glucose (36%) et le galactose (11%). Le rhamnose, le xylose (6-7%) et le mannose sont présents dans les deux échantillons. Les sucres acides (acide galacturonique) représentent dans la variété Granny Smith 31% et pour la variété Golden Delicious 33%.

Cette composition reflète la présence de macromolécules dans la paroi telles que la cellulose, qui est riche en glucose, l'hémicellulose (la xylogalacturonane, la fucogalactoxyloglucane et une portion de mannane). Une partie du glucose provient de la solubilisation de l'amidon résiduel. La paroi est riche en substance pectique, vue la quantité de rhamnose, d'arabinose, de galactose et d'acide galacturonique (Waldron et Ng, 1997).

A l'état frais, la variété Golden Delicious présente une quantité en GalA de 333 mg/g de MIA tandis que pour la variété Granny Smith, elle est de 240 mg/g avec respectivement 61 et 72% de degré de méthylation (DM) : la pectine constitutive de la paroi cellulaire de ces deux variétés est hautement méthylée. En ce qui concerne les sucres neutres, les groupes dominants sont le glucose et le galactose qui sont de 333 281 et 99 -74 (mg/g MIA) pour les variétés de Golden Delicious et de Granny Smith respectivement.

*CHAPITRE I. DÉGRADATION DE LA TEXTURE DE FRUITS CHARNUS PAR
TRAITEMENTS THERMIQUES*

Tableau 21. Composition moyenne du MIA (mg/g MIA) de la paroi cellulaire des variétés de pomme fraîche ou traitée ($n=2$ par variété).

Matrices végétales	Rendement MIA	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	GalA	MeOH (DM)
Golden Delicious Frais	105,58	12,0	2	90,0	67,0	15,5	98,0	333,0	333	36,52 (61)
Golden Delicious40	99,6	11	9,7	63,3	57,7	12,7	59,7	281,0	416,91	39,91 (54)
Golden Delicious70	103,58	13	1	77	55,7	14,0	86,0	298,0	329,58	36,33 (59)
Granny Smith Frais	143,98	8,7	1,00	102,70	49,7	15,3	73,70	281,30	240,58	31,41(72)
Granny Smith(-25/4°C)	99,60	10,30	9,00	108,70	54,00	16,30	74,00	284,00	230,41	32,12 (74)
Granny Smith70	101,79	9,7	1,00	103,00	51,30	16,00	72,30	282,70	237,02	32,87 (74)

II 2 Evolution de la composition des fruits traités

A la suite de la cuisson, à 70°C (Tableau 21), le MIA diminuant de 1,89%, la variété Golden Delicious présente une augmentation en GalA de +25% tandis que le DM et le méthanol évoluent peu. Les sucres neutres ont diminué de 12%. Cette diminution est liée à la baisse importante de glucose et d'arabinose. La cuisson à 40°C donne une quantité de MIA augmentée de +2% avec pour conséquence une hausse de la teneur en GalA (+40%) et une diminution du DM de 11%. Le méthanol augmente (+9%). On constate par ailleurs une baisse de l'ensemble des sucres neutres. Cette baisse concerne le glucose, le galactose, l'arabinose et le xylose. Pour la variété Granny Smith, à 70°C, la quantité de MIA diminue de 8,4%. Cependant aucune modification significative n'est constatée sur les valeurs de GalA, du DM et du méthanol (Tableau 22) .

Sur les matrices végétales de la variété Granny Smith, la surgélation-décongélation, provoque une augmentation de MIA de 2,2%; les polysaccharides pariétaux subissent aucune évolution de méthanol et du DM.

Quant aux sucres neutres, sur le MIA de la variété Golden Delicious, il y a une tendance de diminution significative ($p<0,05$) aussi des matrices végétales cuites à 40 et 70°C (Tableau 23). Cette diminution concerne surtout le glucose et le galactose dont les pertes atteignent respectivement 11-15% et 12-39%. Quant à la variété Granny Smith, il y a cependant une augmentation relative de ces sucres suite à la déstructuration à 70°C et à la surgélation-décongélation (-25/4°C) . Cette augmentation concerne le glucose et la xylose. Le fucose subit une augmentation majeure suite à la déstructuration à 40°C et

la surgélation-décongélation. Visiblement, les deux variétés de pommes présentent des différences de comportements des composants de leurs parois cellulaires.

Tableau 22. Valeurs F de Fisher et probabilité p associées des ANOVA à 1 facteur sur l'impact de la cuisson .

	Effet variété		Effet Traitement	
	F	P	F	P
MeOH	60,303	< 0,05	9,105	< 0,05
GalA	45,66	< 0,05	6,128	< 0,05
DM	34,81	< 0,05	2,65	< 0,05

Tableau 23. Valeurs de F de Fisher-Snedcor et P de probabilité des Anova à 2 facteurs associés sur les sucres neutres de la paroi .

Oses	Effet variété		Effet Traitement		Interaction des effets	
	F	P	F	P	F	P
Rha	45,258	<0,05	5,53	<0,05	0,027	>0,05
Fuc	0,921	>0,05	11,37	<0,05	0,92	>0,05
Ara	51,89	<0,05	12,4	<0,05	4,03	<0,05
Xyl	33,19	<0,05	3,53	<0,05	11,70	=0,05
Man	4,5	<0,05	4,5	<0,05	4,5	=0,05
Gal	61,76	<0,05	39,63	<0,05	4,32	=0,05
Glc	24,39	<0,05	5,76	<0,05	7,84	<0,05
NS Total	10,37	<0,05	9,42	<0,05	6,58	<0,05

III Discussion

Modification de la structure des tissus

La capacité des variables pénétrométriques à discriminer différentes variétés de pomme a déjà été démontrée par d'autres auteurs (Billy et al., 2008; Bourles et al., 2009; Gonzalez et al., 2010; Mehinagic et al., 2004; Varela et al., 2007). Les courbes de force déformation des matrices végétales de pommes et de poires fraîches ou traitées thermiquement sont typiques de l'état de déstructuration. Le profil de ces courbes décrit l'état de la chair du fruit et des modifications subies. Ces courbes sont similaires à celles obtenues par Varela et al. (2007), Billy et al. (2008) et Bourles et al. (2009). A l'état frais, le test de pénétrométrie décrit la forte cohésion des cellules les unes des autres, vue l'importance de la force de rupture mesurée. Les multiples fluctuations correspondent aux variations de texture interne, aux dégagements d'éléments de la zone morte le long de l'embout (Roudot, 2001). Les cellules subissent à ce stade deux modes de séparation soit par rupture de la paroi cellulaire qui semble dominant soit par décollement des cellules les unes avec les autres. Varela et al. (2007) ont abouti à la même conclusion suite à des essais de compression sur de la poire. La séparation par rupture de la paroi des cellules implique aussi une forte pression de turgescence. Comme l'ont fait remarqué Alvarez et Canet (1998), la rupture s'opère de 45 à 90° de l'axe de l'échantillon analysé par rapport à celui de la sonde.

Les traitements thermiques subis par les échantillons de pommes ont provoqué des modifications inter et intracellulaires. L'augmentation de l'élasticité de la zone de contact avec la sonde du pénétrométrie, la baisse brutale de la force de rupture de la chair et l'augmentation de la concavité du reste du plateau indiquent des changements dans les tissus végétaux. Ces changements sont perceptibles à l'échelle macroscopique par le ramollissement des tissus. Il faut remarquer que la cuisson à l'eau augmenterait la séparation des cellules par décollement les unes des autres (Sila et al., 2005).

Il se dégage à ce stade deux phénomènes majeurs, à savoir l'effet de la température et l'effet dû à la variété des fruits charnus étudiés.

Les tissus des différentes variétés de fruits présentent des paramètres de mesures de texture variables. A l'état frais en effet, au sein d'une même variété de fruit, la fermeté présentent des différences significatives au seuil de 5%. Ces différences de fermeté peuvent

avoir plusieurs origines. Le génotype de la variété de pomme ou de poire, le stade de maturité à la cueillette ou la durée du stockage sont entre autre certaines causes de cette variabilité de la fermeté de la chair à l'état frais. Ces résultats révèlent pour cela des différences intra variétale au sein de la pomme. Soliva-Fortuny et al. (2002) ont montré à l'échelle microstructurale des différences dans la formation des espaces intercellulaires entre les tissus de la poire et de la pomme (Granny Smith). Dans la poire, ces espaces sont principalement générées par la conjonction de trois ou quatre cellules et sont plus petits que ceux trouvés dans la pomme (Granny Smith), qui sont générés par la confluence de 8, 10 ou 12 cellules. Ces différences pourraient expliquer les différences de mesures à l'état frais et au même température de traitement entre la pomme et la poire. Les traitements thermiques induisent les changements à l'échelle microstructurale avec la baisse de la cohésion des cellules les unes des autres et les modifications intracellulaires, lesquelles pouvant toucher la paroi cellulaire, la membrane et même la vacuole. La pression de turgescence, entrant dans la fermeté initiale du fruit est ainsi modifiée. Chassagne-Berces et al. (2009) ayant surgelé et décongelé des parenchymes de Granny Smith, ont pu visualiser au microscope électronique la déstructuration d'éléments intercellulaires dont la paroi cellulaire et la décompartmentation avec la dégradation des vacuoles. Taiwo et al. (2001) ont rapporté que cela serait dû partiellement à la formation de cristaux de glaces qui auraient fortement endommagé les cellules. La congélation de l'eau à la pression atmosphérique conduit à la formation de glace dont le volume augmente au cours de la phase de transition ; cela provoque des dommages histologiques des tissus. La variété Golden Delicious apparaît comme un fruit dont la fermeté de la chair tendrait à décroître plus vite par rapport à celle de la variété Granny Smith suite à la surgélation ou à la cuisson. Cela pourrait être la conséquence entre autre de fortes activités enzymatiques de la paroi cellulaire et aussi de probable différence des configurations à l'échelle cellulaire.

De plus, l'étude de la cinétique de déstructuration des matrices végétales au cours de la cuisson à l'eau confirme des comportements de chacune des variétés pomme et de poire. Les différences variétales face aux températures de cuisson, paraissent dominantes dans cette étude. Ce qui pourrait expliquer les différences entre les modèles de dégradations. La "conversion fractionnée" apparaît comme un modèle convenable dans la modélisation de la pomme et de la poire dans une étude de cinétique de dégradation de la fermeté.

Par ailleurs, les valeurs obtenues de paramètres de dégradation de texture issus des modèles sur pommes sont dans les mêmes ordres de grandeurs que ceux obtenus dans des études similaires (Anantheswaran et al., 1985). Ces paramètres de dégradation de texture de cuisson viennent une fois de plus confirmer le classement de fermeté de variétés de fruits étudiées.

La texture résiduelle et les différentes températures de cuisson semblent étroitement liées.

Ces mêmes observations ont été faites par Bourles et al. (2009) à la suite de la cuisson sous vide à 90°C de plusieurs variétés de pommes ou celle de Billy et al. (2008) à la suite de stockage prolongé de ces mêmes fruits.

Impact sur les composants de la paroi des cellules

Le rendement d'extraction de la variété Golden Delicious est similaire à celui obtenu par Renard et al. (2001) qui était de 103 mg/g de MS. De plus, les résultats de la composition de la paroi sont également proches de ceux de cet auteur. Le coefficient de variation de 70% du fucose expliquerait sa moyenne si élevée. De plus, la quantité de galactose dosée (98 mg/g) est plus élevée que celle obtenue par Renard et al. (2001)(59-80 mg/g). Quant à la variété Granny Smith, le rendement d'extraction est plus important. Les valeurs de sa composition en sucres neutres et acide galacturonique sont proches de celles obtenues par Chassagne-Berces et al. (2009). Ces résultats montrent que la variété Granny Smith est plus riche en polysaccharides pariétaux que la variété Golden Delicious. Cette observation est la même que celle effectuée par Bourles et al. (2009). La quantité de GalA dans la variété Golden Delicious est plus élevée que celle obtenue par Billy et al. (2008) et Renard (1989, 2005) qui ont eu des valeurs comprises entre 250 et 277 mg/g de MIA. Cependant, la variété Granny Smith présente une quantité relativement faible comparée à celle obtenue par Bourles et al. (2009).

Les traitements thermiques subis ont conduit à la modification de la quantité des sucres neutres ; ceux-ci ont évolué différemment selon la variété de pomme ou le traitement appliqué. La déstructuration des matrices végétales de la variété Golden Delicious a conduit à la baisse de sucres tels que l'arabinose et le galactose. Selon Waldron et Ng (1997), les baisses seraient liées aux pertes de matériels dans le liquide de cuisson. A 40°C, cette

baisse s'accompagne de l'augmentation de GalA. Cela montre une dépolymérisation de la chaîne latérale arabinogalactane des pectines qui pouvant être causée par l'activité β galactosidase (Yoshioka et al., 1992). De plus, l'augmentation de la GalA pourrait aussi être associée à la dépolymérisation de la chaîne principale. Selon Sila et al. (2006b), la dépolymérisation de la pectine serait la principale cause de la détérioration de la texture des fruits et légumes.

L'analyse du MIA a permis de mettre en évidence l'effet variétal et l'impact du traitement sur sa composition. Ce résidu est principalement constitué de polysaccharides pectiques (représentés par la forte teneur en acides uroniques) et de glucane (xyloglucanes pour l'hémicellulose et glucose pour la cellulose).

IV Conclusion

Le but de cette partie était d'étudier l'impact des traitements thermiques sur la fermeté de la chair de pomme et de poire. Les changements mécaniques mesurés à cet effet ont permis de mettre en évidence des différences de baisses de fermeté suite à des opérations de traitements thermiques selon la variété du fruit, la température et le temps de traitement. L'étude de la complexité du comportement mécanique de tels matériels biologiques a permis de suivre le processus de dégradation de cellules et a abouti de ce fait à des modèles de dégradation. Ces modèles de dégradation devraient permettre de prévoir les changements des propriétés mécaniques de ces fruits charnus au cours de traitements thermiques. Les modifications microstructurales impliquées ont aussi été révélées. Les conséquences biochimiques de ces traitements induisent généralement des modifications dans la composition des polysaccharides pariétaux. Le changement de la composition des sucres neutres dans la paroi des cellules montre les modifications subies par la substance pectique.

Chapitre **II**

Transfert de matière lors du lessivage dans de l'eau distillée

Ce chapitre présente l'étude du comportement des molécules lors du lessivage de parenchymes de pomme ayant été dégradés par des traitements de cuisson ou de surgélation-décongélation comme décrits dans le chapitre précédent. Des parenchymes de deux variétés de pomme de table et d'une variété de pomme à cidre ont été utilisés. Deux groupes de molécules ont principalement fait l'objet d'un suivi notamment les sucres et les polyphénols ; les sucres, pour l'importance de leur quantité dans la matière sèche et les polyphénols dont l'intérêt au niveau de la santé n'est plus à démontrer (cf. Revue bibliographique tableau 2). Dans l'hypothèse que la déstructuration des tissus parenchymateux augmenterait le transfert de solutés, ce chapitre devrait permettre de quantifier et fournir des explications à ce phénomène.

I Bilan de matière

I 1 Caractérisation des variétés de pommes fraîches

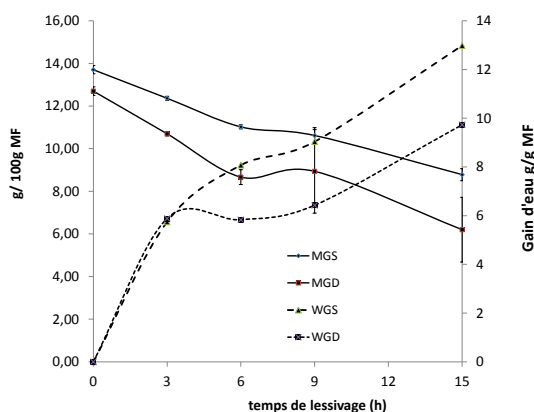
Le tableau 24 donne la composition en sucres et en polyphénols de parenchymes de différentes variétés de pommes. La quantité de matière sèche est de 12,70 à 13,71 g/100 g MF pour les deux variétés de pomme de table ; l'eau constitue 86,29 à 81,30 g/100 g MF. L'eau représente la plus grande part quelle que soit la variété. La valeur de ces teneurs

CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE L'EAU DISTILLÉE

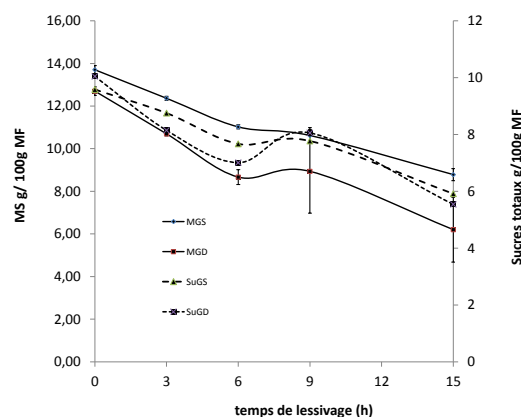
sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles mesurées sur des variétés identiques (Demigné et al., 2001; Devic, 2010). La teneur en sucres totaux représente 71 à 80,3 g/100 g MS. La proportion en sucres totaux dans les matières sèches sont identiques à celles mesurées par Devic (2010). Quant aux polyphénols, principale source du potentiel antioxydant de la pomme (Eberhardt et al., 2000), ils représentent respectivement 107 et 49 mg/100 g MF pour les matrices végétales des variétés de Granny Smith et celles de Golden Delicious. Des valeurs plus grandes ont été dosées dans la chair de la variété Guillevic.

Tableau 24. Composition moyenne (ecart type) en sucres et polyphénols des matrices végétales de variétés de pommes sélectionnées.

Variété de pomme	Matières sèches (g/100 g MF)	Sucres	Polyphenols totaux (mg/ 100 g MF)
Granny Smith	13,71	9,6	107 (36)
Golden Delicious	12,70	10	49 (10)
Guillevic	15,67	n.d	626 (3)



A)



B)

Figure 42. Impacts du processus de lessivage sur les matrices végétales fraîches de pommes (moyenne et ecart type) : B) effet du lessivage sur l'évolution de la matière sèche et des sucres totaux au cours du lessivage dans de l'eau distillée, A) effet du lessivage sur l'évolution de la matière sèche et le gain en eau. MGS, MGD : Matrices des variétés Granny Smith, Golden Delicious, WGS, WGD : Teneur en eau dans les variétés Granny et Golden, SuGS, SuGD : teneur en sucres dans les deux variétés Granny Smith et Golden Delicious

I 2 Composition des sucres totaux des matrices végétales des pommes

Les sucres totaux représentent la somme de différentes classes de sucres présents dans le parenchyme de pomme à savoir le fructose, le glucose et le saccharose. A l'état frais, les sucres totaux sont constitués de 65,3% et 66,7 % de fructose, 24% et 22,9% de glucose et 10,7% et 10,5% de saccharose pour les variétés Golden Delicious et Granny Smith respectivement (Tableau 25). Comme constaté par Demigné et al. (2001); Devic (2010), le fructose représente le sucre majoritaire. Les baisses de sucres totaux des matrices végétales fraîches, après cuisson (40 ; 70°C) ou surgelées-décongelées sont significatives ($p < 0,05$) au cours du processus de lessivage.

Tableau 25. Composition moyenne en sucres totaux des parenchymes de pommes (g/100 g MS) ($n=2$ par variété).

Variété	Glucose	Fructose	Saccharose	Sucres totaux
Granny smith	14,8(3,4)	52 (0,9)	13,5 (4,8)	80,3 (3,2)
Golden Delicious	15,5 (0,7)	44,8(2,6)	10,6(3,4)	71(1,2)

I 3 Matrices végétales fraîches au cours du processus de lessivage

Les figures 42A & 42B sont des représentations simultanées en fonction du temps d'une part de la quantité en matières sèches et en sucres totaux et d'autre part, de la quantité en matières sèches et en eau.

I 3.1 Evolution des matières sèches et gain en eau au cours du processus de lessivage

La figure 42A présente l'infiltration de l'eau dans les matrices végétales lors du processus de lessivage. La cinétique du gain en eau en fonction du temps décrit une courbe aux allures "exponentielles décroissantes". L'augmentation moyenne de l'eau dans les matrices végétales au bout de 3 h est de 6 g/100 g MF pour les deux variétés de pommes. Au delà de la période de 15 h , l'eau continue à s'infiltrer dans les matrices végétales de la variété Granny Smith pour atteindre 12 g/100 g MF. Tandis que la quantité d'eau infiltrée dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious n'atteint que 9 g/100 g MF en

moyenne. L'infiltration d'eau dans le tissu parenchymateux de pomme a été observée par Lin et Pitt (1985) dans des conditions expérimentales similaires.

La même figure 42A décrit également l'évolution des matières de sèches dans les matrices des pommes fraîches. Au bout de 3, 6, 9 et 15 h de lessivage, les matrices végétales de la variété Golden Delicious ont perdu graduellement de 15, 32, 32 à 51% de matières sèches initiales tandis que les pertes de Granny Smith ont été de 10, 20, 23 à 36%. A l'analyse de la variance (Tableau 26), il ressort que les pertes de matières sont influencées aussi bien par la variété de la pomme que par la durée du lessivage. De ces résultats, on note plus de perte de matières sèches au niveau des matrices végétales pour la variété Golden Delicious. Les observations effectuées sur des morceaux découpés en forme de frites pendant un lessivage similaires ont permis également de constater des baisses de matières sèches : les matrices végétales de la variété Golden Delicious ont perdu 46, 84, 95 et 99% tandis que celles de Granny Smith perdent 40, 73, 86 et 97% de MS_i au cours du lessivage. Ces pertes seraient la conséquence de la dissolution progressive de la fraction soluble de la matière sèche au fil du temps, la matière étant un ensemble constitué de molécules hydrocarbonées et de minéraux (Tableau 2). L'eau apparaît comme un agent de dissolution et le moyen par lequel les molécules sont entraînées hors des "mailles" des matières sèches.

Tableau 26. Influence des matrices végétales fraîches et traitées sur le changement de matières sèches. Valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs des tranches de variété de pomme de table sur la matière sèche .

Variable mesurée	effet variété		effet temps		interactions des effets	
	F	P	F	P	F	P
MS	26,22	<0,05	27,74	<0,05	0,59	>0,05

I 3.2 Évolution de matières sèches et des sucres totaux au cours du lessivage

L'analyse de l'évolution de la quantité de sucres totaux dans les matrices végétales de variétés de pomme de table au cours du lessivage est présentée dans le tableau 25. La diminution progressive de sucres dans l'eau distillée est notable au cours du lessivage à partir des matrices végétales des deux variétés de pomme. La diminution de la quantité de

sucres expliquerait probablement les pertes de matières sèches constatées. La figure 42B permet de faire le parallèle entre la baisse de matières sèches et la diminution des sucres. Le tableau 27 présente la moyenne des différents sucres présents dans les parenchymes frais ou traités et leurs évolutions au cours du lessivage.

I 4 Matrices végétales traitées au cours du lessivage

I 4.1 Effet des traitements sur les matières sèches au cours du lessivage

La température de déstructuration apparaît comme un facteur déterminant la quantité de perte de matières sèches au cours du lessivage. Le suivi des matrices végétales est susceptible de fournir des informations sur l'évolution des sucres totaux voir même des composés phénoliques. La figure 43 présente la cinétique de perte des matières sèches au cours du lessivage. Des pertes sont observées sur les matrices végétales. Pour les pommes fraîches, il y a 35 à 40% de pertes. En revanche, les pertes sur les pommes traitées atteignent 50 à 60%. La température de déstructuration des matrices végétales semble voir un impact sur la quantité de perte de matières sèches.

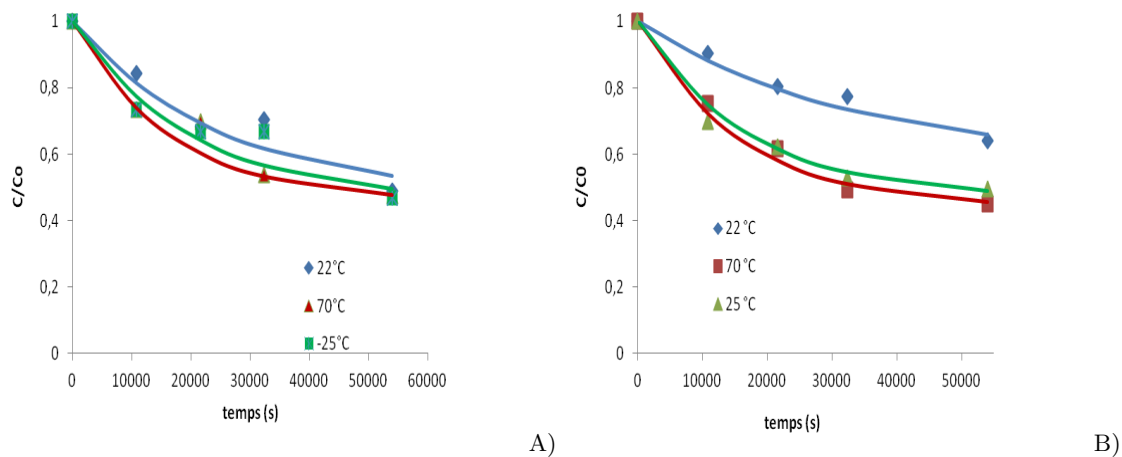


Figure 43. Cinétique de perte de matières sèches de matrices végétales au cours du lessivage de variétés de pomme en fonction de prétraitement thermique. A) Golden Delicious B) Granny Smith .

Détermination des coefficients de diffusion apparente des matières sèches

L'ensemble des graphes de la figure 43 donne les profils de diffusion des matières sèches des matrices végétales fraîches et traitées. L'allure de ces profils correspond à des courbes ex-

*CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE
L'EAU DISTILLÉE*

Tableau 27. Valeurs moyennes des sucres dans les matrices végétales fraîches et traitées de la variété Golden Delicious (mg/100 g MF) au cours d'un lessivage à 22°C dans l'eau distillée .

Variété	Temps (h)	Glucose	Fructose	Saccharose	Sucres totaux
GD/frais	0	2,4	6,6	1,1	10,0
	3	1,9	5,5	0,7	8,1
	6	1,6	4,4	1,0	7,0
	9	1,7	5,2	1,2	8,1
	15	1,2	3,6	0,7	5,5
GD/Cuit-70°C	0	2,5	9,2	3,0	
	3	1,7	6,3	2,5	10,5
	6	1,4	5,4	1,8	8,5
	9	1,1	4,2	1,2	6,5
	15	1,1	3,6	1,0	5,6
GD/-25°C	0	2,0	8,3	2,6	13,0
	3	1,5	5,6	1,5	8,6
	6	1,4	5,5	1,3	8,1
	9	1,0	4,3	1,2	6,5
	15	1,0	3,8	0,8	5,6
GS/frais	0	2,0	5,7	1,9	9,6
	3	1,7	5,2	1,9	8,6
	6	1,7	4,5	1,5	7,7
	9	1,4	4,6	1,8	7,7
	15	1,1	3,5	1,3	5,9
GS/Cuit-70°C	0	2,6	6,5	1,2	10,2
	3	1,7	4,7	1,7	8,0
	6	1,5	4,5	0,9	6,9
	9	1,2	3,3	0,4	4,9
	15	0,9	2,9	0,6	4,4
GS/Cuit-40°C	0	2,8	7,1	0,5	10,4
	3	1,9	5,3	0,4	7,5
	6	1,6	4,9	0,4	6,9
	9	1,7	3,5	0,2	5,3
	15	1,2	2,2	0,0	3,4

(cv³<10%)

ponentielles décroissantes. L'ajustement des points des pertes de matières par les points de la solution de Crank (1975), à chacune des températures de déstructuration, aboutit aux modèles de diffusion. Les modèles se différencient entre eux par l'état de déstructuration des matrices. Les valeurs estimées des coefficients de diffusion obtenus (Tableau 28) pour

les parenchymes de la variété Granny Smith varient de $1,24 \times 10^{-09} m^{-2} s^{-1}$ à $2,56 \times 10^{-09} m^{-2} s^{-1}$ tandis que celles de Golden Delicious varient de $1,64 \times 10^{-09} m^{-2} s^{-1}$ à $2,45 \times 10^{-10} m^{-2} s^{-1}$. Les coefficients de diffusion semblent augmenter avec la température de déstructuration des matrices végétales. Les valeurs normalisées de matières sèches à l'équilibre (C_{∞}/C_0) semblent aussi suivre un phénomène similaire.

Tableau 28. Coefficients de diffusion apparente D_{eff} ($10^{-09} m^{-2} s^{-1}$) de matières sèches des pommes fraîches et traitées après 15 h de lessivage (coefficient de variation 40%).

Variété de pomme	Temperature (°C)	D_{eff}	C_{∞}/C_0
Granny Smith	22	1,24	0,65
	70	2,56	0,46
	-25	2,38	0,49
Golden Delicious	22	1,64	0,53
	70	2,45	0,48
	-25	2,03	0,49

I 4.2 Cinétique de diminution de sucres totaux dans les matrices végétales traitées de pomme au cours du processus de lessivage

L'évolution de la quantité moyenne de sucres totaux des matrices végétales des deux variétés de pomme de table en fonction du temps est présentée sur les figures 44A et 44B. La baisse de la quantité de sucres totaux décrit des courbes aux allures "exponentielles décroissantes". La quantité normée (C/C_0) montre les pertes importantes pour les temps de mesure à 0, 3, 6, 9 et 15 h. Au niveau des matrices végétales fraîches, la variété Golden Delicious subit des baisses de 20, 30, 20 et 50%. Pour la variété Granny Smith, les baisses sont de 10, 20, 20 et 40%. Quant aux matrices végétales traitées, les baisses de sucres pour la variété Golden Delicious de 30, 43, 58 et 60% après déstructuration à 70°C et de 35, 40, 55 et 58% après une surgélation-décongélation (-25/4°C).

Au niveau des matrices végétales de la variété Granny Smith, les baisses sont de 22, 35, 50 et 60 % pour le traitement à 70°C et de 30, 35, 50, 70% pour la surgélation-décongélation respectivement à 0, 3, 6, 9 et 15 h de temps de lessivage. La perte des sucres totaux semble évoluer en fonction de l'état de déstructuration des matrices végétales au niveau des deux variétés de pommes.

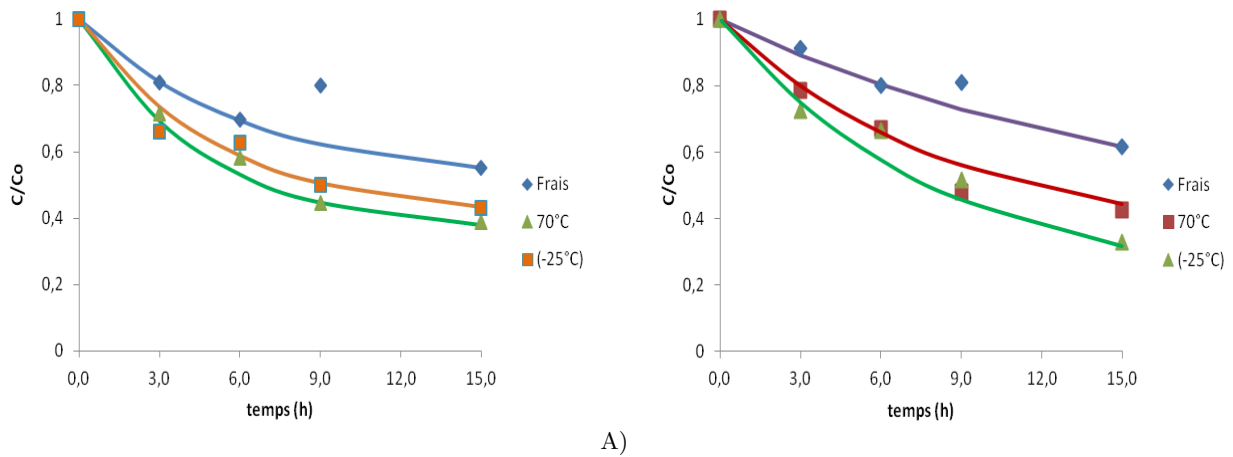


Figure 44. Evolution de la teneur réduite en sucres totaux en fonction du temps de lessivage dans de l'eau distillée de matrices végétales (frais, chauffage à 70°C pendant 30 mn, surgelation 60 mn à -25°C et stockage à 4°C : A) Golden Delicious, B) Granny Smith.

I 4.2.1 Détermination des coefficients de diffusion apparente

Les valeurs moyennes des sucres totaux sont présentées sur la Figure 44. L'ajustement des modèles de diffusion aux profils de concentration réduite en sucres totaux permet ainsi la détermination des coefficients de diffusion. Les valeurs de ces coefficients et des teneurs en sucres totaux à l'équilibre sont résumées dans le tableau 29. Les coefficients de diffusion apparente de chacun de variétés de pomme semblent augmenter à la suite dégradation de la texture. Les coefficients de diffusion apparente (D_{eff}) des sucres dans les matrices végétales non traitées des variétés Golden Delicious et de Granny Smith sont respectivement $1,82 \times 10^{-09} .m^2.s^{-1}$ et $0,70 \times 10^{-09} m^2.s^{-1}$. La valeur de D_{eff} augmente de 20 et 24% au niveau des matrices végétales de la variété Golden Delicious suite à la déstructuration à 70 et -25 °C. Pour la variété Granny Smith, la valeur de D_{eff} double ou augmenté d'une fois et demi à la suite des traitements effectués sur les matrices végétales. La déstructuration apparaît encore comme un facteur influant la diffusion des sucres totaux.

Tableau 29. Coefficients de diffusion apparente D_{eff} ($10^{-09} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de sucres totaux des matrices végétales des variétés de pomme (coefficient de variation 40%).

Variété	Frais	70°C	-25°C
Golden Delicious	1,82	2,18	2,25
Granny Smith	0,7	1,45	1,14

II Analyse des composés phénoliques

Dans un souci de clarté, la terminologie "polyphénols totaux" désigne la somme de tous les composés phénoliques quantifiés par CLHP. Les polyphénols oxydés n'ont pas été quantifiés dans cette étude.

II 1 Caractérisation des matrices végétales des variétés de pommes fraîches

II 1.1 Influence de la variété de pomme sur la composition en polyphénols

Le tableau 30 détaille la composition en polyphénols des différentes variétés. Le parenchyme des pommes renferme trois principales classes de polyphénols : les flavan-3-ols, comprenant les catéchines monomères et les procyanidines, les acides hydroxycinnamiques et les dihydrochalcones. Indépendamment des teneurs, deux types de profils phénoliques apparaissent. D'une part, celui commun aux parenchymes de Golden Delicious et de Granny Smith qui représentent les variétés possédant un profil polyphénolique classique. Les procyanidines constituent le principal groupe de polyphénols présents dans la pomme, comme largement observé par différents auteurs. Ici, les procyanidines dosées représentent dans les matrices végétales fraîches de 69 à 86% des polyphénols totaux ; ils sont donc les composés phénoliques majoritaires. De plus, le degré de polymérisation moyen (DPn) des procyanidines se situe entre 4,0 et 5,2. Ces molécules contribuent à l'astringence de la chair de la pomme (Le Bourvellec et al., 2004). Les acides hydroxycinnamiques représentent la seconde classe avec l'acide cafeoylquinique, comptant pour 16,5% et 5% des polyphénols totaux dans ces variétés de pommes (Sanoner et al., 1999).

La variété de pomme à cidre (Guillevic), quant à elle présente un profil polyphénolique atypique. Le tableau 30 présente la composition en polyphénols des variétés de pomme à l'état frais. Les valeurs présentées sont des moyennes sur 3 lots d'échantillons de la variété Guillevic. Cette variété de pomme est constituée essentiellement de procyanidines (90% des polyphénols totaux) qui sont hautement polymérisées (DPn >50). Cette pomme présente un profil atypique du fait de l'absence de catéchine monomère. La présence des procyanidines polymérisées a été aussi mentionnée dans les variétés de Guillevic étudiées par Guyot et al. (1998, 1997) et par Sanoner et al. (1999). Elle a de ce fait la capacité d'inhiber la polyphénoloxydase (PPO) (Le Bourvellec et al., 2004).

Tableau 30. Composition moyenne et écart type ($n=3$ par variété) en composés phénoliques de pommes de table et de pomme à cidre (mg/g MS).

Composés phénoliques (mg/g MS)	Golden Delicious	Granny Smith	Guillevic
Polyphénols totaux	4,90±0,4	7,80±2,71	10,31 ± 0,16
(+)-catechine	0,067±0,003	0,248±0,005	-
(-)-epicatechine	0,267±0,033	0,749±0,002	-
procyanidines	2,67±0,33	6,44±2,40	8,92 ± 0,49
DPn	5,51 ± 0,31	7,67±0,05	69,01±11,87
acide 5'cafeoylquinique	0,68±0,03	0,42±0,11	0,98 ± 0,30
acide 4'paracoumarique quinique	0,043±0,004	0,013±0,009	0,30 ± 0,02
Acide hydroxycinnamique	0,69±0,00	0,43±0,10	1,28±0,31
phloridzine	0,03±0,00	0,07±0,03	0,06 ± 0,02
xyloglucoside de phlorétine	0,03±0,00		0,05 ± 0,00
Dihydrochalcone	0,06±0,00		0,11±0,02

II 1.2 Influence du traitement antibrunissement

La polyphénol-oxydase (PPO) est la principale enzyme responsable de l'oxydation des polyphénols. Elle catalyse l'hydroxylation des monophénols en o-diphénols et l'oxydation des o-diphénols en o-quinones. Le brunissement des fruits est donc causé par l'oxydation des substrats phénoliques en quinones réactives par la PPO. Celle-ci est localisée dans les plastides alors que les polyphénols, substrats de l'enzyme, sont stockés dans la vacuole. Le brunissement des fruits est donc lié à une rupture de l'intégrité des cellules végétales, notamment lors de la manipulation et la transformation du fruit durant les procédés industriels (Liu et al., 2007). Cette enzyme doit donc être inactivée avant tout autre traitement thermique afin de ne pas entraîner de perte de polyphénols par dégradation. Les auteurs ont montré que la PPO est inactivée en milieu acide ainsi que lors de la cuisson à une température supérieure à 65°C ou encore par des inhibiteurs comme le fluorure de sodium (NaF). Les valeurs de composition en composés phénoliques sont celles de matrices végétales de pommes ayant été prétraitées par du fluorure de sodium (NaF) ou de l'acide formique à 3% notamment des variétés de Granny Smith et de Golden Delicious. L'étude a été effectuée sur 10 fruits de chacune des variétés de pomme de table. Le tableau 31 montre pour chacun des composés phénoliques dosés, l'influence du prétraitement contre l'oxydation enzymatique. Il apparaît que la préservation contre l'oxydation de l'(-)epicatechine

*CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE
L'EAU DISTILLÉE*

et de l'acide caféoylquinique par le NaF ou l'acide formique est significative ($p < 0,05$). En revanche, contre l'oxydation des autres composés phénoliques, ce prétraitement apparaît comme non significatif au seuil de 5%.

Tableau 31. Valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur les composés phénoliques suite au traitement antibrunissement .

Variété de pomme	variable mesurée	F	P
Granny Smith	CAT	1,8793	0,2003
	EPI	6,622	0,027
	PCA	0,8388	0,381
	DPn	0,581	0,46
	CQA	2,52	0,14
	pCQ	8,15	0,017
	XPL	4,633	0,056
	PLZ	1,389	0,28
Golden Delicious	CAT	0,0063	0,928
	EPI	0,1626	0,697
	PCA	3,668	0,112
	DPn	0,0517	0,825
	CQA	6,1595	0,038
	pCQ	0,056	0,818
	XPL	0,276	0,613
	PLZ	0,0329	0,860

II 1.3 Variabilité de la composition des profils polyphénoliques des matrices végétales fraîches

Les figures 45 & 46 montrent la quantité moyenne en composés phénoliques des tissus de parenchyme frais des lots de chacune des variétés de pomme utilisés. Les expériences ont porté sur 8 lots des variétés de Granny Smith et de Golden Delicious. Les profils phénoliques observés sont similaires pour d'un lot à l'autre pour les deux variétés de pomme. On note la présence de catéchine monomère, de procyanidine, d'acide hydroxycinnamique et de dihydrochalcone.

Quant à la différence de leur quantité, elle est significative au seuil de 5% entre les lots de chacune de deux variétés de pomme (Tableau 33). En effet, les différentes classes de

Tableau 32. Valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur les composés phénoliques à la suite de différent traitement thermique.

variable mesurée	GD70		GS70		GS40		GD40		GS-25		GD-25	
	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P	F	P
CAT	0,179	0,6835	0,497	0,041	74,20	0,00	3,25	0,10	810,22	0,00	54,38	0,00
EPI	0,369	0,560	8,988	0,013	12,44	0,24	9,62	0,01	9,22	0,03	8,66	0,04
PCA	65,656	0,00	13,55	0,004	3,35	0,14	9,70	0,01	955,18	0,00	0,935	0,38
DPn	0,105	0,753	0,102	0,76	0,79	0,454	0,533	0,48	2,79	0,16	7,74	0,04
CQA	0,039	0,846	0,488	0,500	5,57	0,077	3,29	0,099	87,37	0,00	440,83	0,00
pCQ	0,0082	0,9238	0,057	0,815	9,017	0,088	4,868	0,051	89,79	0,00	17,76	0,01
XPL	0,014	0,908	28,412	0,000	0,213	0,668	0,009	0,923	143,25	0,00	10,47	0,03
PLZ	0,115	0,742	0,307	0,591	0,012	0,916	4,107	0,07	7,485	0,052	-	-
PT	36,848	0,000	8,34	0,016	4,912	0,091	9,897	0,01	864,31	0,000	1,19	0,33

composés phénoliques dans les lots de pomme étudiés, présentent des concentrations qui diffèrent les unes des autres. Les répétitions biologiques étant mise en oeuvre pourraient influencer par ces différences de quantité.

CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE L'EAU DISTILLÉE

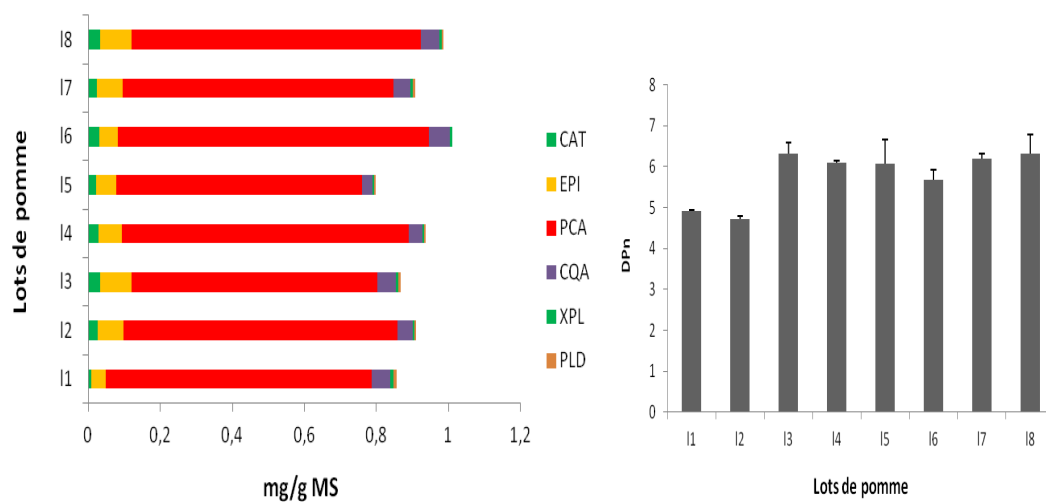


Figure 45. Variabilité sur des composés phénoliques dosés sur huit lots de pomme GS (n=8) (moyenne) .

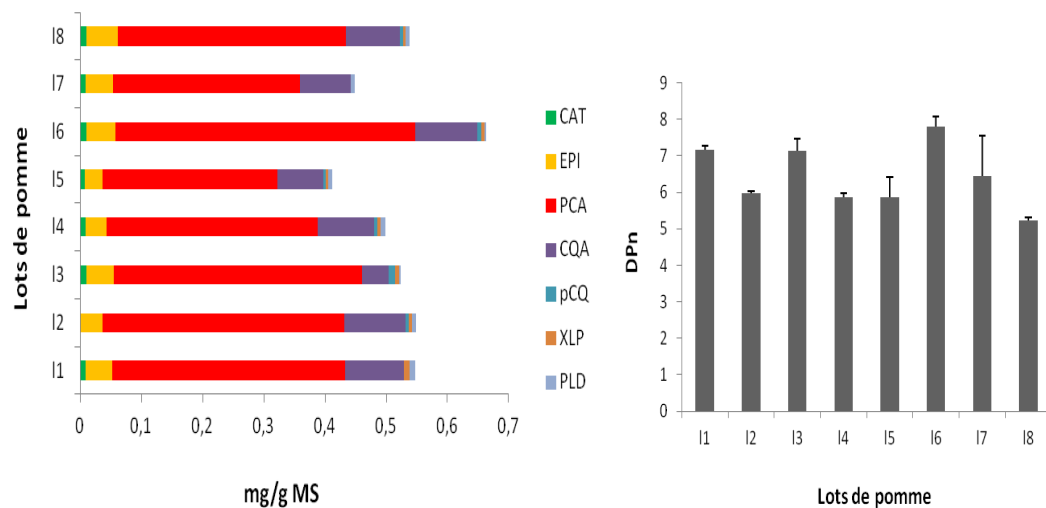


Figure 46. Variabilité sur des composés phénoliques dosés sur huit lots de pomme GD (n=8) (moyenne) .

Tableau 33. Variabilité de la composition des composés phénoliques. Test de tukey

	Lot	1	2	3	4	5	6	7	8
Golden Delicious	CAT	b	a	b	b	b	b	b	b
	EPI	bc	ab	c	a	a	c	bc	c
	PCA	cd	d	d	bc	a	e	ab	cd
	DP	bc	ab	bc	ab	ab	c	ac	a
	CQ	ef	f	a	de	b	f	c	cd
	pCQ	a	c	d	b	b	c	a	b
	XLP	c	b	b	b	b	b	a	b
	PLZ	b	ab	a	ab	ab	a	ab	ab
Granny Smith	CAT	a	c	e	d	b	d	bc	e
	EPI	a	cd	d	bc	abc	ab	bd	d
	PCA	b	b	a	c	a	d	a	a
	DP	ab	a	c	c	c	bc	c	c
	CQ	d	c	de	b	a	e	cd	de
	pCQ	bc	de	e	b	a	b	cd	e
	XLP	e	a	d	c	b	d	e	d
	PLZ	d	bc	c	bc	b	a	c	c

Les différentes lettres dans d'une ligne signifient des différences significatives au seuil de 5%.

II 2 Influence des traitements thermiques sur le profil polyphénolique des deux variétés de pommes

Dans les protocoles expérimentaux décrits précédemment, les matrices végétales des pommes, ont été emballées sous vide avant les opérations de traitement thermique (cuisson dans le bain marie ou surgélation-décongélation. Cela afin de limiter aux mieux les pertes par simple migration des composés phénoliques dans le jus de "cuisson". Les résultats relatifs à l'impact des opérations de traitements thermiques, ont été analysés sur les profils phénoliques, afin de les évaluer. Le tableau 32 présente le résultat des analyses de variance sur les profils phénoliques avant et après traitement thermique. Il apparaît dans les deux matrices végétales, des différences dans la quantité des polyphénols totaux. Ces comportements se traduisent soit par des évolutions significatives ou non. Ainsi, les matrices de la variété Golden Delicious traitées à 40 et 70°C et celles de la variété Granny Smith traitées à 70 et -25°C montrent des baisses significatives ($p < 0,05$). Cependant les matrices végétales des variétés Golden Delicious et Granny Smith traitées à -25 et 40°C

CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE
L'EAU DISTILLÉE

respectivement n'ont subi aucune baisse significative. Les baisses ont concernées la plupart des composés phénoliques.

III Transfert de matière par diffusion

Le processus de lessivage mis en oeuvre vise à mesurer l'impact de la déstructuration des matrices végétales sur la diffusion des polyphénols. L'état de la structure des parenchymes est considéré comme facteur dans le rendement d'extraction des composés phénoliques étudiés. L'étude de la cinétique de diffusion permettrait ainsi d'obtenir pour chacun des polyphénols le profil de leur migration dans l'eau de lessivage. La résolution de l'équation de Fick appliquée dans de telles conditions aboutit à des paramètres de diffusion apparente.

III 1 Effets du lessivage sur les matrices végétales de pommes fraîches

III 1.1 Cinétique de diffusion des composés phénoliques des matrices végétales fraîches

Tableau 34. Concentration moyenne et écart type ($n = 3$) (mg/kg MF) des composés phénoliques dans le parenchyme frais de pomme au cours du lessivage.

	Variété time (h)	CAT	EPI	PCA	DPn	CQA	pCQ	XPL	PLZ	PT
Golden Delicious	0	9,75 ^a (1,10)	47,4 ^a (3,95)	339,10 ^a (47,65)	5,84 ^a	85,55 ^a	4,90 ^a	4,89 ^a	6,4 ^a	493 ^a (63)
	3	8,85 ^{ab} (0,63)	42,05 ^{ab} (3,60)	329,85 ^a (32,60)	6,25 ^a	75,80 ^a	4,38 ^c	4,70 ^b	5,75 ^{ab}	467,25 ^{ab} (13)
	6	7,45 ^{bc} (0,64)	32,3 ^{bc} (0,28)	252,65 ^a (55,08)	6,17 ^a	58,25 ^{ab}	3,61 ^c	3,18 ^d	5,65 ^{ab}	417 ^{abc} (48)
	9	6,70 ^{cd} (0,99)	28,75 ^c (7,14)	326,3 ^a (14,14)	7,34 ^a	34,35 ^{bc}	26,01 ^a	4,70 ^c	5,30 ^{ab}	360 ^{bc} (28)
	15	4,70 ^{cd} (0,42)	21,45 ^c (5,02)	262,25 ^a (50,56)	7,02 ^a	22,4 ^c	18,18 ^b	2,92 ^e	3,45 ^b	325 ^c (58)
	%Ret.		48	45	77		26	nd	60	54
Granny Smith	0	29 ^a (6)	65 ^a (8)	900 ^a (344)	6,2 ^a (0,0)	57 ^a (13)	3,65 ^a	7,5 ^a	7,75 ^a	1060 ^a (361)
	3	26 ^a (4)	57 ^a (5)	725 ^a (441)	6,0 ^a (0,1)	44 ^a (7)	3,26 ^a	6,2 ^a	6,05 ^a	870 ^a (454)
	6	25 ^a (3)	50 ^a (10)	710 ^a (391)	6,5 ^a (0,0)	46 ^a (25)	2,45 ^a	6,45 ^a	7,05 ^a	840 (418)
	9	23 ^a (2)	58 ^a (23)	667 ^a (410)	6,89 ^a (0,2)	40 ^a (18)	2,50 ^a	6,2 ^a	6,25 ^a	800 (410)
	15	19 ^a (3)	39 ^a (4)	640 ^a (337)	6,8 ^a (0,3)	34 ^a (17)	1,75 ^a	4,1 ^a	4,45 ^a	740 (360)
	%Ret.		65	60	71		70	48	72	68

Moyennes avec les lettres différentes dans une colonne indiquent des différences significatives au seuil de 5% (test de Duncan)*n.d : non détectable - %Ret. Pourcentage de rétention

Le changement de la composition en composés phénoliques des tissus parenchymateux des variétés de pomme en fonction du temps est présenté dans le tableau 34. La valeur moyenne des différents composés phénoliques a tendance à diminuer au cours du lessivage. Les tissus des deux variétés de pommes présentent, au bout de 15 h de lessivage, une baisse moyenne de 30-35% de la quantité initiale de polyphénols totaux. Au niveau des matrices végétales de la variété Granny Smith, les baisses relatives en flavan-3-ols sont estimées à 30% avec les procyanidines, le polyphénol majoritaire (-29%). Les +(-) catéchines et -(-) epicatéchines ont baissé respectivement de 35 et 40%. L'acide hydroxycinnamique principal, les acides cafeoylquiniques ont baissé de 40%. Il est à remarquer que les coefficients de variations de certaines mesures peuvent atteindre 52%, indiquant une grande dispersion entre les lots frais de la variété Granny Smith utilisés. Au niveau de la Golden Delicious, les flavan-3-ols ont baissé de 27% avec 23% de baisses en procyanidines et les -(+) catéchines et -(-) epicatéchines étant de 52 et 55% respectivement. Les pertes en acides caféoylquiniques sont de 74%. Ce résultat permet de mettre en évidence la diminution de la quantité des composés phénoliques des matrices végétales fraîches de pomme à la suite du lessivage. Les cinétiques de diminution de la quantité moyenne de chacun des polyphénols décrivent des baisses aux allures "exponentielles décroissantes" (Figure 47).

Matrices végétales des variétés de pomme de table en forme de frites

L'analyse des morceaux de pommes en formes de frites a permis l'obtention des profils de concentration en composés phénoliques (Figures Annexes B.1 et B.2). La diminution des différents composés est ainsi mise en évidence après analyse de variance en considérant le temps et la variété de fruit comme facteurs (Tableau 35) : après 15h de lessivage, la matrice Granny Smith présente une perte en polyphénols totaux de plus de 84%. La perte estimée de la classe des flavan-3-ols est de 83% dont procyanidines et -(+) catéchine (n.d⁴) et la -(-)epicatéchine (-94%). La classe des acides hydroxycinnamiques, la perte des acides chlorogéniques est estimée à 97% et l'acide *p* coumarique quinique (n.d). Les composés de la classe des dihydrochalcones sont non déterminés.

4. non détectable

CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE L'EAU DISTILLÉE

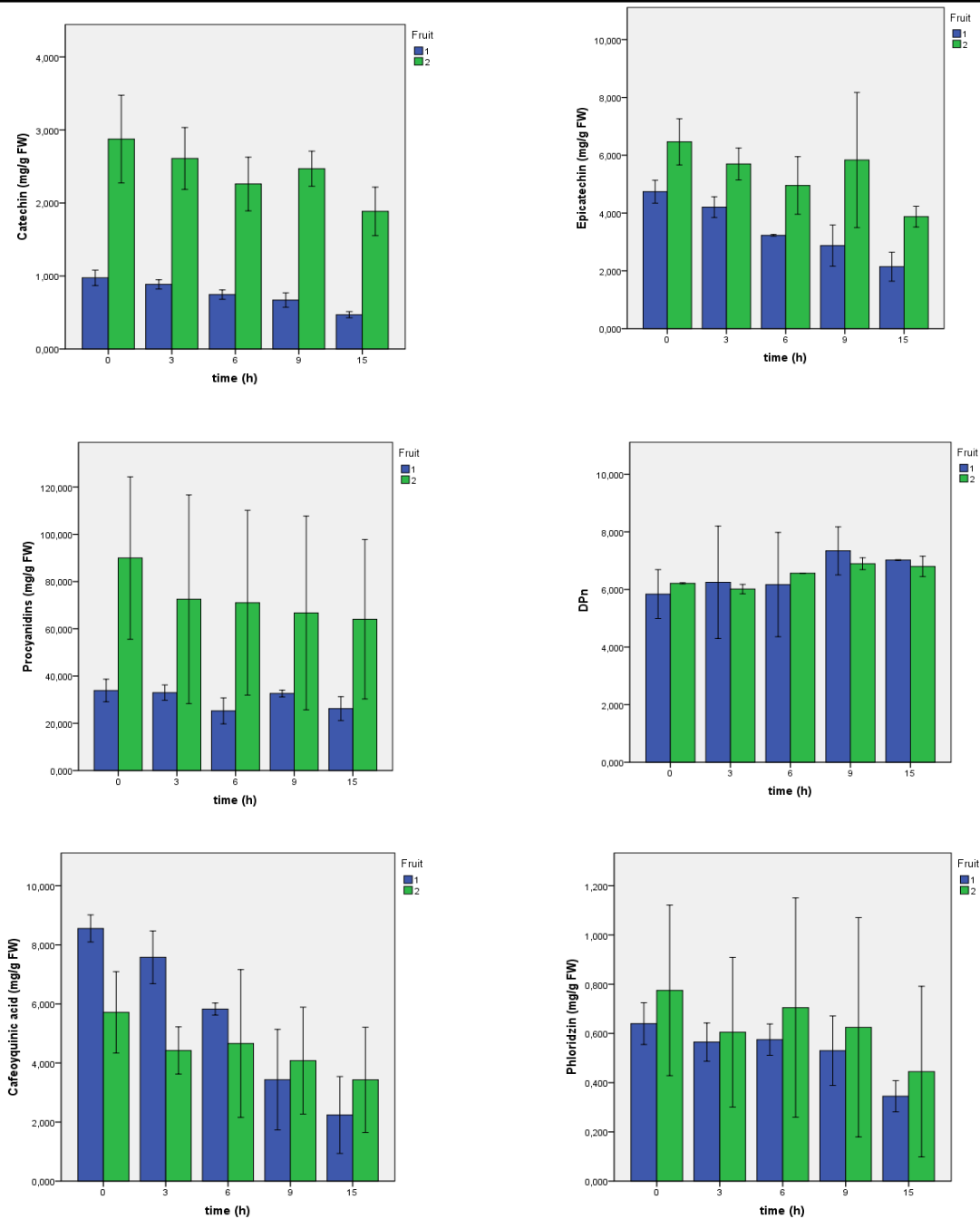


Figure 47. Evolution des composés phénoliques dans des matrices végétales fraîches en forme de tranches au cours du lessivage (moyenne et écart type ($n=2$ par variété)) : variétés de pomme (1) Golden Delicious (2) Granny Smith

Tableau 35. Analyse de variance multifactorielle de matrices végétales fraîches en forme de frites de deux variétés de pommes .

	Df	Sum Square	Mean Square	F value	Pr
Fruit	1	0.008193	0.008193	918.66	2e-16
Temps	6	0.021522	0.003587	402.20	2e-16
Fruit :Temps	5	0.0020280	0.000416	46,65	2e-16
Residuals	44	0.000392	0.000009		

III 2 Lessivage des polyphénols dans les matrices végétales traitées de pommes

III 2.1 Effets des traitements thermiques sur les matrices végétales en forme de tranches

III 2.1.1 Matrices végétales traitées de la variété *Granny Smith*

Les polyphénols de tissus traités de parenchyme et ceux des tissus frais sont représentés sur le même graphe (Figure 48) afin de comparer leur évolution au cours du lessivage. Dans les matrices végétales traitées de la variété *Granny Smith*, la classe des flavan-3-ols monomères, la +(-) catéchine perd 43% et 53% de sa quantité initiale aux températures respectives de 40°C et 70°C. La -(-) epicatechine perdue est estimée à 42 et 50% aux mêmes températures. Seule la +(-) catéchine semble affecté par la déstructuration à 70°C. Les procyanidines subissent des diminutions de 30 et 33%. La perte en procyanidines dans les tissus semble aussi affecter par la déstructuration à 70°C contrairement à l'acide caféoylquinique dont les pertes ne sont que de 40 et 60%. Les matrices végétales surgelées-décongelées subissent des diminutions en flavan-3-ols monomères de 60%. La quantité de procyanidines perdues est de 20%. Quant à l'acide caféoylquinique, la diminution dans les matrices atteint 60%.

CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DE L'EAU DISTILLÉE

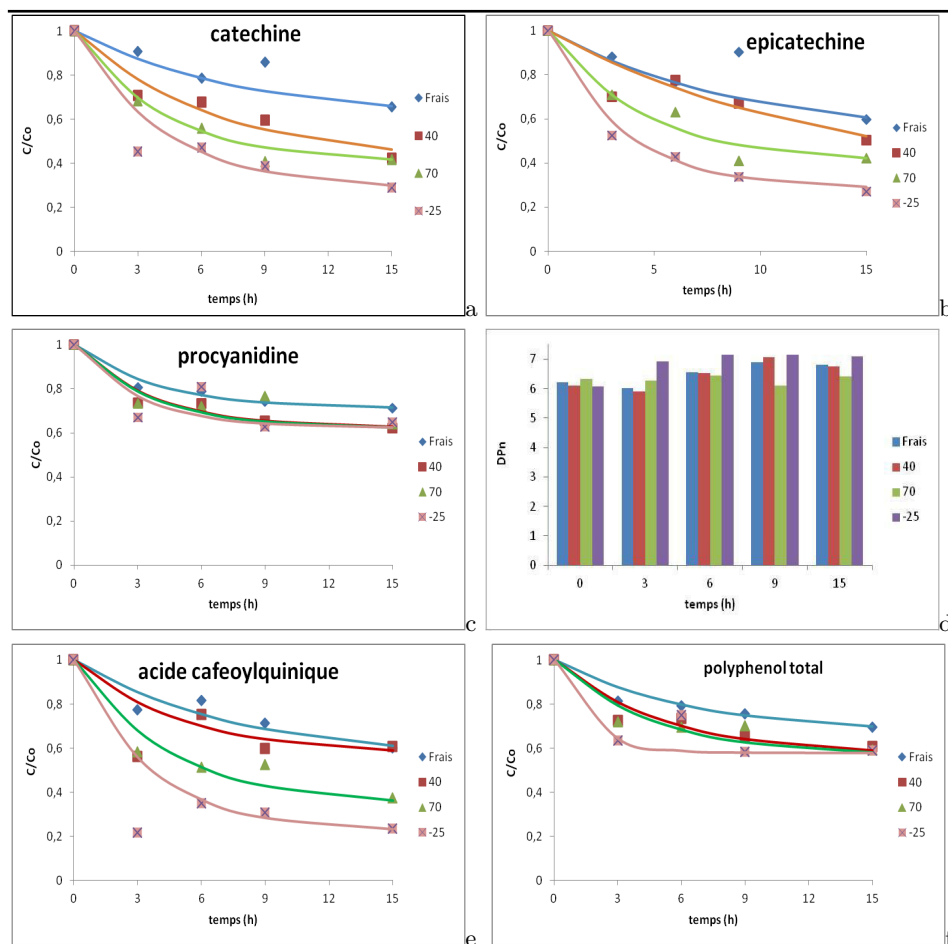


Figure 48. Evolution des composés phénoliques (+ courbes des modèles) de matrices végétales fraîches ou traitées de parenchymes de la variété Granny Smith lors du lessivage ($n=2$) : a) (+)-catéchine, b) (-)-epicatechine, c) procyanidines, d) DPn , e) acide caféoylquinique

III 2.1.2 Matrices végétales de la variété Golden Delicious

Les matrices végétales cuites lessivées ont perdu 52 et 65% de (+) catéchine et 62 et 55% d'(-) epicatechine aux températures respectives de 40 et 70°C (Figure 49). La déstructuration ne semble pas avoir accentuer la diminution des flavan-3-ols monomères. Quant aux procyanidines, les pertes sont de 23 et 28% aux mêmes températures. La perte en acide caféoylquinique est de 40 et 50% à 40 et 70°C. Quant aux matrices végétales surgelées, la perte estimée de (+) catéchine et de (-) épicatechine sont respectivement de 52 et 70%. Les matrices végétales perdent 40% de leur quantité initiale en procyanidines. Cette déstructuration semble diminuer en effet la quantité des flavan-3-ols retenues dans

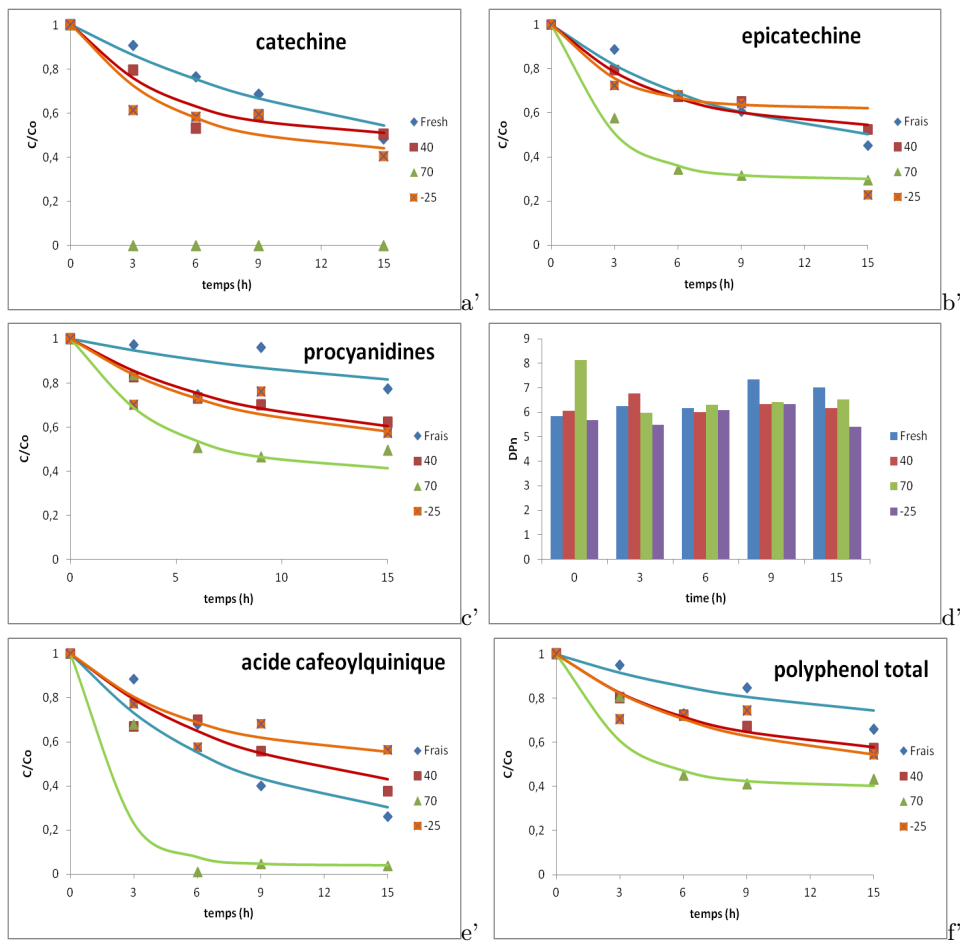


Figure 49. Evolution des composés phénoliques de matrices végétales fraîches ou traitées (+ courbes des modèles) de parenchymes de la variété Golden Delicious lors du lessivage ($n=2$) : a) (+)-catechine, b) (-)-epicatechine, c) procyanidines, d) DPn, e) acide caféoylquinique

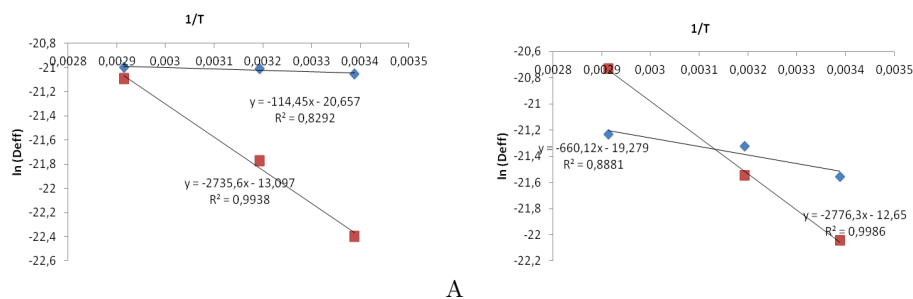


Figure 50. Détermination des énergies d'activation des polyphénols : variétés de pomme Granny Smith (couleur bleue), Golden Delicious (couleur rouge) A) Procyanidines B) Polyphénols totaux

les tissus. La proportion d'acide caféoylquinique retenue est de 40%. Le lessivage des matrices végétales traitées affectent différemment les polyphénols étudiés.

III 2.1.3 Détermination des coefficients de diffusion apparente des polyphénols dans les matrices végétales en forme de tranches

Les estimations des coefficients de diffusion apparente des différents composés sont effectuées avec l'application de l'équation de Fick. L'ajustement des points expérimentaux par le modèle mono-logarithmique correspondant de la solution analytique proposée par Crank (1975), a permis ainsi le calcul des coefficients de diffusion de chacun des composés phénoliques présent dans le parenchyme. Les figures 48 et 49 présentent les profils de chacun des composés phénoliques présents dans le parenchyme des deux variétés de pomme. Le tableau 36 résume les coefficients de diffusion apparente obtenus dans chacune des variétés de pommes à l'état frais ou traité.

Analyse des profils phénoliques obtenus. Les modèles de la diffusion des composés phénoliques ont des allures "exponentielles décroissantes". La comparaison des profils en fonction de l'état de déstructuration des matrices végétales indique une certaine dépendance avec les valeurs de coefficients de diffusion apparente. C'est ainsi que :

- **A l'état frais**, les coefficients de diffusion apparente (D_{eff}) estimées (Tableau 36) des polyphénols totaux des matrices végétales des variétés Granny Smith et de Golden Delicious sont $1,74 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $1,07 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Les valeurs des coefficients de diffusion apparente des flavan-3-ols monomères sont plus grandes dans les matrices végétales des variétés de Granny Smith que de Golden Delicious. Quant

aux procyanidines, la valeur estimée dans les matrices végétales de la variété Granny Smith des procyanidines vaut plus de trois fois celles des matrices végétales de la variété Golden Delicious.

- **Sur les matrices végétales déstructurées**, les coefficients de diffusion apparente des polyphénols totaux obtenus s'accroissent dans chacun des parenchymes. A 40°C, la valeur de D_{eff} de la variété Granny Smith augmente pour atteindre $2,20 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ tandis que celle de la Golden Delicious est de $1,76 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. A 70°C, les valeurs de D_{eff} subissent des augmentations dans les matrices des deux variétés de pommes.

Ces dépendances avec les températures aboutissent aux énergies d'activation de polyphénols totaux qui sont 2 et 11,61 Kcal/mol et de 11,44 et 0,5 Kcal/mol pour les procyanidines respectivement pour les variétés de Granny Smith et Golden Delicious (Figures 50A et 50B). La déstructuration à -25/4°C provoque d'importantes augmentations de la diffusion des polyphénols dans les matrices de la variété Granny Smith. Les matrices de la variété Golden Delicious, connaissent elles aussi un accroissement des valeurs de coefficients de diffusion apparente avec une valeur de $1,56 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour les polyphénols totaux.

Tableau 36. Estimation des coefficients de diffusion apparente D_{eff} ($10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) des différents composés phénoliques des parenchymes de variétés de pommes fraîches ou traitées en forme de tranches (coefficient de variation de 40%).

Variété de pomme	Temperature (°C)	CAT	EPI	PCA	CQA	pCQ	XPL	PLZ	PT
Golden Delicious	Frais	0,88	1,40	0,75	1,54	0,73	0,32	0,30	1,07
	40	2,43	2,23	1,40	1,36	4,30	4,18	1,71	1,76
	70	n.d	4,04	2,76	6,08	n.d	2,97	1,25	3,98
	-25	2,42	3,81	1,56	1,96	3,43	5,56	7,56	1,56
Granny Smith	Frais	1,43	1,23	2,88	1,46	-	-	2,03	1,74
	40	1,72	0,86	3,00	2,20	2,20			2,20
	70	2,64	2,49	3,04	2,49	2,49			2,41
	-25	2,66	3,18	3,61	3,14	3,14	-	-	3,98

*n.d : non détectable

**III 2.1.4 Détermination des coefficients de diffusion apparente des
polyphénols dans la Matrice-”Frites”**

Les estimations des coefficients de diffusion apparente des matrices-Frites de pommes sont résumées dans le tableau 37. Les valeurs de D_{eff} sont estimées pour les deux épaisseurs de ”frites”. Cette expérience n’a concerné que la variété Golden Delicious. Seule une épaisseur de 1 cm est choisie pour la variété Granny Smith.

Dans les matrices végétales Golden Delicious, les valeurs de D_{eff} semblent être peu affectées par les épaisseurs. En effet, les valeurs estimées sont plus grandes pour l’épaisseur de 1 cm. Le coefficient de diffusion apparente des procyanidines passe de $0,55 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à $0,42 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Dans les matrices végétales Granny Smith, les coefficients de diffusion estimées des différents composés phénoliques apparaissent sensiblement moins importantes que celles de Golden Delicious de 1 cm, la valeur étant $0,58 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Il semblerait que selon la variété de pomme, les composés phénoliques ont des comportements peu différents.

Tableau 37. Coefficients de diffusion apparente des composés phénoliques des matrices végétales - frites ($\times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) (coefficient de variation de 40%).

Variété de pomme	Température (°C)	E (mm)	CAT	EPI	PCA	CQA	pCQ	XPL	PLZ
Golden Delicious	Frais	10	-	0,72	0,55	0,70	0,59	0,68	0,69
		7	-	0,42	0,42	0,37	0,30	0,36	0,16
Granny Smith	Frais	10	0,54	0,58	0,47	0,77	0,42	0,92	0,25

III 2.2 Pomme à cidre (variété Guillevic)

III 2.2.1 Cinétique de diminution des composés phénoliques dans les matrices végétales de pomme au cours du lessivage

Le changement de la composition en composés phénoliques en fonction du temps à différentes températures est représenté sur les figures 51a, 51b, 51c. A 4°C, la quantité de procyanidines détectées au bout de 15h de trempage dans les tissus représente 50% de la quantité initiale. Concernant les acides hydroxycinnamiques, la quantité d’acide

caféoylquinique perdue est de 40% et celle de l'acide p-coumarique quinique est de 50%. Pour le groupe des dihydrochalcones, il y a une perte de 40% des xyloglucoside de phlorétine et 50% de phloridzine. A 10°C, les pertes s'accroissent pour chacun des composés phénoliques présents dans le parenchyme de la pomme. Les pertes en procyanidines, acide caféoylquinique et en phloridzine atteignent 60% de leurs quantités initiales. Celle de l'acide para coumarique quinique et le xyloglucoside de phlorétine dépassent les 70% (Figure Annexe C). La température de 22°C affecte également le rendement d'extraction des composés phénoliques. Les quantités détectées dans les tissus supposent des pertes qui avoisinent les 80% pour les composés phénoliques présents dans le tissu végétal.

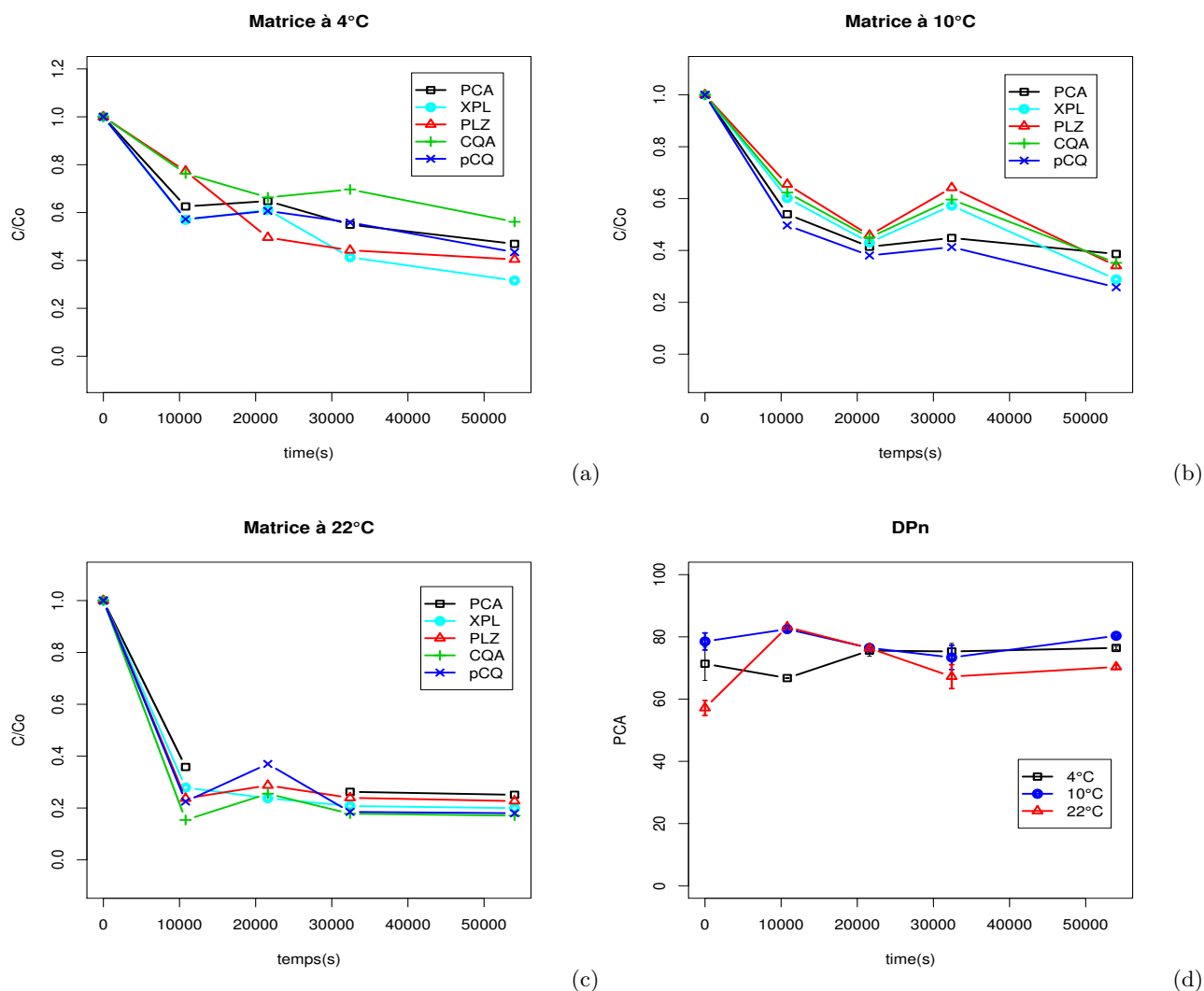


Figure 51. Comportement des composés phénoliques (moyenne) dans les matrices végétales de variété Guillevic au cours du lessivage dans l'eau distillée aux températures de 4 °C (a), 10°C (b), 22°C (c). DPN des procyanidines. ($n=2$).

III 2.2.2 Estimation des coefficients de diffusion apparente

Les estimations des coefficients de diffusion apparente de chacun des composés avec l'équation de Fick sont données dans le tableau 38. Les valeurs D_{eff} des procyanidines augmentent avec la température; elles passent ainsi de $1,76 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$ à $6,08 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$. A la température de 22°C, les matrices végétales de la variété Guillevic présentent les plus grands coefficients de diffusion apparente pour le groupe des polyphénols majeurs (Procyanidines et acide caféoylquinique).

Tableau 38. Coefficients de diffusion apparente des composés phénoliques des matrices végétales de la variété Guillevic à différentes températures ($10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) (coefficient de variation de 40%).

Température (°C)	Composés phénoliques	D_{eff}	C_{∞}/C_o
4	Procyanidine	1,76	0,46
	Acide cafeoylquinique	2,32	0,54
	Acide p coumarique qui- nique	2,15	0,43
	Xyloglucoside de phlorétine	2,49	0,32
	Phloridzine	3,12	0,41
10	Procyanidines	3,96	0,38
	Acide cafeoylquinique	3,24	0,35
	Acide p coumarique qui- nique	3,44	0,26
	Xyloglucoside de phlorétine	3,12	0,30
	Phloridzine	3,18	0,35
22	Procyanidine	6,08	0,25
	Acide cafeoylquinique	5,80	0,17
	Acide p coumarique qui- nique	0,76	0,17
	Xyloglucoside de phlorétine	7,48	0,20
	Phloridzine	5,20	0,22

IV Discussion

Diffusion des sucres

Les coefficients de diffusion apparente estimés, à la suite de l'application de Fick, mettent en évidence le phénomène de diffusion des solutés étudiés. A l'état frais, cette diffusion à la température de 20°C serait due à de fortes différences de pressions osmotiques. En effet, l'infiltration massive d'eau dans les cellules à travers leur membranes, provoquant une forte pression de turgescence, conduit à leur éclatement (Leach, 1993). Les matrices végétales imbibées d'eau conduisent, à l'échelle microstructurale, à la rupture des cellules (Lin et Pitt, 1985). La valeur du coefficient de diffusion apparente des matrices végétales fraîches de Golden Delicious ($1,82 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) est plus élevée que celles de Jemai et Vorobiev (2002) ($2,52 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) et de Leach et al. (1995) ($1,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Les deux auteurs ont utilisé des tissus de parenchymes de Golden Delicious. Le coefficient de diffusion apparente des sucres totaux de la variété Granny Smith est conforme à la littérature.

L'augmentation de la diffusion des sucres totaux à partir des matrices traitées est due à la dégradation des barrières physiologiques de la cellule. En effet, dans la littérature (Dousse, 1978, Gekas et al., 1993; Wenz et al., 1995; Tufvesson, 1995) il est noté que ces barrières commencent à se dégrader au delà de 40°C. Chassagne-Berces et al. (2009) ont montré qu'à la suite de la surgélation - décongélation de parenchyme, il n'y avait pas de vacuoles intactes, ce qui pourrait expliquer les valeurs de coefficients de diffusion apparente accrues sur les échantillons analysés. L'augmentation de la température de déstructuration s'accompagne de ce fait de celles des coefficients de diffusion apparente des sucres (Kays, 1991; Lazarides et al., 1997). À l'échelle microstructurale, la paroi, le tonoplaste et la membrane plasmique des cellules apparaissent comme des obstacles naturels contre la diffusion des sucres totaux. Les échanges avec le milieu extracellulaire s'opèrent au niveau de membranes plasmique au travers de protéines transmembranaires et les pores des parois des cellules (Lazarides et al., 1997).

Diffusion des polyphénols

Les teneurs en polyphénols dosées dans les matrices fraîches avant lessivage sont similaires à celles obtenues dans la littérature (Guyot et al., 2002; Sanoner et al., 1999). L'évolution de la quantité de différentes classes apparaît dépendant d'un certain nombre de paramètres notamment l'épaisseur, la forme et l'état de dégradation des matrices. La température du milieu de diffusion apparaît aussi déterminante. **A l'état frais**, les courbes "exponentielles décroissantes" issues décrivent le phénomène de migration de ces composés hors des matrices végétales des variétés de pomme. En effet, il y a différentes étapes dans la diffusion de chacun des polyphénols selon Pinelo et al. (2008). La partie de forte pente représente une forte migration des composés les moins liés (vacuoles). C'est l'étape dite de "lavage" . La seconde étape pour la partie de pente moins forte correspond aux composés phénoliques moins fortement liés aux polysaccharides pariétaux qui diffusent hors des matrices végétales. La dernière étape pourrait concerner ceux qui sont fortement liés aux matrices.

La variabilité dans la proportion de polyphénols retenus dans les matrices végétales est dépendante des caractéristiques chimiques telle que la composition, la stéréochimie ou le degré de polymérisation des phénols concernés (Le Bourvellec et al., 2005). Cependant, comme l'a notifié Renard (2005), la diminution des polyphénols à la suite d'un procédé pourrait avoir diverses origines. Outre la diffusion comme supposée dans ces résultats, certains composés tels que les procyanidines pourraient être retenues par des liaisons non covalentes par les composants pariétaux des matrices végétales (WatreLOT, 2013).

La dégradation thermique des tissus parenchymateux

Cette dégradation affectant principalement la pectine, qui constitue un facteur de résistance dominant contre le transfert de matière (Varzakas et al., 2005), elle conduit à la diffusion des phénols. Les modifications de la structure des cellules affectent différemment les coefficients de diffusion apparente des classes de polyphénols présents. Outre les sous estimations dues à la variabilité des données expérimentaux, les diffusions des polyphénols augmentent avec l'augmentation de la température de déstructuration. L'augmentation de la porosité des matrices occasionnée par les traitements, à l'échelle macroscopique, et l'absence de barrières physiologiques telles que les tonoplastes, les membranes plasmiques

et des parois cellulaires s'accompagnent aussi de l'accroissement des valeurs D_{eff} (Pinelo et al., 2008).

L'épaisseur des matrices végétales sur la diffusion apparaît en outre comme un facteur. Ce facteur semble influencer l'estimation des coefficients de diffusion apparente. La baisse des coefficients de diffusion pourrait être le fait que le phénomène n'étant pas purement diffusionnel. Des travaux antérieurs, menés (Scharwtzberg et Chao, 1982) sur l'effet de l'épaisseur de matrices sur la diffusion, ont révélé l'influence des réseaux vasculaires. En effet, moins la matrice de fruit est épaisse, moins la diffusion est importante. Les molécules diffusantes sont alors confrontées à des masses de cellules. Tandis que dans la matrice plus épaisse, la diffusion se déroule à travers le système vasculaire. Toutefois, les travaux de Pinelo et al. (2008) ont montré que l'augmentation de la taille de particules diminuait les valeur D_{eff} des polyphénols . **L'influence de la température du milieu diffusant** affecte la valeur D_{eff} . Les résultats relatifs à la variété Guillevic attestent cela. Les travaux menés par (Pinelo et al., 2008) ont aussi confirmé la température comme facteur du milieu diffusant.

Mécanisme de transfert des polyphénols. La structure d'une cellule intacte (I) a une perméabilité sélective ; ce qui conduit à la libre circulation de molécules de petites tailles (eau, certains polyphénols ...) tandis que les molécules de plus grandes tailles comme les sucroses sont retenus. Les traitements thermiques provoquent la dégradation de la structure de la cellule (II). Les principaux obstacles contre la diffusion du contenu vacuolaire se trouvent fortement dégradé : tonoplaste, membrane plasmique et paroi cellulaire. Cela a alors pour conséquence, l'augmentation de la diffusion des molécules d'intérêt dont les polyphénols (III) (Figure 52).

V Conclusion

La migration des composés phénoliques hors des matrices végétales des variétés de pomme au cours du lessivage dans l'eau distillée a été mise en évidence. La déstructuration des fruits induit une modification dans le rendement d'extraction des sucres et des composés phénoliques. Une augmentation de la quantité de matière est constatée au cours du lessivage. L'application de la seconde loi de Fick a permis l'estimation des coefficients de diffusion. Le ratio solide liquide, la texture des matrices végétales, leur épaisseur et la durée du lessivage constituent des facteurs dans le transfert des sucres et des polyphénols hors des matrices végétales. Outre la complexité des modèles mathématiques, il apparaît dans les équations de nombreux paramètres qui ont une signification physique, mais dont la valeur est difficilement accessible expérimentalement. Ce problème est d'autant plus crucial que la diversité de structure et de composition des fruits ne permet pas d'avoir une approche facilement généralisable.

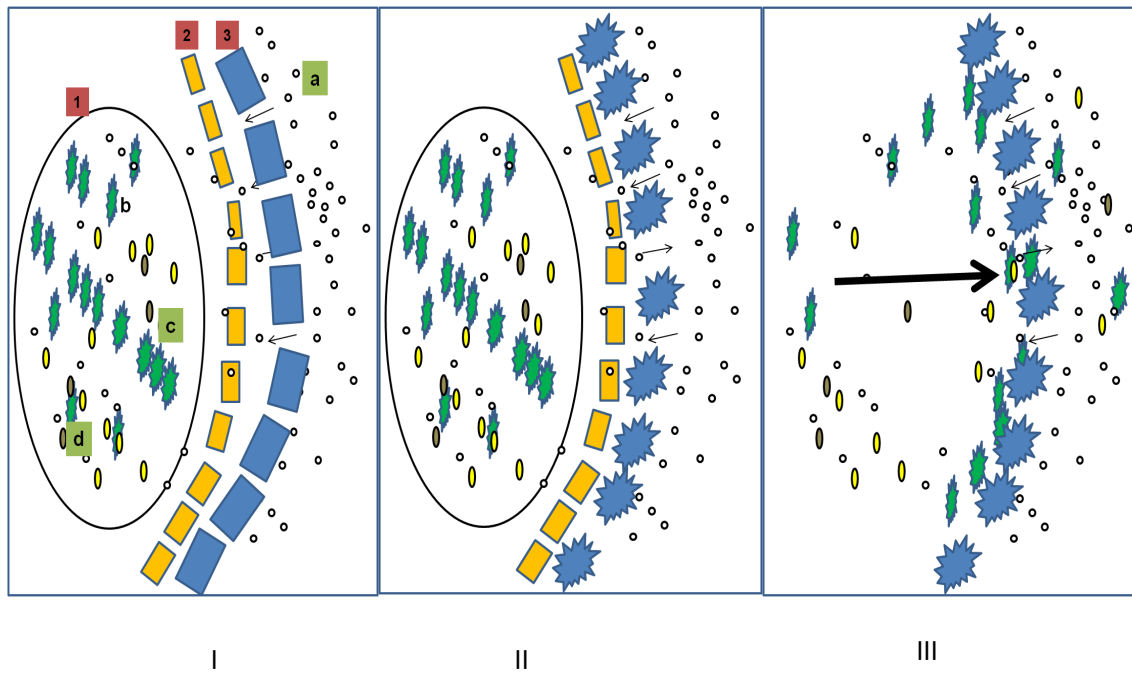


Figure 52. Etapes I, II et III du mécanisme de migration des polyphénols (b,c,d) et d'échange d'eaux (a) suite aux dégradations de la paroi cellulaire (3), de la membrane plasmique (2) et du tonoplaste (1) au cours du lessivage

Transfert de matière lors du lessivage dans des solutions osmotiques

Ce chapitre porte sur le comportement des composés phénoliques dans des solutions à différentes concentrations de mannitol. Il s'agit de mesurer l'impact du milieu de lessivage sur la diffusion de solutés notamment des polyphénols. Dans l'hypothèse qu'en présence d'une certaine concentration d'agent osmotique, la dégradation de l'organisation structurale des cellules, voir des tissus étant limitée, le rendement d'extraction des polyphénols devrait en être influencé.

I Détermination des points isotoniques

Dans les parenchymes de pommes, durant l'immersion dans les différentes solutions osmotiques, la pression de turgescence diminue au fur et à mesure que la concentration de la solution en mannitol augmente. Au niveau des échantillons, on constate (Figure 53) :

- l'augmentation de leurs volumes dans les solutions hypotoniques dont la concentration peut aller jusqu'à 0,4 M ou 0,6 M selon la variété de pomme. Ce changement de volume traduit une entrée d'eau dans les matrices végétales.
- Au point isotonique, les pressions de turgescences dans les matrices végétales des variétés de Granny Smith et de Golden Delicious sont respectivement de -1,15 et à -1,49 MPa (Tableaux 39 et 40). Ces valeurs sont proches de celles obtenues par

CHAPITRE III. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DES SOLUTIONS OSMOTIQUES

Alamar et al. (2008) sur d'autres variétés de pommes notamment le Jonagored, -1,35 MPa et le Braeburn -1,23 MPa. Lin et Pitt (1985) ont obtenu des pressions de turgescences sur les variétés McIntosh et Ida Red apple dont les valeurs étaient supérieures à -1,70 MPa.

- une diminution du volume des échantillons s'opère au delà des points isotoniques. Les solutions hypertoniques provoquent alors une déshydratation des tissus (Lin et Pitt, 1985; Rodrigo et al., 1997a). Les morceaux de pommes perdent de l'eau. Les cellules se retrouvent dans des états de plasmolyse plus ou moins modérées.

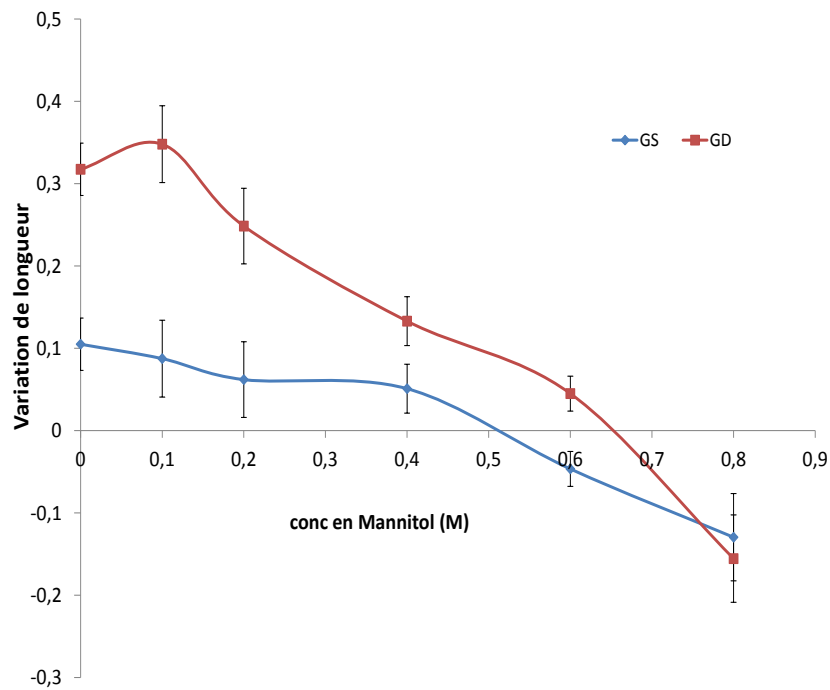


Figure 53. Changement de volume des parenchymes de deux variétés de pomme de table dans des milieux osmotiques

Tableau 39. Evolution des pressions osmotiques, turgescences de parenchymes de variété Granny Smith dans des solutions à différente concentration en mannitol ($n=2$).

Concentration en mannitol (M)	Potentiel hydrique (MPa)	Pression osmotique (MPa)	Pression de turgescence (MPa)
0	0,00	-1,18	1,18
0,1	-0,23	-1,17	0,94
0,2	-0,46	-1,17	0,71
0,4	-0,92	-1,16	0,24
0,5	-1,15	-1,15	0,00
0,6	-1,38	-1,14	-0,24
0,8	-1,84	-1,12	-0,72
matrices végétales fraîches	-1,27*	-1,15*	-0,12*

*Données approximatives issues du changement relative de volume

Tableau 40. Évolution des pressions osmotiques, turgescences de parenchyme de la variété Golden Delicious dans des solutions à différente concentration en mannitol ($n=2$).

Concentration en mannitol (M)	Potentiel hydrique (MPa)	Pression osmotique (MPa)	Pression de turgescence (MPa)
0	0,00	-1,47	1,47
0,1	-0,23	-1,60	1,37
0,2	-0,46	-1,57	1,11
0,4	-0,92	-1,53	0,61
0,6	-1,38	-1,51	0,13
0,65	-1,49	-1,49	0,00
0,8	-1,84	-1,45	-0,39
matrices végétales fraîches	-1,50*	-1,34*	-0,16*

*Données approximatives issues du changement relative de volume

II Bilan de matières

II 1 Evolution de la matière sèche au cours du lessivage

La matière sèche des échantillons de pommes a subi différemment les conséquences du processus de lessivage dans les solutions osmotiques. L'analyse de variance sur la matière sèche (Tableau 41) montre que l'effet variétal, l'effet mannitol, l'effet du temps de lessivage et l'interaction des deux derniers effets sont significatifs ($p < 0,05$).

Au niveau des matrices végétales de la variété Golden Delicious (Figure 54 B), une diminution de perte de la teneur en matière sèche s'opère au fur et à mesure de l'augmen-

CHAPITRE III. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DES SOLUTIONS OSMOTIQUES

tation de la concentration en mannitol. Cette diminution se traduit au cours du lessivage à partir de 0,4 M, par une évolution non significative de matière sèche ($p > 0,05$). Au niveau des matrices végétales de variété Granny Smith (Figure 54 A), le mannitol agit différemment sur la perte de la matière sèche. Seule dans la solution sans mannitol, la perte de matière est significative ($p < 0,05$). Dans les solutions de mannitol, les pertes ne sont pas significatives ($p > 0,05$). Les constantes de l'évolution de la matière sèche dans différentes solutions de mannitol ont été estimées à la suite de l'application des solutions analytiques de Crank (1975). Les valeurs de la matière sèche à l'équilibre des différents milieux ont aussi été déterminées (Tableau 42).

Tableau 41. Valeurs F de Fisher et probabilités P associées de ANOVA multifactorielle au cours du lessivage de pommes dans des solutions de mannitol .

Variables	F	P
Effet variété	12,92	0,00
Effet Mannitol	27,18	0,00
Effet Temps	10,16	0,00
Effet variété*Mannitol	1,34	0,28
Effet variété *temps	0,40	0,81
Effet Mannitol *temps	2,29	0,03
Effet variété *Mannitol *temps	0,43	0,94

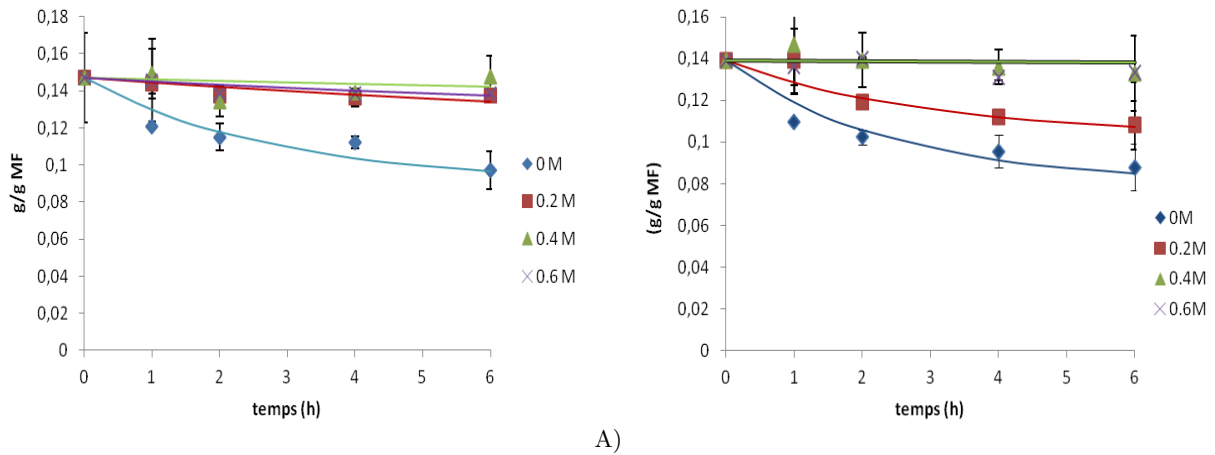


Figure 54. Evolution de matières sèches au cours du lessivage dans des solutions à différentes concentrations de mannitol de deux variétés de pomme (moyenne, écart type $n=3$) : A) Granny Smith et B) Golden Delicious

Tableau 42. Coefficients de diffusion apparente de matières sèches

variété	Concentration en mannitol	Coefficients de diffusion apparente C_{∞}/C_0	
Granny Smith	0	$1,01 \times 10^{-09}$	0,65
	0,2	$0,20 \times 10^{-09}$	0,91
	0,4	$0,06 \times 10^{-09}$	0,96
	0,6	$0,23 \times 10^{-09}$	0,93
Golden Delicious	0	$1,17 \cdot 10^{-9}$	0,63
	0,2	$0,95 \cdot 10^{-09}$	0,78
	0,4	$0,057 \cdot 10^{-09}$	0,96
	0,6	$0,061 \cdot 10^{-09}$	0,99

II 2 Évolution des sucres totaux au cours du lessivage

Le tableau d'analyse de variance (Tableau 43) permet de mettre en évidence la différence de comportement des sucres contenus dans les matrices végétales des pommes étudiées. Outre la différence due à la variété, les impacts du mannitol et de la durée du lessivage sont significatifs. Les pertes en sucres des matrices végétales ont l'allure d'une courbe logarithmique décroissante.

En effet, à 0 M de Mannitol, la variété Granny Smith perd 0, 28, 37, 42 et 46% de sucres totaux tandis la variété Golden Delicious 0, 18, 22, 31 et 32% respectivement au

CHAPITRE III. TRANSFERT DE MATIÈRE LORS DU LESSIVAGE DANS DES SOLUTIONS OSMOTIQUES

temps 0, 1,2, 4 et 6 h de diffusion. A 0,2 M de Mannitol, la perte de la variété Granny Smith est de 0, 26, 27, 32 et 36% et celle de Golden Delicious, de 0, 14, 16, 15 et 25%. A 0,4 M de Mannitol, alors que la variété Granny Smith continue à perdre du sucre à raison de 0, 17, 29, 32 et 23 %, la variété Golden Delicious connaît un gain de 11% et 3% , suivit de perte de 10% et 5 %. A 0,6 M de Mannitol, la variété Granny Smith perd 0, 8, 27, 41 et 33% de sucres et la Granny Smith en perd, 0, 3, 6, 9 et 15%.

L'augmentation de la concentration en mannitol provoque une diminution de perte des sucres totaux au terme du lessivage (15 h). Il apparaît à travers ces résultats, un effet combiné des effets principaux que sont le temps, la variété et la concentration en mannitol. Les coefficients de diffusions des sucres sont ainsi résumés dans le tableau 44.

Tableau 43. Valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA multifactorielle des sucres totaux au cours du lessivage de pommes dans des solutions de mannitol .

Variables	F	P
Effet variété	462,23	0,00
Effet Mannitol	19,84	0,00
Effet Temps	34,201	0,00
Effet variété*Mannitol	4,95	0,00
Effet variété *temps	11,94	0,00
Effet Mannitol *temps	9,68	0,00
Effet variété *Mannitol *temps	6,03	0,00

Tableau 44. Coefficients de diffusion apparente des sucres totaux dans les solutions à différente concentration en mannitol

Concentration en mannitol (M)	Golden Delicious	Granny Smith
0	$1,81 \times 10^{-09}$	$2,48 \times 10^{-09}$
0,2	$1,31 \times 10^{-09}$	$2,01 \times 10^{-09}$
0,4	-	$2,15 \times 10^{-09}$
0,6	$0,29 \times 10^{-09}$	$1,43 \times 10^{-09}$

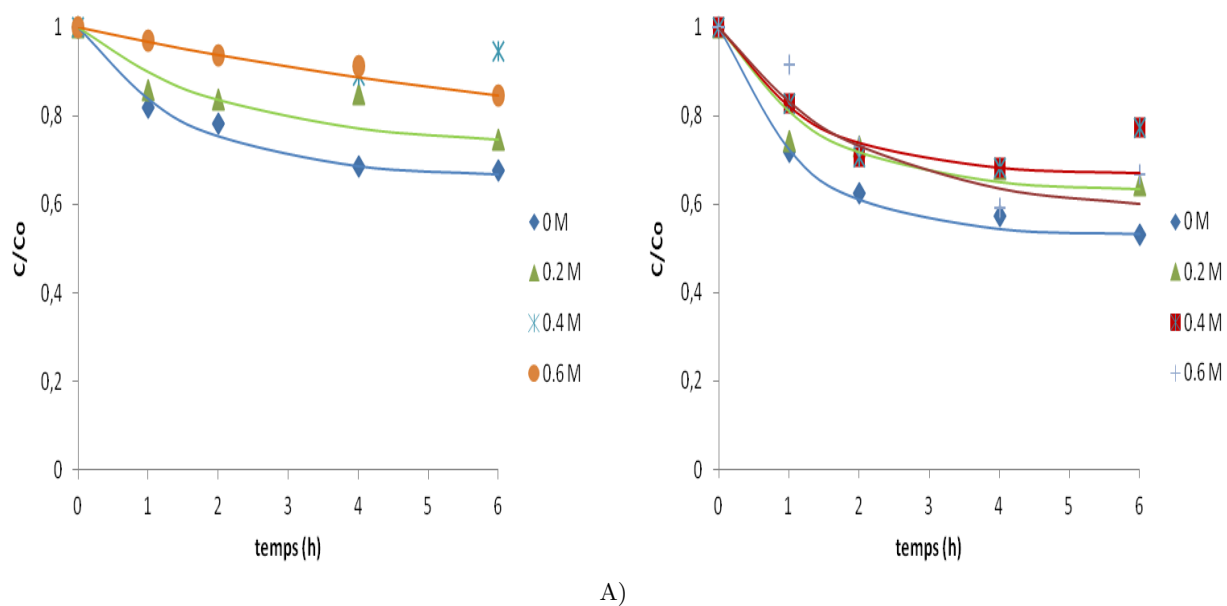


Figure 55. Comportement des sucres totaux dans les solutions à différentes concentrations de mannitol de matrices végétales des variétés de pomme A) Golden Delicious B) Granny Smith

III Comportement des polyphénols

III 1 Effet de la variation de concentration en mannitol sur la diffusion des différents composés phénoliques

L'augmentation de la concentration en mannitol s'accompagne d'un changement dans la diffusion des différentes classes de composés phénoliques (Figures 56 et 57).

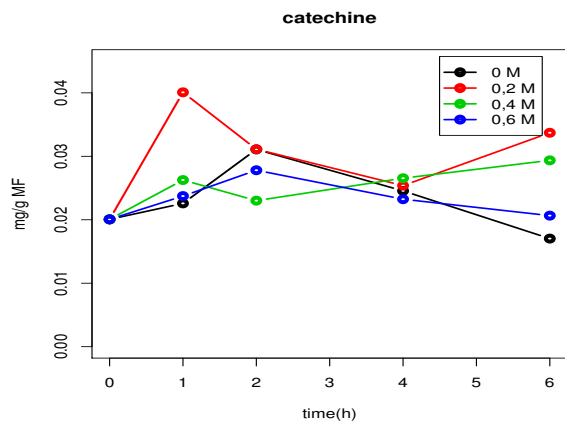
1. La classe de flavan-3-ols :

- Les monomères (+)-catéchine et (-)-epicatechine dans l'eau distillée subissent des pertes relativement plus importantes comparées aux solutions à différentes concentrations de mannitol. Dans les matrices Granny Smith, une augmentation de catéchines est constatée par rapport à la quantité initiale ; la diminution ne débute qu'à partir de 4 h. A 6 h de lessivage, la (-) + catéchine subit une perte de 15%. Cependant aucune diminution de la quantité initiale de (-) + catéchine à partir des matrices n'est constaté dans les solutions de différentes concentration de mannitol. En revanche, dans certains cas, la (-) + catéchine connaît de légère augmentation.

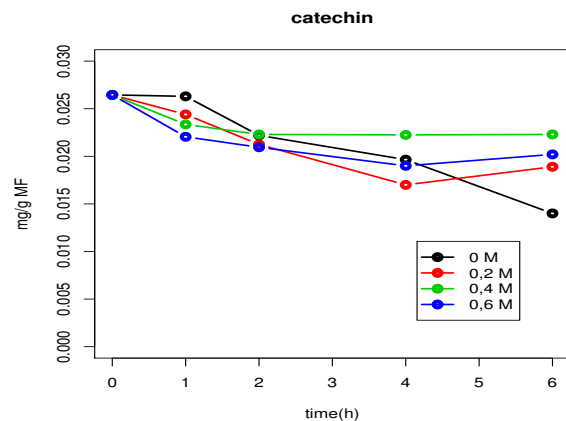
L'(-)- epicatechine connaît des diminutions progressives allant de 30% jusqu'à 47% dans l'eau distillée. Aucune diminution n'est constatée dans les solutions de mannitol. La diffusion de la (+)-catéchine des matrices végétales de la variété Golden Delicious dans l'eau distillée débute après de 2 h de lessivage avec 16% de perte ; la perte atteint 47% après 6 h de temps. Des baisses progressives sont constatées dans les tissus immergés dans les solutions à différentes concentration de mannitol. Les pertes au bout de 6 h sont 27, 16 et 24% au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en mannitol. L' (-)-epicatechine diminue aussi progressivement dans l'eau distillée. Cette molécule subit ainsi une perte 20% en 1 h qui finit par atteindre 42% à la fin de 6 h de lessivage. Dans le gradient de solutions de mannitol, des pertes (30%) relativement moins importantes quelque que soit la concentration, sont observées.

Aucune perte en flavan-3-ols monomère de la variété Granny Smith n'est constatée dans les solutions de mannitol contrairement à celle de Golden Delicious.

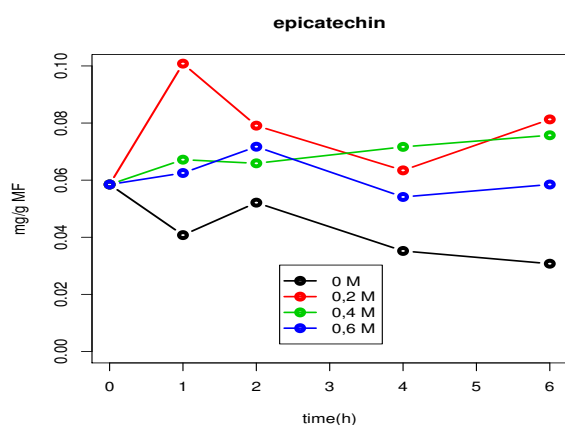
- Les procyanidines des matrices végétales de la variété Granny Smith



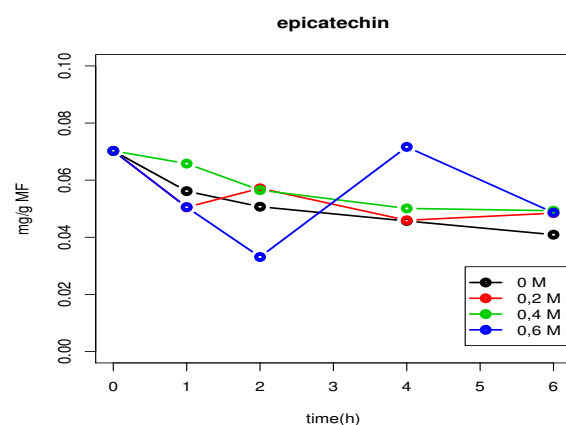
A)



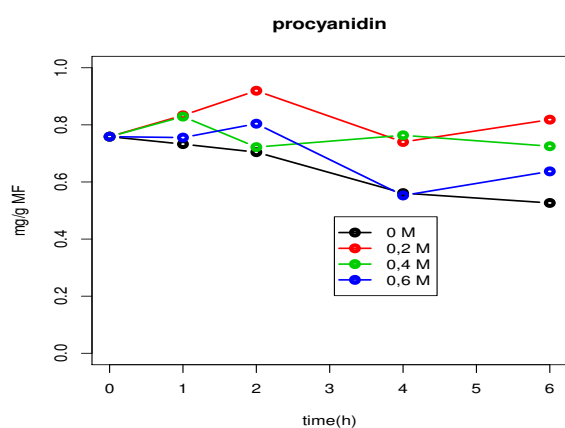
A')



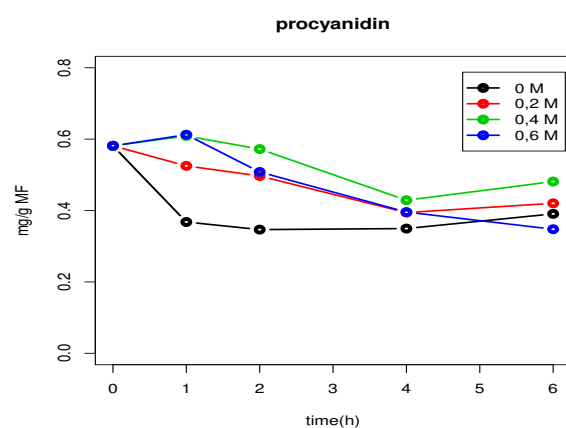
B)



B')



C)



C')

Figure 56. Comportement des flavan-3-ols dans des solutions à différentes concentrations en mannitol. Variété Granny Smith A) catechine B) epicatechine C) procyanidine ; Variété Golden Delicious A') catechine B') epicatechine C') procyanidine (moyenne sur deux répétitions).

diminuent de 26% en 4 h de temps pour atteindre 31% à la fin du lessivage dans l'eau distillée. Aucune diminution de ces molécules n'est constatée dans les matrices immergées dans les solutions à 0,2 et 0,4 M de mannitol. Mais la solution à 0,6 M, une perte de 27-17% de procyanidines est constatée de 4 à 6 h de lessivage.

Le profil des pertes dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious dans l'eau distillée décrit une courbe aux allures "exponentielles décroissantes", la perte moyenne atteint 35%. Cette perte se stabilise autour de 33% dans les solutions de 0,2 et 0,4 M. Cependant dans la solution à 0,6 M, la procyanidine a une baisse peu clarifiée. Elle finit par être retenu dans les matrices.

La diminution des procyanidines semble plus importante dans l'eau distillée.

2. la classe des acides hydroxycinnamiques

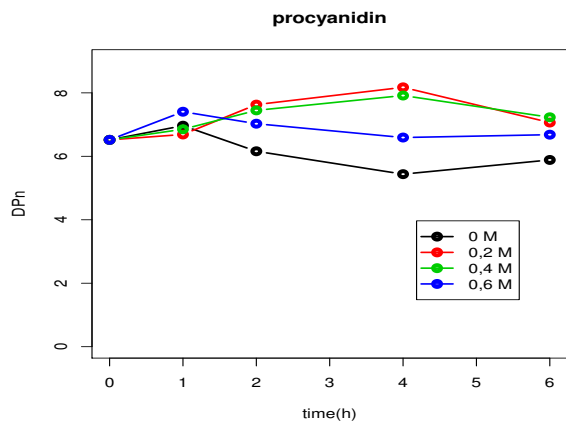
Cette classe de polyphénol a tendance à diminuer au cours du lessivage quelque que soit la variété de pomme. En effet, des matrices végétales de la variété Granny Smith, l'acide caféoylquinique subit des pertes de 48, 46, 29 et 11% tandis que celles de l'acide p-coumarique quinique sont de 11, 79, 76, 54% au bout de 6 h dans l'eau distillée et des solutions de mannitol à concentration graduelle. Les pertes des matrices végétales de la variété Golden Delicious d'acide caféoylquinique sont moins importantes à raison de 35% dans l'eau distillée, deviennent 20, 23 et 15% dans les concentrations graduelles en mannitol. Par contre aucune perte n'est observée au niveau de l'acide para coumarique quinique.

En général, les pertes d'acide caféoylquinique des deux matrices végétales semblent s'atténuer en présence du mannitol alors que le comportement des acides para coumariques reste contrasté. En effet, tandis que leur baisse semble indifférente de la concentration en mannitol chez la Granny Smith, aucune baisse n'est observée par contre dans la Golden Delicious.

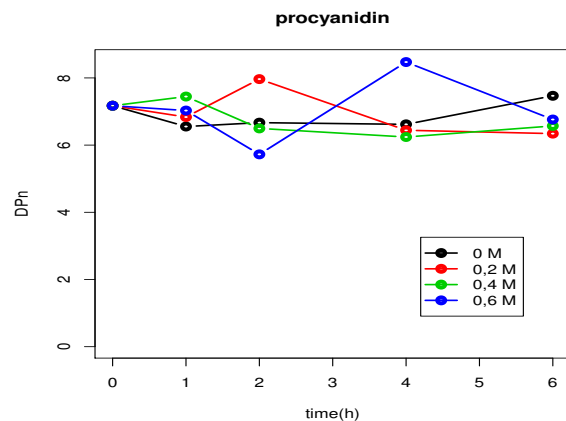
3. la classe de dihydrochalcone

Une tendance de baisse de cette classe de polyphénols a été observée dans les matrices des deux variétés de pomme.

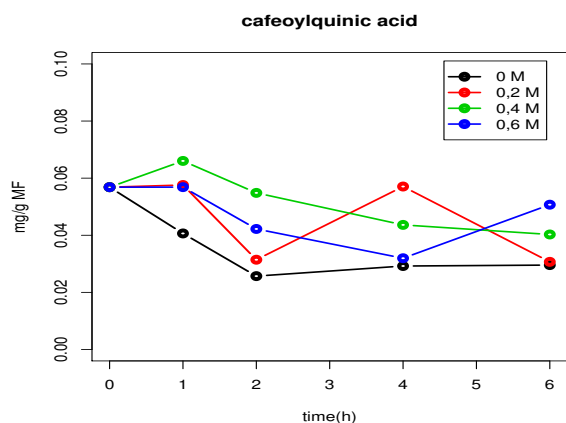
Le xyloglucoside de phlorétine subit dans l'eau distillée une perte de 50%. Les quantités détectées dans les tissus de Granny Smtih après lessivage dans les solutions de 0,2, 0,4



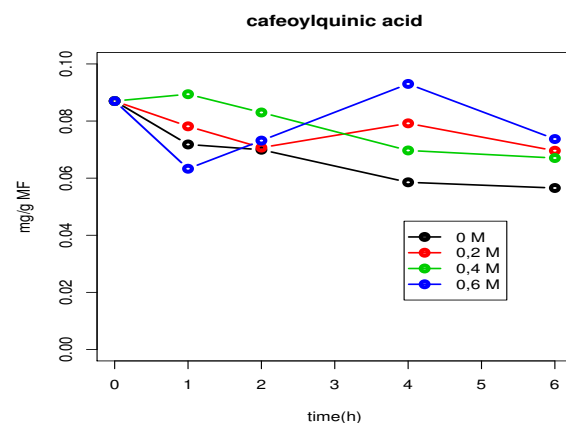
D)



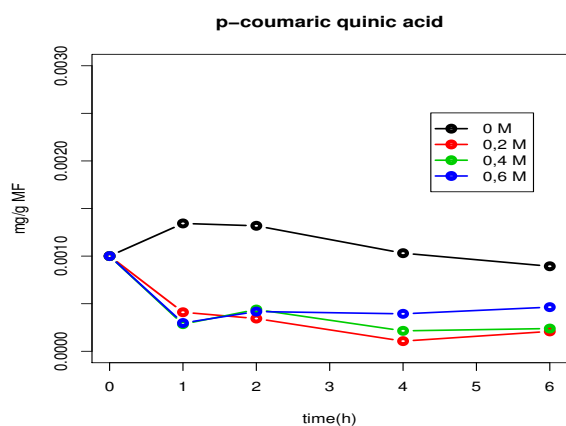
D')



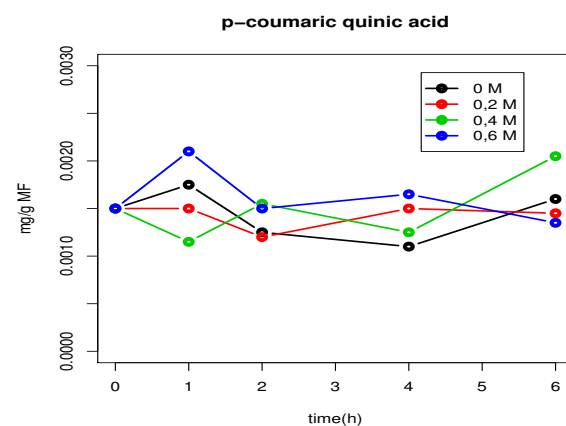
E)



E')



F)



F')

Figure 57. Comportement des acides hydroxyxinnamiques et des dihydrochalcones dans des solutions à différentes concentrations de mannitol. Variété Granny Smith D) DP procyanidine E) acide caféoylquinique F) acide p coumarique quinique; Variété Golden Delicious D') DP procyanidine E') acide caféoylquinique F') acide p coumarique quinique (moyenne sur deux répétitions)

et 0,6 M de mannitol sont respectivement 48, 31 et 33%. Quant à la phloridzine, dans les conditions expérimentales similaires, les pertes sont respectivement 36% que dans l'eau distillée. Dans les matrices végétales Golden Delicious, 50% de perte dans l'eau distillée deviennent respectivement 25, 27 et 20% dans les solutions de mannitol. Quant à la phloridzine, les pertes de 38% dans l'eau distillée sont passées respectivement à 45, 27 et 22% dans les solutions de concentration graduelles de mannitol.

L'augmentation de la concentration en mannitol semble affecter la diffusion des polyphénols au cours du lessivage.

III 2 Estimation des coefficients de diffusion apparents des différents composés phénoliques

La résolution de l'équation de Fick a permis l'obtention de modèles d'ajustement des points expérimentaux. Ces modèles sont présentés sur les figures 56 et 57. Les coefficients de diffusion apparente des différents composés phénoliques ont ainsi pu être déterminés (Tableau 45). Les valeurs de D_{eff} des polyphénols totaux obtenues pour les matrices végétales Golden Delicious, varient de $4,56 \times 10^{-09}$ à $0,76 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ de 0 à 0,6 M de mannitol dans le milieu de diffusion. Outre la non détermination du coefficient de diffusion apparente à 0,2 M, les matrices végétales Granny Smith connaissent une baisse de leurs coefficients allant ainsi de 0,25 à $0,028 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

La classe de flavan-3-ols,

- Monomères : dans les matrices végétales Golden Delicious, la valeur de D_{eff} de (+)-catechine diminue, passant de $1,01 \times 10^{-09}$ à $0,97 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion apparente de l'(-)-epicatechine semble suivre une tendance similaire passant ainsi de $1,52 \times 10^{-09}$ à $0,97 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Les matrices végétales Granny Smith, outre la valeur de D_{eff} à 0 M, aucune diffusion ne s'opère pour les flavan-3-ols monomères dans les solutions osmotiques.
- Polymères : La valeur de D_{eff} obtenue des procyanidines a tendance à baisser avec l'augmentation de la concentration en mannitol du milieu de diffusion dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious. Les valeurs de D_{eff} obtenues à 0 et 0,6 M des matrices végétales Granny Smith sont en baisse aussi.

Tableau 45. Coefficients de diffusion apparente de composés phénoliques de parenchymes de variétés de pomme de table dans des solutions de mannitol (coefficient de variation de 40%) .

Variété	composés phénoliques	concentraion (M)	D_{eff}	C_{∞}/C_0
Golden delicious	CAT	0	$1,10.10^{-09}$	0,66
		0,2	$1,00.10^{-09}$	0,70
		0,4	$1,56.10^{-09}$	0,70
		0,6	$0,97.10^{-09}$	0,81
	EPI	0	$1,52.10^{-09}$	0,60
		0,2	$1,37.10^{-09}$	0,66
		0,4	$1,27.10^{-09}$	0,69
		0,6	$0,97.10^{-09}$	0,81
	PCA	0	$3,13.10^{-09}$	0,72
		0,2	$1,37.10^{-09}$	0,69
		0,4	$0,93.10^{-09}$	0,79
		0,6	$0,76.10^{-09}$	0,62
	CQA	0	$0,76.10^{-09}$	0,60
		0,2	$0,52.10^{-09}$	0,77
		0,4	$0,52.10^{-09}$	0,75
		0,6	$0,49.10^{-09}$	0,85
pCQ	0	nd	nd	
	0,2	nd	nd	
	0,4	nd	nd	
	0,6	nd	nd	
PLZ	0	$2,74.10^{-09}$	0,60	
	0,2	$2,89.10^{-09}$	0,54	
	0,4	$0,92.10^{-09}$	0,79	
	0,6	$0,77.10^{-09}$	0,62	
XPL	0	$1,00.10^{-09}$	0,60	
	0,2	-	-	
	0,4	$0,38.10^{-09}$	0,70	
	0,6	-	-	
PT	0	$4,56.10^{-09}$	0,62	
	0,2	$1,36.10^{-09}$	0,69	
	0,4	$0,92.10^{-09}$	0,79	
	0,6	$0,77.10^{-09}$	0,62	

La classe des acides hydroxycinnamiques :

- la valeur de D_{eff} de l'acide cafeoylquinique, des matrices végétales Granny Smith, diminue de 3,19 à $0,21 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ de 0 à 0,4 M de mannitol. A 0,6 M , une valeur de D_{eff} de $1,98 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ est obtenue. Dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious, la valeur de D_{eff} passe de 0,76 à $0,49 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ de 0 à 0,6 M.
- l'acide para coumarique quinique, dans les matrices végétales la variété Granny Smith a une valeur de D_{eff} qui augmente de 0,128 à $0,506 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans les solutions de 0 à 0,4 M de mannitol. ($1,787$ et $4,706 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) à 0 et 0,2 M de mannitol.

La classe des dihydrochalcones :

- Xyloglucoside de phlorétine a des valeurs des coefficients de diffusion apparente baissent de 1,00 à $0,38 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans les solutions de 0 et 0,4 M dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious. Les matrices végétales de la variété Granny Smith présentent des valeurs de D_{eff} de 2,43 à $1,28 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans des solutions identiques.
- Phloridzine a des valeurs des coefficients de diffusion apparente qui baissent de $2,74 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à $0,77 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans les matrices végétales la variété Golden Delicious dans les solutions de 0 et 0,6 M de mannitol. Les matrices végétales la variété Granny Smith présentent des valeurs de $2,92 \times 10^{-09}$ à $0,88 \times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Tableau 46. Coefficients de diffusion apparente de composés phénoliques de parenchymes des variétés de pomme de table dans des solutions de mannitol (coefficient de variation de 40%) .

Variété	composés phénoliques	concentration (M)	D_{eff}	C_{∞}/C_0
Granny Smith	CAT	0	$0,29.10^{-09}$	0,87
		0,2	n.d*	n.d
		0,4	n.d	n.d
		0,6	n.d	n.d
	EPI	0	$0,38.10^{-09}$	0,53
		0,2	-	-
		0,4	-	-
		0,6	-	-
	PCA	0	$0,19.10^{-09}$	0,69
		0,2	n.d	n.d
		0,4	n.d	n.d
		0,6	n.d	n.d
	CQA	0	$3,19.10^{-09}$	0,65
		0,2	$0,20.10^{-09}$	0,67
		0,4	$0,21.10^{-09}$	0,70
		0,6	$1,99.10^{-09}$	0,66
pCQ	0	$0,13.10^{-09}$	0,70	
	0,2	$0,51.10^{-09}$	0,65	
	0,4	$0,51.10^{-09}$	0,55	
	0,6	n.d	n.d	
PLZ	0	$2,923.10^{-09}$	0,60	
	0,2	n.d		
	0,4	n.d		
	0,6	$0,88.10^{-09}$	0,56	
XPL	0	$2,43.10^{-09}$	0,48	
	0,2	$3,63.10^{-09}$	0,53	
	0,4	$1,28.10^{-09}$	0,67	
	0,6	$2,78.10^{-09}$		
PT	0	$0,25.10^{-09}$	0,67	
	0,2	n.d	n.d	
	0,4	n.d	n.d	
	0,6	$0,27.10^{-09}$	0,85	

*n.d : non déterminé

IV Discussions

L'immersion dans les différentes solutions osmotiques entraîne des changements graduels du volume des morceaux de pommes. Les valeurs des points isotoniques différentes confirmant l'hypothèse sont le fait de leur différence variétale. Ces changements sont provoqués par des entrées ou des sorties d'eau. La variation de la pression de turgescence des cellules provoquées par la modification de la pression osmotique de la solution est un phénomène qui a aussi été observé par Lin et Pitt (1985) lors de leurs expériences sur des parenchymes de pommes. Au point isotonique, l'équilibre de la concentration de sucres instaurent de ce fait un équilibre dans les échanges d'eau. Les parenchymes des échantillons présentent des différences qui serait dues à l'effet variétal. A ce stade, la surface des matrices végétales se comportent ainsi comme une membrane semi-perméable à travers laquelle s'opère les échanges d'eau.

Diffusion des sucres. Comme il a été discuté dans le chapitre précédent, la diffusion des sucres est liée à la dégradation de barrières physiologiques dans la cellule à savoir le tonoplaste, la membrane plasmique et la paroi cellulaire. Ces dégradations sont aussi accentuées par la forte différence de pression osmotique causée sur les cellules du parenchyme au cours de l'immersion. Toutefois, en présence de mannitol, la diminution des pertes en sucres a été révélée. Ce qui ainsi montré que les tissus végétaux subissent moins de dégradation. La différence de pression osmotique baisse de ce fait en présence de mannitol.

La diffusion des sucres totaux en milieu hypotonique provoque l'éclatement de cellules à la suite de forte pression de turgescence. Rodrigues et Mauro (2007) ont ainsi justifié cela par la grande porosité des tissus parenchymateux de la pomme et la forte pression de turgescence. L'augmentation de la pression osmotique à partir 0,5-0,6 M tend à minimiser la différence de pression de part et d'autre de la membrane cellulaire.

En milieu hypertonique débute au niveau de la cellule, le phénomène de plasmolyse modérée, avec sortie d'eau de la cellule. Peu de baisse de sucre s'opère, cela serait due à l'inversion du gradient de concentration (Rodrigues et Mauro, 2007).

Diffusion des composés phénoliques. D'une façon générale, la sortie des polyphénols apparaît plus marquée lors du lessivage dans l'eau distillée. Par une approche à l'échelle microstructurale du phénomène, l'un des points critiques atteint ; ce qui provoquerait (Segui et al., 2012) la lyse des cellules : la perte de la compartimentation entraînerait en effet, le mélange de la phase externe et interne. La dégradation des cellules avec rupture des différentes barrières de protections provoque aussi la diffusion des phénols. Cependant les différences de comportement ont aussi révélées la diversité de tailles de composés phénoliques d'une part et l'effet de la variété d'autre part. Le mannitol dans l'eau distillée provoquant la baisse de la différence de pression osmotique (Leach, 1993), la proportion de cellules intactes dans les tissus végétaux augmente jusqu'au point isotonique. A ce stade, le mécanisme de diffusion des polyphénols s'opère à travers des membranes intactes. En milieu hypertonique, la modification s'opérant au niveau de la structure de la cellule, a provoqué un début de plasmolyse plus ou moins marquée selon la variété de pomme (Lin et Pitt, 1985).

Il semblerait dans ce cas que la migration des polyphénols hors de la cellules s'accompagne avec la sortie de l'eau causée par la déshydratation osmotique (Devic et al., 2010). Contrairement à Devic et al. (2010), il apparaît une différence variétale dans la sortie des composés phénoliques. Les propriétés de viscoélasticité des matrices végétales, mise en évidence par Nieto et al. (2007), montrent la réversibilité de la déformation des cellules au cours du temps d'immersion. Cela pourrait en effet expliquer les différences dans les pertes de polyphénols au cours du temps. La taille apparaît comme un facteur majeur dans l'extraction des composés. Les flavan-3-ols monomères ont les coefficients de diffusion apparente qui diminuent avec l'augmentation de la concentration des solutions en mannitol ; les coefficients de diffusion apparente des procyanidines diminuent autant et leur degré de polymérisation augmente entre temps. Ce résultat est similaire à celle de Renard (2005). De plus, les procyanidines avec des DPn élevés sont sujets à des interactions non covalente avec les polysaccharides de la paroi cellulaire (Le Bourvellec et al., 2005; WatreLOT, 2013) . Tout cela expliquerait cette diffusion plus ou moins marquée dans les solutions hypertoniques. Les différences dans les valeurs de coefficients de diffusion apparente de composés phénoliques semblent dépendre de la variété de la pomme. Avec l'augmentation de mannitol dans les solutions, la classe des catéchines monomères et des

acides hydroxycinnamiques sont mieux préservés soit par la baisse des pertes soit par leur rétention dans les tissus de parenchymes. Comme Devic et al. (2010), il semblerait que la taille facilite leur diffusion hors des matrices végétales . Cependant la présence d'agent osmotique modifie le rendement d'extraction de cette dernière. À la concentration de 0,2 à 0,5 M et 0,2 à 0,6 M respectivement pour les variétés de Granny Smith et Golden Delicious, les composés phénoliques sont préservés ou connaissent une baisse des pertes. Au delà des points isotoniques, une augmentation des pertes réapparaît. La membrane plasmique apparaît comme étant la zone de migration.

Mécanisme de transfert osmotique des polyphénols. La structure d'une cellule intacte (I) a une perméabilité sélective ; ce qui conduit à la libre circulation de molécules de petites tailles (eau, polyphénols ...) tandis que les molécules de plus grandes tailles comme les sucres sont retenus. Une représentation schématique de diffusion des composés résultant de ces analyses a été proposée (Figure 52) pour le lessivage de matrices végétales en milieux isotoniques. Différentes étapes pourraient décrire le mécanisme osmotique qui apparaît au niveau diffusion des composés phénoliques. L'intégrité de la structure de compartimentation des cellules : paroi, membrane plasmique, tonoplaste pourraient être préservé. Au milieu isotonique la structure de la cellule se dégrade peu (II). Les principaux obstacles contre la diffusion du contenu vacuolaire se trouvent peu affecter : tonoplaste, membrane plasmique, paroi cellulaire. Cela a alors pour conséquence que la plupart des composés phénoliques ne diffusent pas ou peu à travers la membrane plasmiques et les pores de la paroi cellulaire (III) (Figure 52).

V Conclusion

La détermination des points isotoniques a permis de différencier les variétés de Golden Delicious et la Granny Smith. Des profils expérimentaux de sucres totaux et des composés phénoliques ont été ajustés par le modèle de diffusion. La modification de milieu de lessivage permet d'entrevoir le mécanisme de diffusion de certains des polyphénols. La voie de transport par la membrane plasmique apparaît vraisemblable dans la cellule intacte. La structure de la cellule constitue un facteur déterminant dans l'extraction des solutés présent dans la vacuole. La différence de pression osmotique influence la structure des cellules. Toute modification de structure entraînerait l'augmentation du rendement d'extraction de ces molécules. La taille et la composition constituent aussi des paramètres dans le phénomène de migration des composés phénoliques.

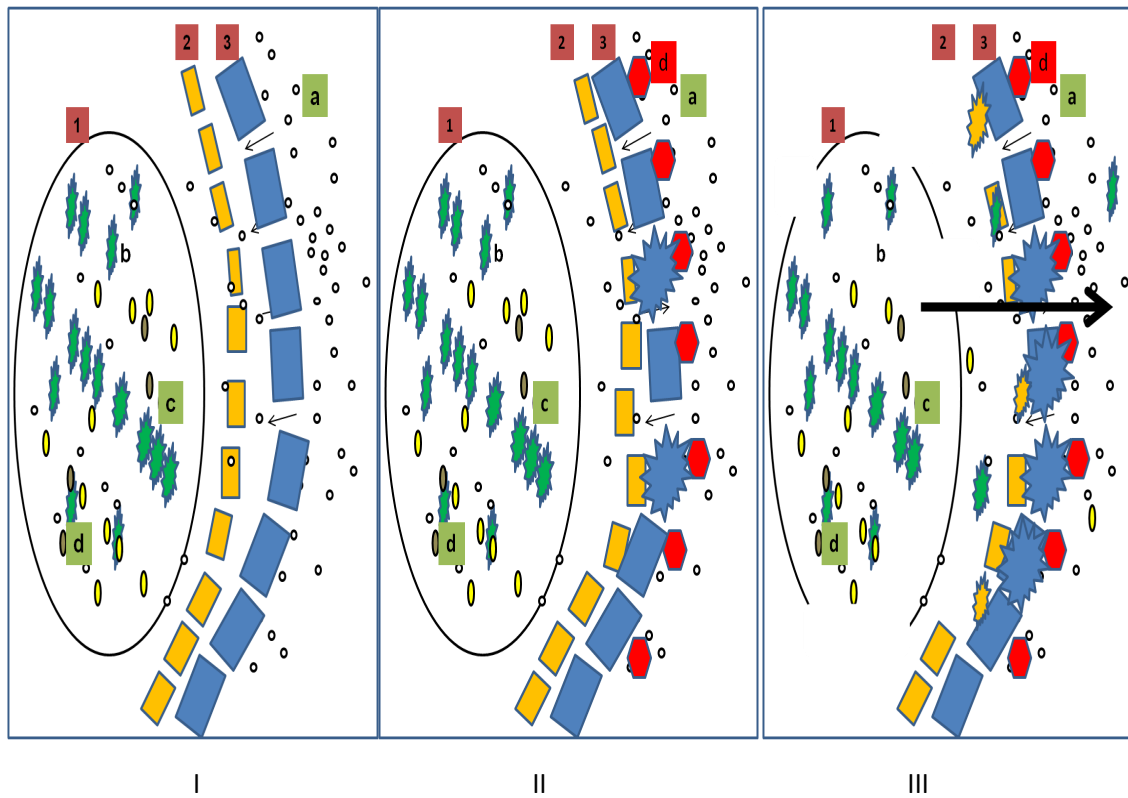


Figure 58. Étapes I, II et III du mécanisme osmotique de migration des polyphénols (b,c,d) et d'échange d'eaux (a) suite aux dégradations de la paroi cellulaire (3) , de la membrane plasmique (2) et du tonoplaste (1). Lessivage dans en milieu isotonique

Chapitre **IV**

Evolution des composants de la paroi cellulaire au cours du lessivage dans l'eau distillée

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence le rôle déterminant joué par le complexe pectique dans la cohésion intercellulaire. La dépolymérisation et/ ou la désestérification de ces substances ont aussi été détaillées. Ce chapitre est consacré au devenir des composants de la paroi cellulaire dont la pectine ainsi que des produits dérivés issus de leur dégradation. L'une des problématiques concerne le devenir du méthanol des matrices végétales traitées.

Cette étude débute par l'analyse des résultats sur le rendement d'extraction et la composition du MIA et WSP. En complément de certains aspects de l'effet des traitements thermiques déjà étudié dans le chapitre du présent manuscrit, le présent chapitre porte, en plus à l'effet du processus de lessivage, sur les composants de la paroi des cellules.

I Analyse des composants pariétaux

Effets du lessivage sur la paroi des cellules du parenchyme des pommes

Les tableaux 48 et 49 présentent les rendements d'extraction et les valeurs moyennes de composés des MIA et du WSP issus des matrices végétales de deux variétés de pomme.

CHAPITRE IV. EVOLUTION DES COMPOSANTS DE LA PAROI CELLULAIRE AU COURS DU LESSIVAGE DANS L'EAU DISTILLÉE

Les rendements d'extraction des MIA issus de matrices végétales traitées augmentent constamment tout au long du lessivage. C'est ainsi qu'au niveau de la variété Golden Delicious, à 40°C, les rendements passent de 10,18 à 15,51% avec une augmentation de plus de 5%. A 70°C, les rendements d'extraction passent de 10,56 à 22,11% soit un accroissement de 11%. Au niveau de la variété Granny Smith, à -25/4°C, les rendements d'extraction passent de 12,51 à 24 % soit un accroissement de 12 %. A 70°C, les rendements d'extraction passent de 13,19 à 24,95% soit une augmentation de 12%.

Les rendements d'extractions du WSP issus de matrices végétales traitées de l'ensemble des échantillons, ne décrivent pas la même tendance générale. Alors qu'à 40°C, une diminution constante est observée avec des rendements d'extraction allant ainsi de 35,11 à 10,15%. En revanche, à 70°C, cette tendance de diminution est contrariée par une augmentation de l'extrait WSP de 6 h. De plus, il y a peu de changements des rendements entre les extraits WSP de 9 et 15 h.

I 1 Evolution des sucres neutres

Le tableau 47 résume les valeurs moyennes des sucres pariétaux des matrices végétales traitées avant et après lessivage. Les rendements d'extraction du MIA de chacune des matrices végétales traitées augmentent de 1 à 1,5 fois après lessivage. Quant aux sucres des parois, différents comportements sont observés à l'issu du lessivage. Pour les échantillons de la variété Golden Delicious à 40°C, il y a eu une augmentation de la quantité de sucres. Cette augmentation concerne principalement le galactose et l'arabinose. Le glucose, le rhamnose et le mannose augmentent peu. Seule le xylose est en baisse.

Cependant, à toutes les autres températures de traitements, des baisses de la quantité de sucres neutres sont révélées quelque soit la variété de pomme. C'est ainsi que les MIA traités à 70 et -25°C ont subi des baisses. Les baisses de la variété Golden Delicious à 70°C ont concerné le galactose, l'arabinose et le glucose. Le xylose augmente très peu. Les baisses de sucres neutres de la variété Granny Smith traitée à -25°C n'ont concerné que le galactose et l'arabinose, le glucose. Le xylose baisse peu. Les baisses de sucres pour la variété Granny Smith traitée à 70°C, ont concerné le glucose, l'arabinose et le xylose. Par contre, le galactose augmente.

Tableau 47. Composition moyenne (mg/g MIA) de la paroi cellulaire pommes traitées en fonction de la variété et le lessivage.

Matrices végétales	Rendement MIA	Composition osidique							
		Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	SN
GD40	99,6	11	9,7	63,3	57,7	12,7	59,7	281,0	495,1
GD40-15h	155,0	12,0	9,0	75	54,0	13,3	77,0	286,3	526,6
GD70	103,58	13	1	77	55,7	14,0	86,0	298,0	544,7
GD70-15h	221,1	13,0	1,0	69,3	56,0	14,0	69,0	290,7	513
GS(-25/4°C)	99,60	10,30	9,00	108,70	54,00	16,30	74,00	284,00	556,3
GS(-25/4°C)-15h	240	8,7	8,3	103,7	52,3	16,3	55,3	279,3	523,9
GS70	101,79	9,7	1,00	103,00	51,30	16,00	72,30	282,70	536
GS70-15h	249,5	8,7	1,0	101,0	48,0	15,7	77,0	275,0	526,4

*CHAPITRE IV. EVOLUTION DES COMPOSANTS DE LA PAROI CELLULAIRE
AU COURS DU LESSIVAGE DANS L'EAU DISTILLÉE*

Tableau 48. Evolution des composants de la paroi suite aux traitements thermiques dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious (moyenne sur deux répétitions).

Traitements thermiques	Temps de lessivage (h)	Fraction MIA	Pomme initiale	GalA (mg/g)	DM	MeOH (mg/g)
Frais		MIA	9,96	369,16	0,55	36,62
40	0		10,18	416,91	0,53	40,41
	3		12,15	338,90	0,54	39,92
	6		12,87	357,26	0,59	37,77
	9		14,74	359,19	0,56	36,85
	15		15,51	370,51	0,52	35,38
WSP						
Frais			28,29			
40	0		55,11	439,25	0,40	39,78
	3		25,69	433,72	0,54	49,85
	6		18,63	383,67	0,54	47,06
	9		18,52	436,54	0,50	50,661
	15		10,15	634,19	0,41	58,83
Frais		MIA	10,56	297,81	0,67	36,95
70	0		10,36	329,63	0,59	36,33
	3		13,97	308,99	0,62	34,10
	6		16,80	301,45	0,65	36,95
	9		20,84	307,67	0,63	33,40
	15		22,11	341,88	0,57	37,28
Frais			39,76	237,32	0,93	39,23
70°C	0		29,84	202,00	1,09	39,73
	3		28,33	261,33	1,04	49,03
	6		43,20	226,33	1,19	47,96
	9		11,43	317,05	0,86	49,58
	15		12,43	454,45	0,83	73,55

I 2 Évolution de la pectine au cours du lessivage

Les paramètres tels que les acides galacturoniques (Gal A), le degré de méthylation (DM) et le méthanol (MeOH) ont été déterminés afin de suivre l'évolution de la substance pectique. Les mesures ont porté sur les extraits MIA et WSP.

I 2.1 Extraits du MIA

Les valeurs moyennes de GalA détectées dans la variété Golden Delicious traitée avant et après lessivage à 40°C ont varié de 416,91 à 370,51 mg/g MIA. En effet, après 3 h de lessivage, GalA connaît une baisse significative au seuil de 5%. Toutefois, le reste du temps, les valeurs obtenues ne montrent aucune différence significative au même seuil. Les DM ont varié de 55 à 51% avec une baisse de 10% qui s'est opérée après 6 h de lessivage. Les valeurs moyennes de MeOH détectées dans les tissus parenchymateux sont ainsi passées de 36,62 à 35,38 mg/g MIA. La baisse majeure s'opère après 3 h de lessivage. Dans la variété Golden Delicious traitée à 70°C, les valeurs moyennes de GalA ont varié de 329,6 à 341 mg/g MIA. Une baisse significative au seuil de 5% a alors été constatée au bout de 3 h. Parallèlement, le DM évolue de 67 à 57%. La quantité de MeOH détectée subit une baisse significative après 3 h de lessivage. En revanche, une augmentation a été détectée au bout de 15 h. Dans la variété Granny Smith traitée à -25/4°C, les valeurs moyennes de GalA ont varié de 241,94 à 245,68 g/mg MIA. Une baisse significative ($p < 0,05$) a été observée après 3 h de lessivage. Des valeurs de GalA plus grandes ont été détectées dans les tissus après 9 et 15 h de lessivage.

I 2.2 Extraits WSP

Les valeurs moyennes de GalA de la variété Golden Delicious à 40°C, varient de 439,25 à 634,19 mg/g WSP. Les baisses de GalA jusqu'à 6 h sont suivies d'une augmentation (Figure Annexe D.1). Le DM est autour de 41%. Parallèlement à cela, le MeOH passe de 39,78 à 58,83 mg/g WSP. Donc à 40°C, le GalA et le MeOH subissent une augmentation significative au terme des 15 h de lessivage tandis que le DM diminue.

A 70°C, le GalA varie de 202 à 484,49 mg/g WSP et le MeOH, de 31,41 à 33,54 mg/g WSP. Les DM varient de 93 à 83%.

*CHAPITRE IV. EVOLUTION DES COMPOSANTS DE LA PAROI CELLULAIRE
AU COURS DU LESSIVAGE DANS L'EAU DISTILLÉE*

Les valeurs moyennes de GalA de la variété Granny Smith traitée à -25°C varie de 241,94 à 245,68 mg/g WSP. Le MeOH passe de 39,23 à 73,55% (Figures Annexe D.2 et D.3). Quant au MIA issu des matrices traitées à 70°C, les valeurs augmentent de 329,59 à 341,96 mg/g WSP. Le DM varie de 67 à 57%. Le MeOH varie de 36,95 à 37,28 mg/g WSP.

Tableau 49. Evolution des composants de la paroi suite au traitement thermique des matrices végétales de la variété Granny Smith (moyenne sur deux répétitions).

Traitement thermique	Temps de lessivage (h)	Fraction MIA	MIA Pomme initiale	GalA (mg/g)	DM	MeOH (mg/g)
Frais		MIA	12,45	244,59	0,70	31,13
-25°C	0		12,55	241,94	0,70	30,95
	3		15,31	234,76	0,74	31,69
	6		15,40	223,70	0,77	31,44
	9		18,67	262,64	0,67	31,79
	15		24,00	245,68	0,70	31,45
WSP						
Frais			36,21			
-25°C	0		37,27	241,94	0,74	31,41
	3		15,94	234,77	0,75	32,21
	6		32,65	223,70	0,72	31,77
	9		24,77	262,63	0,69	30,46
	15		8,41	245,68	0,74	33,54
WSP						
Frais		MIA	14,40	236,56	0,89	209,93
70°C	0		13,19	237,02	0,74	32,87
	3		16,20	220,81	0,75	31,68
	6		18,24	227,57	0,73	28,93
	9		22,86	245,80	0,69	32,76
	15		24,95	233,15	0,74	31,30
WSP						
Frais			26	297,79	0,67	36,43
70°C	0		87,96	329,59	0,59	35,23
	3		16,47	309,03	0,61	34,51
	6		1,07	301,46	0,65	35,48
	9		32,99	307,68	0,62	34,89
	15		0,17	341,96	0,57	35,72

II Discussion

Les rendements d'extraction des MIA augmentent au fil du lessivage.

Ces augmentations pourraient en effet confirmer les pertes de sucres totaux des matrices végétales fraîches ou traitées. Les MIA devenant de moins en moins riches en sucres, cela augmenterait ainsi leurs rendements d'extraction. Le processus de lessivage augmenterait ainsi la quantité des composants pariétaux, lesquels composants étant constitués de cellulose, de pectine et d'hemicellulose.

Quant aux rendements d'extraction de WSP, outre les erreurs expérimentales avec des valeurs anormalement basses, ils se traduisent par des diminutions. Cependant dans les échantillons des deux variétés de pommes, l'évolution de GalA ne semble pas suivre une tendance clairement définie.

Evolution des oses neutres de la paroi au cours du lessivage. L'évolution de la teneur en sucres neutres des échantillons semble dépendante de la température de traitements des matrices végétales. Ainsi, à 40°C, il y a des augmentations qui pourraient traduire des activités enzymatiques. Cependant, contrairement aux attentes, il se produit une accumulation de sucres dans les parois. La baisse significative pourrait être le fait du lessivage. Les échantillons constitués à partir des autres températures de traitements, les pertes en sucres pariétaux pourraient aussi être causés par leur migration.

Paramètres de l'évolution des substances pectiques. Le GalA, le MeOH et le DM ont été suivis dans les échantillons extraits du MIA et du WSP. Dans l'extrait MIA de la variété Golden Delicious de 40°C, la diminution de GalA pourrait traduire une migration hors des matrices au cours du lessivage. Cela est mis en évidence par des baisses de ce sucre acide dans les extraits de WSP. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Leach et al. (1995). Le mécanisme de diffusion illustré en image par Jemai et Vorobiev (2002), qui montre la diffusion de soluté de matrices végétales dégradées thermiquement. Les auteurs présentent ainsi la diffusion des solutés et d'une fraction de pectine soluble. Ces derniers ont pu observer la diffusion de la pectine soluble de parenchyme de la variété Golden Delicious au cours d'un processus de lessivage. Mais dans cette dernière fraction, l'augmentation de MeOH pourrait être le fait de l'activité enzymatique de la pectine méthyl estérase (PME). Quant aux valeurs de GalA dans les autres échantillons, cela pourrait

en effet être la conséquence de la dépolymérisation qui se traduit par l'augmentation de GalA dans les extraits du MIA et du WSP. De fait, le MeOH a ainsi tendance à s'accumuler dans la paroi.

III Conclusion

Dans les conditions expérimentales mises en place, il transparait à travers cette étude une tendance peu claire qui pourrait mettre en évidence une migration des composants de la paroi. Des baisses apparaissent de temps en temps au cours du lessivage mais elles sont s'interrompues. Les méthanol issus desestérification dans les fractions MIA et WSP semblent plutôt se concentrer dans la paroi. Des études orientées sur les fractions pectines non solubles dans l'eau pourraient peut être mieux clarifier des tendances.

Cette étude a permis de révéler des changements dans les rendements d'extractions de MIA. Cela montre de ce fait, la rétention dans les matrices de la cellulose et de l'hémicellulose. Quant aux baisses du rendement d'extrait du WSP dans le lequel n'est concerné les fractions de pectines non solubles dans l'eau.

Analyse en microscopie optique du devenir des procyanidines

Une étude au microscope optique a été réalisée, afin de suivre à l'échelle cellulaire, les procyanidines en fonction des traitements thermiques et leurs devenir à la suite du processus de lessivage. La technique décrite par Brillouet et Escoute (2012) a été mise en oeuvre pour l'avantage qu'elle offre tant dans la préservation de l'intégrité de la cellule lors de la fixation, que les micrographes avec l'absence d'artefact lors de la coloration des molécules d'intérêt. Cette technique HAEM est basée sur la complexation par des procyanidines de l'hémoglobine bovine.

Les résultats biochimiques, ont en effet mis en évidence des pertes de procyanidines qui se sont accrues avec la dégradation thermique des matrices végétales au cours de lessivage.

L'objectif de ce travail est de pouvoir mettre en parallèle les résultats obtenus sur la diffusion des composés phénoliques et les niveaux d'accumulation des procyanidines dans les cellules des tissus étudiés.

I Caractérisation des matrices végétales fraîches

Cette étape consistera à la description des cellules dans les tissus de parenchymes de deux variétés avant le processus de lessivage. De plus, il sera question de mesurer l'efficacité de cette technique d'un point de vue qualitatif d'un point de vue quantitatif.

Description des tissus frais

Les figures 59A & 59B montrent des morphologies de cellules suivant différentes directions. La taille initiale des cellules dans le tissu a tendance à augmenter au fur et à mesure que l'on progresse dans le parenchyme. Cette caractéristique est le phénomène de l'anisotropie de la pomme. Comme l'ont aussi observé Khan et Vincent (1990), la taille des cellules initiales de 20 μm passe à 100 μm sur les fragments d'épiderme et de parenchyme. Au niveau du parenchyme, les cellules peuvent atteindre jusqu'à 200 μm de diamètre. Les espaces intercellulaires sont grands.

I 0.3 Études préliminaires : localisation des procyanidines dans des tissus épidermiques

Pour valider l'efficacité de la technique HAEM dans nos conditions expérimentales, la partie du parenchyme constituée de l'épiderme et de parenchyme sous jacent a été utilisée. L'épiderme des deux variétés de pommes, a été identifié comme étant riche en procyanidines (Guyot et al., 2002; Sanoner et al., 1999). Ce tissu sera utilisé à titre de comparaison avec les tissus frais et traités de parenchyme. Les procyanidines se présentent sous des formes globulaires uniformes bleues-foncées au niveau du tonoplaste (Brillouet et Escoute, 2012). Cette présence est plus visible sur la section du parenchyme de la variété de Granny Smith que celle de Golden Delicious . L'épiderme de la variété Granny Smith apparaît a priori plus chargée en procyanidines que celui de la variété Golden Delicious (Guyot et al., 2002; Sanoner et al., 1999).

Puisque la présence de procyanidines a pu être visualisée ; la technique HAEM donne des résultats acceptables, elle sera appliquée dans les mêmes conditions expérimentales sur les tissus de parenchymes.

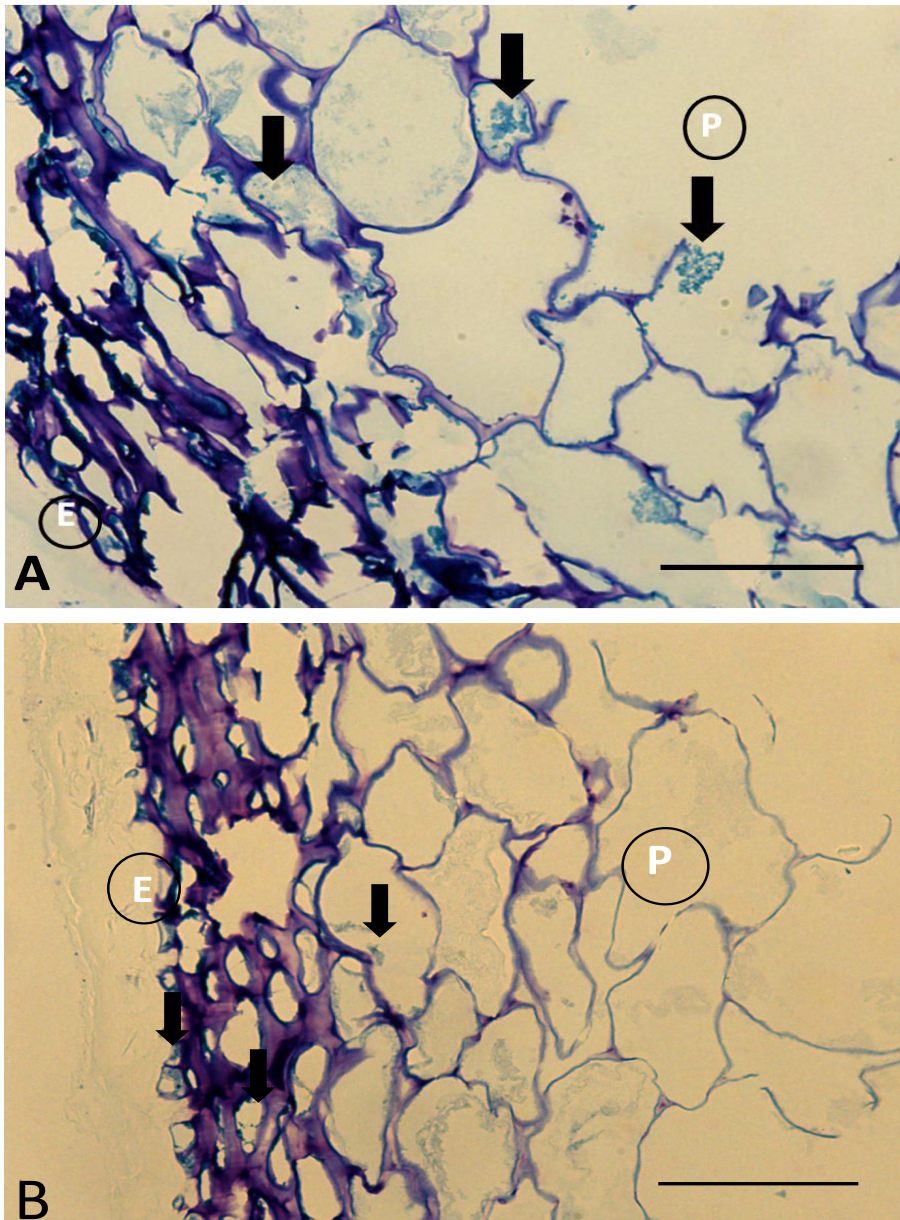


Figure 59. Épiderme (E) et parenchyme sous jacent (P) à l'état frais. A) section de la variété Granny Smith et B) section de la variété Golden Delicious (Barre = 100 μ m). On note la présence de nombreuses formes globulaires révélées par le bleu de toluidine. On note que la variété Granny Smith est plus chargée en procyanidines que la variété Golden Delicious . Les parois des cellules apparaissent sous une coloration bleue foncée. Les sections ont été traitées avec du bleu de toluidine

I 0.4 Tissus parenchymateux

Les analyses microscopiques des sections du parenchyme ont révélé la présence de formes globulaires apparaissant dans une zone délimitée indiquant la présence de procyanidines au niveau des tonoplastes des cellules. Ces formes globulaires sont toutefois absentes dans certaines cellules. Cette présence est plus claire sur la variété Granny Smith à l'état frais avant lessivage. A la suite du processus de lessivage, les sections présentent des tonoplastes éclatés et dispersés avec un regroupement de procyanidines au niveau de la paroi cellulaire. Cet aspect pourrait confirmer la rétention par la paroi de ces polyphénols, confirmant ainsi le résultat biochimique de Le Bourvellec et al. (2004); Watrelot (2013) d'une interaction non covalente des procyanidines avec les composants de la paroi des cellules.

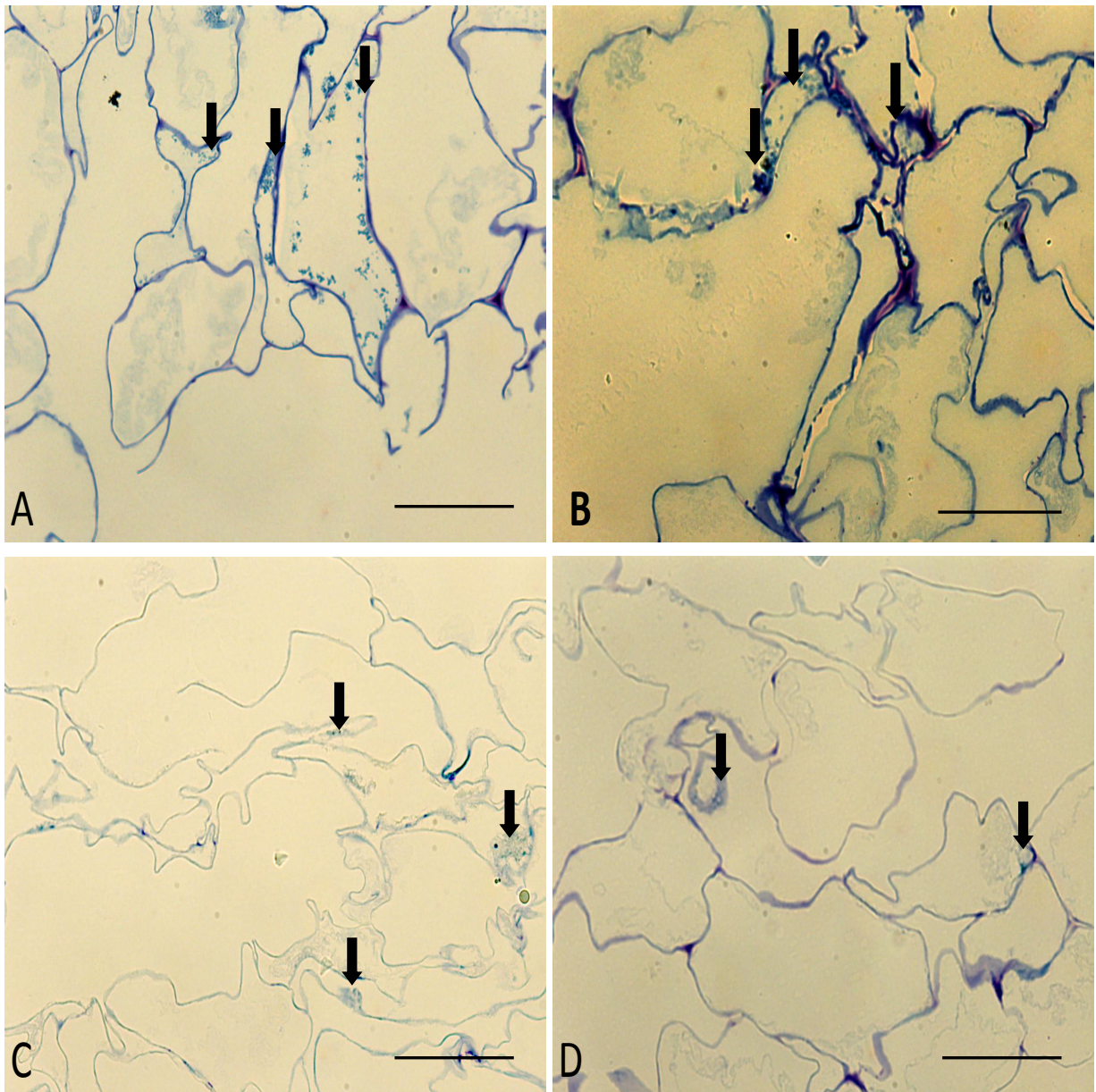


Figure 60. Effet du lessivage sur les procyanidines du parenchyme frais. A) Section de tissu de la variété Granny Smith avant lessivage, révèle la présence de procyanidines localisées au niveau du tonoplaste. B) Section de tissu de la variété Granny Smith après lessivage de 15 h, révélant des procyanidines localisées sur la paroi des cellules. C) Section de tissus de la variété Golden Delicious avant lessivage, les procyanidines révélées sont en majorité, localisées sur le tonoplaste. D) Section de tissus de la variété Golden Delicious après lessivage de 15h, les procyanidines révélées sont en majorité localisées sur la paroi des cellules. On note que la plupart des parois des cellules reste intact et on distingue quelques vacuoles (barre = 100 μ m). Le phénomène de diffusion apparaît cependant avec la relocalisation ou la baisse de quantité des procyanidines. Les sections ont été colorées avec du bleu de toluidine

II Caractérisation des matrices végétales traitées

Les images (figures 61, 62, 63) présentent des cellules avec des parois plus ou moins déformées à l'exception de celles traitées à 40 °C . Ces déformations sont la conséquence des traitements thermiques subis. Ces figures permettent de visualiser à l'échelle microscopique sur les tissus parenchymateux, les effets de traitements thermiques simples et combinés avec le processus lessivage au bout de 15 h.

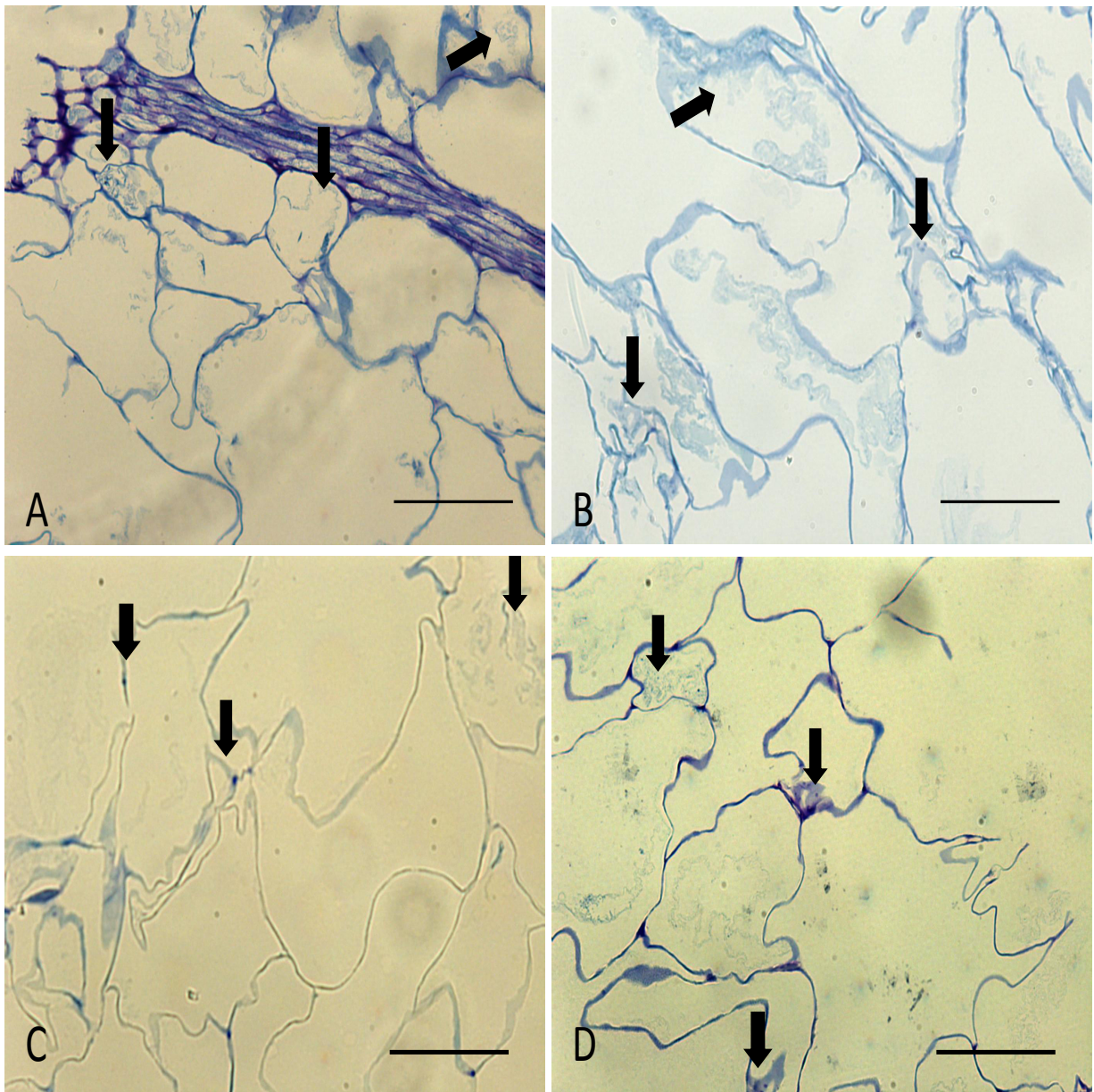


Figure 61. Effet du lessivage sur les procyanidines de parenchymes cuits à 40°C de pommes de table. A) Section de tissus de Granny Smith avant lessivage, révèle la présence des procyanidines majoritairement localisées au niveau du tonoplaste. Les cellules semblent intactes. B) Section de tissu de Granny Smith après lessivage de 15 h, révèle de procyanidines localisées sur la paroi des cellules. C) Section de tissus de la variété Golden Delicious avant lessivage, les procyanidines révélées sont en majorité, localisées sur le tonoplaste. D) Section de tissus de Golden Delicious après lessivage de 15h, les procyanidines révélées sont en majorité localisées sur la paroi des cellules. On note peu de modifications des parois des cellules après cuisson et un phénomène de diffusion des procyanidines sur les sections des deux variétés de pomme (barre = 100 μ m). Les sections ont été colorées avec du bleu de toluidine

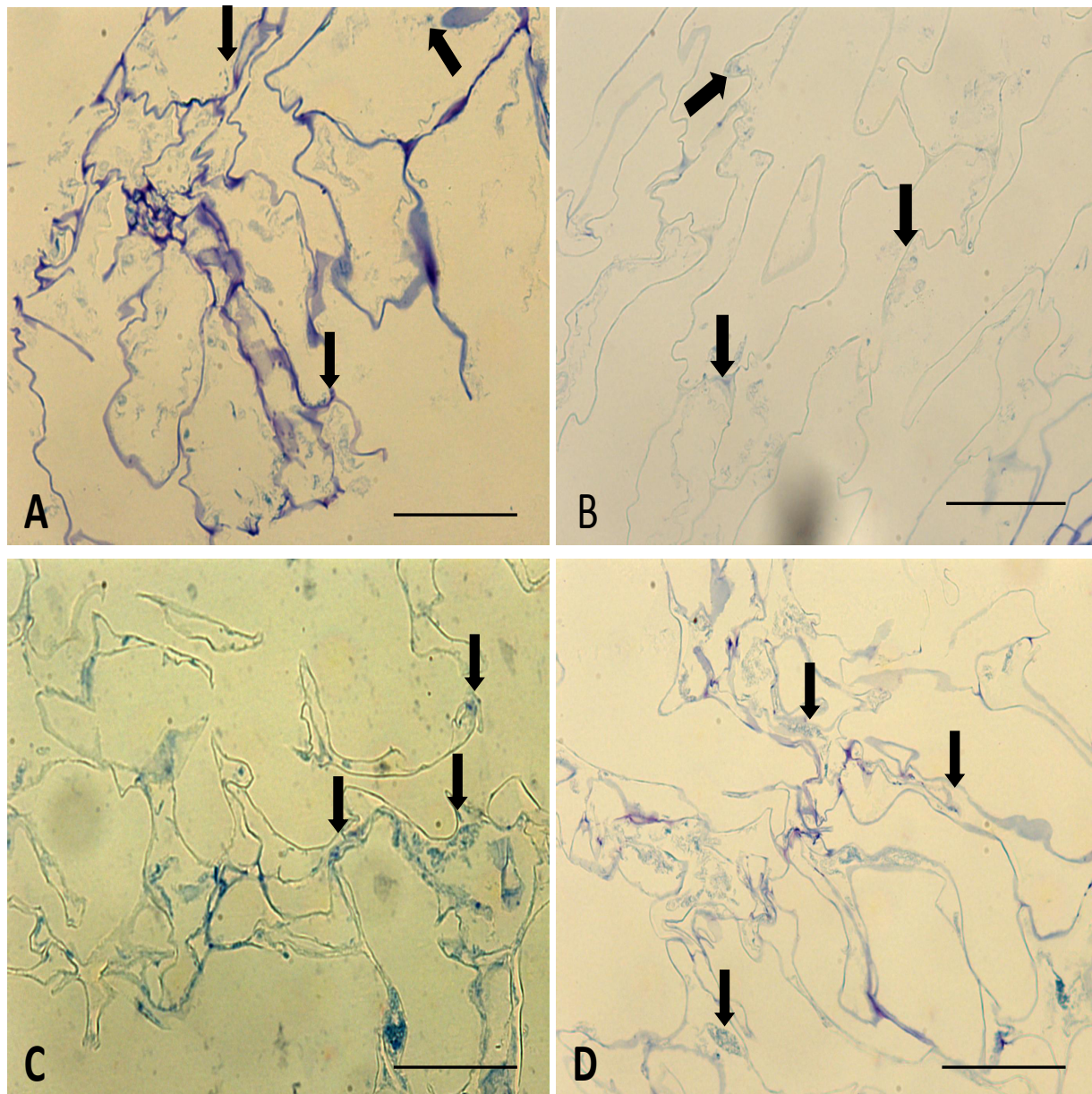


Figure 62. Effet du lessivage sur les procyanidines de parenchymes cuits à 70°C de pommes de table. A) Section de tissus de la variété Granny Smith avant lessivage, la paroi des cellules et le tonoplaste sont fortement dégradées. Les procyanidines identifiées apparaissent dans le cytoplasme et au niveau de la paroi cellulaire (flèches). B) Section de tissu de la variété Granny Smith après lessivage de 15h, révèle de procyanidines localisées sur la paroi des cellules (flèches). C) Section de tissus de la variété Golden Delicious avant lessivage, les cellules apparaissent fortement destructurées. Les quelques procyanidines révélées sont localisées au niveau de la paroi des cellules. D) Section de tissus de la variété Golden Delicious après lessivage de 15 h, les procyanidines révélées sont en majorité localisées sur la paroi des cellules (barre = 100 μ m). On note une forte dégradation des parois de cellules et le phénomène de diffusion qui s'est opéré avec l'éclatement de la quasi totalité des vacuoles visibles. Les sections ont été colorées avec du bleu de toluidine

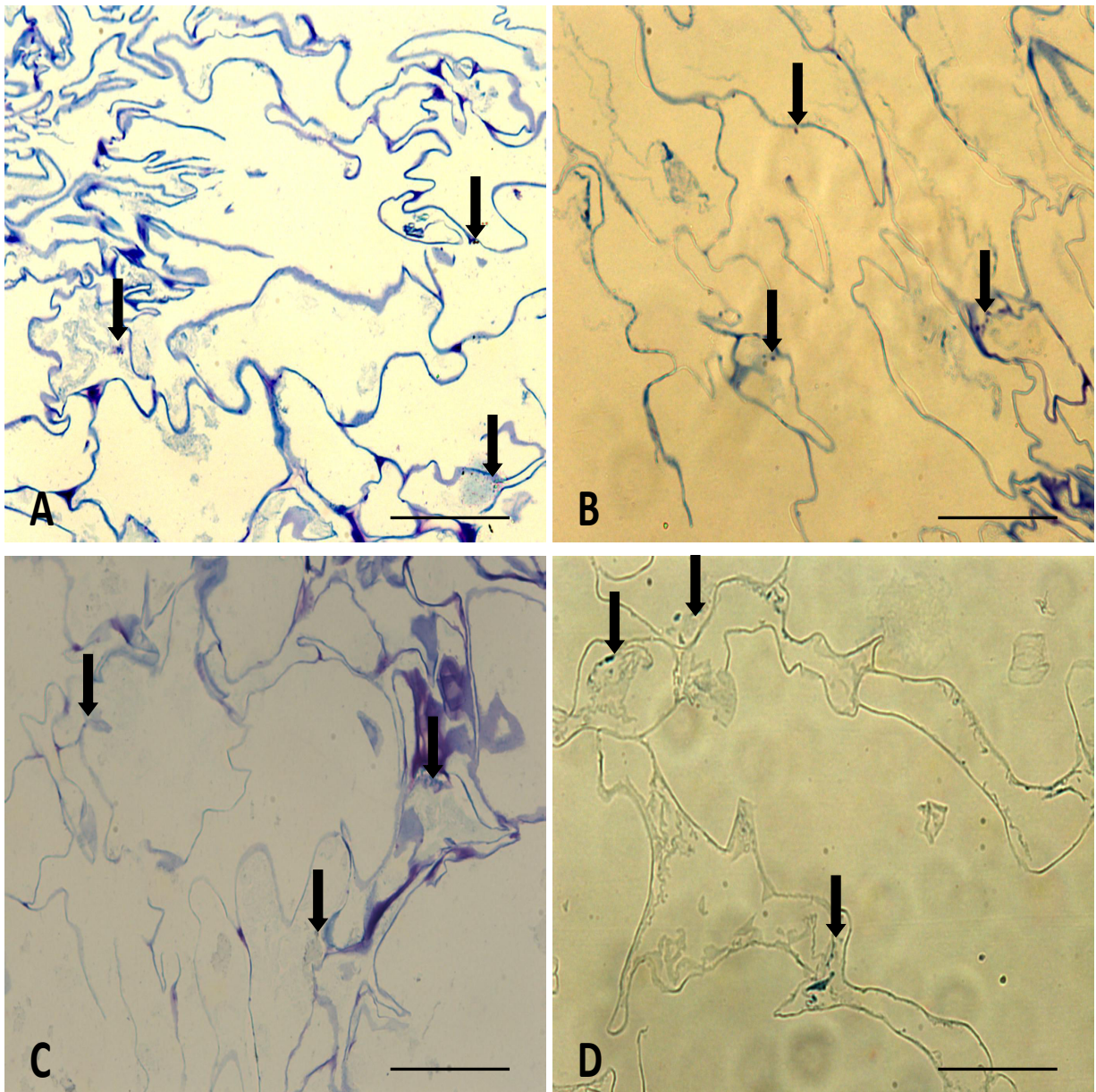


Figure 63. Effet du lessivage sur les procyanidines de parenchymes surgelés-décongelés (-25/4°C) de pommes de table. A) Section de tissu de la variété Granny Smith avant lessivage, révèle la présence des procyanidines majoritairement localisées au niveau du tonoplaste. B) Section de tissu de la variété Granny Smith après lessivage de 15h, révèle de procyanidines localisées sur la paroi des cellules. C) Section de tissu de la variété Golden Delicious avant lessivage, les procyanidines révélées sont en majorité, localisées sur le tonoplaste. D) Section de tissu de la variété Golden Delicious après lessivage de 15 h, les procyanidines révélées sont en majorité localisées sur la paroi des cellules (barre = 100µm). On note une dégradation importante des parois des cellules et le phénomène de diffusion des procyanidines qui accompagne l'absence de vacuoles intactes. Les sections ont été colorées avec du bleu de toluidine

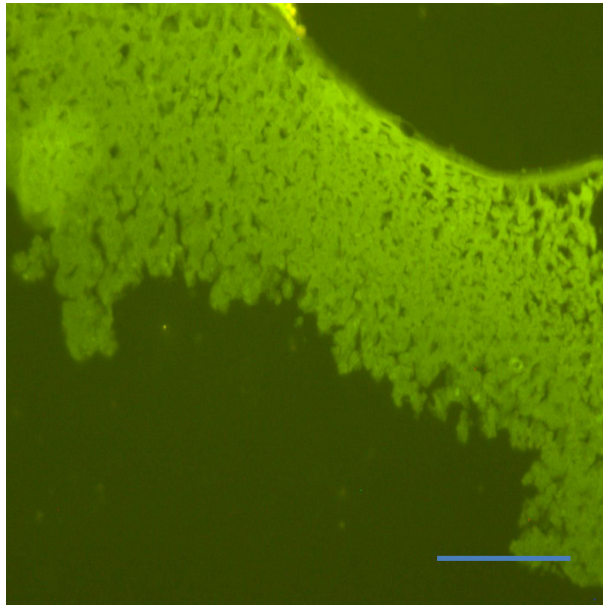


Figure 64. Image de la paroi cellulaire. Cette section de la variété Granny Smith fluorescent, permet de voir le complexe de la paroi d'une cellule et des granules présentés comme des procyanidines (barre = $50\mu\text{m}$). On note un accolement des procyanidines qui pourrait représenter l'interaction non covalente déjà décrite dans les analyses biochimiques

III Discussion

Micrographes des cellules de la pomme. Les tissus parenchymateux de la pomme sont constitués de cellules régulièrement réparties et d'espaces intercellulaires. Cette vision obtenue grâce au bleu de toluidine présente à cette échelle ses limites. Les organites intracellulaires sont difficilement distinguables. Outre les tonoplastes, les autres organites sont difficiles à visualiser. Les éléments de jonctions de cellules, les espaces intercellulaires et les parois cellulaires intactes et dégradées ont cependant pu être visualisés.

L'identification des procyanidines sous forme globulaire sans artefact est un avantage de la technique mise en oeuvre. Leur localisation à l'état frais dans le parenchyme est celle décrite dans la littérature à savoir la vacuole (Brillouet et Escoute, 2012).

Effets combinés des traitements thermiques et du lessivage sur les matrices végétales. Les cellules à la suite des traitements thermiques présentent en effet des tonoplastes disloqués et des parois cellulaires fortement déstructurées.

A l'état frais, l'eau contenue dans la vacuole, responsable de la pression de turgescence est un élément déterminant des propriétés mécaniques des tissus du parenchyme. Elle contribue à la fermeté du fruit (De Belie et al., 2000; Lin et Pitt, 1985).

L'efficacité de la technique HAEM dans la révélation des procyanidines apparaît plutôt qualitative, la taille des sections observées n'étant pas représentative de l'ensemble des tissus de la parenchyme. Les procyanidines apparaissent sous forme globulaire de différents diamètres. Ces différences de tailles pourraient en effet être dues à la diversité des degrés de polymérisation des procyanidines dont la moyenne dans les deux pommes de table avoisine 6,5. Il pourrait aussi y avoir des interactions des procyanidines entre elles. Les procyanidines apparaissent au niveau du tonoplaste de la vacuole à l'état frais. Existerait-il de ce fait une interaction entre les composants du tonoplaste avec les molécules de procyanidines ? La présence de procyanidines dans les deux variétés de pomme est conforme aux résultats des analyses biochimiques. L'inégalité dans la quantité et dans la répartition des procyanidines dans les tissus épidermiques et parenchymateux, par contre peut être mise en parallèle avec les résultats des dosages à l'HPLC. Cadot et al. (2011) ont ainsi observé des répartitions similaires des procyanidines dans des tissus de baies de raisin.

Effet du lessivage sur les procyanidines. L'augmentation des procyanidines au niveau de la paroi des cellules serait la conséquence du processus de lessivage. En effet, les pertes de procyanidines de petites tailles ayant diffusés, seules celles ayant des DP_n élevés se retrouvent retenues dans la matrice végétale.

IV Conclusion

L'étude histochimique basée sur la technique HAEM a permis la localisation des procyanidines dans certaines cellules du parenchyme. Les résultats de la visualisation des procyanidines s'avèrent plutôt qualitatifs. Le traitement thermique a principalement conduit à la décompartmentation des cellules de tissus, ce qui explique la perte de procyanidines vacuolaires hors de la matrice végétale. La technique HAEM a permis de confirmer certains résultats biochimiques. La délicatesse de son application sur le tissu parenchymateux limite cependant son efficacité dans la visualisation microscopique. En revanche, la technique nous a permis de corrélérer les niveaux de lessivage des procyanidines avec ou sans traitements à la structure des cellules et à leurs contenus. Il apparaît clairement que les traitements de 70°C et -25°C/4°C augmentent la migration de procyanidines hors des matrices végétales en s'accompagnant de modifications de la structure de tissus. Par contre, à l'état frais et à 40°C, la migration de ces métabolites secondaires apparaît plus faible.

Conclusion générale et perspectives

Le but de cette étude sur la compréhension du mécanisme de diffusion a porté de ce fait sur la comparaison des diffusivités apparentes des polyphénols de parenchymes intacts et dégradés. La pomme a été choisie comme fruit modèle pour son pouvoir antioxydant. Diverses expériences de lessivage ont alors été mises en oeuvre sur des échantillons :

- (1) des matrices végétales intactes et dégradées après traitements thermiques.
- (2) en milieux diffusants avec des pressions osmotiques variables

Des tests empiriques de pénétrométrie ont préalablement été effectués sur les échantillons. Pour ce fait, les échantillons ont été l'objet d'une série d'opérations de traitement thermique, en particulier une cuisson à l'eau à des températures comprises entre 60 et 100°C et à des durées pouvant atteindre 60 mn. Une étude de la cinétique de dégradation a aussi été effectuée. D'autres échantillons des mêmes variétés de fruits, ont subi des opérations de surgélation à -25°C d'une heure suivie d'une décongélation de 24 h à 4°C. Des extractions de matériels insolubles à l'alcool ont été effectuées sur les matrices végétales lyophilisées fraîches et traitées avant et après lessivage. Concernant le lessivage, un dispositif solide-liquide pour le transfert de matière a été mis en place. L'étude a porté sur l'évolution des teneurs en sucres totaux et en polyphénols en fonction du temps. L'eau distillée et des solutions de concentrations variables en mannitol ont été utilisées comme milieux diffusants. Les milieux osmotiques n'ont concerné que les matrices végétales fraîches. Des études histochimiques ont été effectuées en parallèle sur les échantillons à chacune des étapes des opérations de traitement thermique et de lessivage.

La caractérisation de la texture des variétés de pomme et de poire fraîches et traitées a abouti à des profils courbe-déformation qui ont clairement permis de différencier les fermetés des tissus végétaux. De plus, aucune différence notable n'a été observée du fait des différences microstructurales des tissus parenchymateux des variétés de la poire et de la pomme. Les baisses de fermeté signifient le ramollissement des tissus végétaux. En effet, les variétés de pomme (Granny Smith, Golden Delicious) et la variété de poire (Guyot) soumises aux traitements thermomécaniques, ont subi des changements de fermeté de leurs chairs.

Les modèles de dégradation thermique de la fermeté, appliqués, ont mis en évidence les effets de la température et du temps dans les traitements des matrices végétales. En effet, quelques soient les variétés de fruit, les modèles obtenus se sont différenciés en fonction des

températures et des fermetés résiduelles. Les constantes de dégradation des fruits traités ont été estimées à partir des modèles. Quant aux modifications des teneurs en sucres neutres de la paroi, elles ont permis aussi de montrer l'impact de la température dans la dégradation des tissus végétaux. C'est ainsi que les baisses en galactose et en arabinose ont permis de mettre en évidence les modifications dans la structure du complexe pectique. En revanche, un effet variétal est apparu dans les résultats des analyses biochimiques du MIA.

Les études de transfert de matières ont permis d'obtenir des profils des molécules d'intérêts. L'évolution des molécules de sucres et de polyphénols ont décrit une allure "exponentielle décroissante". L'équation différentielle de Fick a été appliquée en tenant compte des conditions expérimentales. La résolution de cette équation par l'une des solutions analytiques de Crank (1975) était fonction des formes géométriques (cylindre, plaque) attribuées aux échantillons. Les estimations des paramètres des modèles de diffusion ont permis d'obtenir les diffusivités apparentes des sucres et des polyphénols dans des conditions précises.

Les coefficients de diffusion apparente obtenus des matrices végétales montrent bien le phénomène de transfert par diffusion. Aucune différence variétale notable n'a été révélée dans ces expériences. En revanche, l'augmentation des coefficients de diffusion apparente avec les matrices végétales traitées a montré l'impact de la dégradation de texture des matrices végétales. L'impact d'autres facteurs tels que l'épaisseur des échantillons ou la température du milieu de diffusion a également été mise en évidence.

L'étude du processus de lessivage en milieux osmotiques a permis de montrer les diminutions de la dégradation de la paroi des cellules parenchymateuses. Les profils de perte des matières sèches, des sucres totaux ont montré des diminutions au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration des solutions en mannitol.

Quant aux polyphénols, l'augmentation de la concentration des solutions en mannitol a conduit à la diminution de leur perte contre la diffusion. Les causes de ces diminutions seraient liées soit aux poids moléculaires soit aux interactions avec la pectine de la paroi cellulaire (procyanidines). Toutefois, selon la variété des pommes, des contrastes ont été révélés. Des composés phénoliques en dépit de leurs petites tailles ont été préservés contre la diffusion. Toutes ces investigations ont ainsi permis de mettre au point des schémas sur

le phénomène de lessivage et le déroulement de la diffusion des composés phénoliques. La dégradation de la paroi cellulaire constituerait une condition importante pour l'augmentation du rendement d'extraction.

Concernant l'effet du lessivage sur les composants de la paroi des cellules, outre les pertes de sucres neutres, d'acide galacturonique apparaissant dans les mesures, aucune tendance claire n'a été mise en évidence dans les extraits dosés. Quant au méthanol, les données semblent indiquer leur accumulation dans les parois des cellules à la suite du lessivage.

Les résultats biochimiques ont aussi été appuyés par des études histochimiques des procyanidines dans la cellule. Ainsi un certain nombre de phénomènes a pu être révélé. Comme la localisation des procyanidines sur les tonoplastes des vacuoles des cellules du parenchyme. Cela a permis de révéler leur présence ou non dans un certain nombre de cellules de tissus. En fonction de l'efficacité des traitements chimiques qui ont précédé la visualisation au microscope photonique, la disparition des tonoplastes et la dégradation de la paroi, sont autant d'indication d'une probable migration de ces polyphénols à la suite du lessivage.

Les procyanidines constituant les composés phénoliques majeurs du parenchyme de la pomme fraîche, sont généralement peu affectées lors du lessivage. Les liaisons non covalentes avec les substances pectiques sont principalement mises en cause. En dépit de la déstructuration thermique du parenchyme, une certaine quantité de ces composés phénoliques est retenue dans les tissus. Des traitements mieux appropriés pourraient être envisagés afin de modifier ces liaisons. D'une part, l'augmentation de la température du milieu de diffusion et d'autre part, l'application de traitements plus appropriés (champs d'électriques, ultrasons...) pourraient être envisagés.

L'une des difficultés de ce travail a été la variabilité des diffusivités de composés phénoliques d'une expérience à l'autre. La raison reste sans équivoque l'inadéquation des modèles mathématiques appliqués en rapport avec les solutions analytiques pour l'estimation de valeurs de diffusivités. Les particularités expérimentales mise en oeuvre pourraient elles aussi être prises en compte pour mieux peaufiner de solutions analytiques mieux appropriées.

Un certain nombre de points reste aussi à éclaircir. Les causes des contrastes qui seraient à la base du comportement des différents composés phénoliques. De ce fait, des recherches devraient s'orienter sur les facteurs extrinsèques de la diffusion de ces composés antioxydants à savoir la température et le pH du milieu diffusion. Des recherches plus approfondies pourraient aussi être orienté sur l'influence de la répartition des polyphénols dans les cellules végétales et leur mode de propagation. Nous avons fait peu allusion aux relations entre état de maturité et diffusivité des polyphénols. Les résultats de cet autre aspect devraient aboutir à une base de connaissance assez importante sur les polyphénols. Ce travail nous ouvre ainsi un vaste champ d'investigation.

Bibliographie

Voici une liste de références à consulter.

- J. Abbott et R. Lu. Anisotropie mechanical properties of apples. *Transactions of the ASAE*, 39 (4) :1451 – 1459, 1995.
- J.A. Abbott et F.J. Harker. *The commercial storage of fruits, vegetable and florists and nursery stocks*. Texture, Betsville, maryland, 2004.
- J. Ackermann, Fischer M., et Amado R. Changes in sugars, acid and amino acids during ripening and storage of apples. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 40 :1131–1134, 1992.
- AFNOR. *Analyses sensorielle : ISO 5492 1992*. AFNOR, 2002a.
- AFNOR. *Analyses sensorielle- vocabulaire nf-x-50-109*, 2002b.
- M.C. Alamar, Vanstreets E., Oey M.L. Molt'o E., et Nicolai B.M. Micromechanical behaviour of apple tissue in tensile and compression tests : Storage conditions and cultivar effect. *Journal of Food Engineering*, 86 (3) : 324–333, 2008.
- B Alberts. *Molecular biology of the cell*. Garland, 1989.
- R.M. Alonso-Salces, A. Barranco, B. Abad, L.A. Berrueta, B. Gallo, et F. Vicente. Polyphenolic profiles of basque cider apple cultivars and their technological properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (10) : 2938–2952., 2004.
- M. Alvarez, Canet Wenceslao, et M Lopez. Influence of deformation rate and degree of compression on textural parameters of potato and apple tissues in texture profile analysis. *European Food Research and Technology*, 215 :13–20, 2002.
- M. D. Alvarez et W. Canet. Rheological characterization of fresh and cooked potato tissue (cv. monalisa). *Z. Lebensm Unterns Forsch A.*, 207 :55–65, 1998.
- R. C.R. C. Anantheswaran, M. R. Mclellan, et M C Bourne. Thermal degradation of texture in apples. *Journal of food science*, 50 :1136–1138, 1985.
- ANPP. Pomme et chiffres : la production en europe, 2012. URL www.lapomme.org.
- D K Asami, Yun-Jeong H., D.M. Barrett, et A. E. Mitchell. Processing -induced changes in total phenolics and procyanidins in clingstone peaches. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 83 (1) :56–63, 2003.
- M.A. Awad, de Jager A., et L.M. van Westing. Flavonoid and chlorogenic acid levels in apple fruit : characterisation of variation. *Scientia Horticulturae*, 83 (3/4) :249–263., 2000.

-
- G B Awuah, H S Ramaswamy, et A Economides. Thermal processing and quality : Principles and overview. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 46 :584–602, 2007.
- F. Barnoud. *Les polymères végétaux ; Polymères pariétaux et alimentaires non azotés : La cellulose*. Bernard Monties, 1980.
- A. Baron, J.-F. Drilleau, et J.-M. Le Quéré. *Des fruits aux jus de fruits et produits fermentés*. Collection sciences et techniques agroalimentaires. Tec et Doc , Paris Lavoisier., 2007.
- M. D. Barrett et B. Lloyd. Advanced preservation methods and nutrient retention in fruits and vegetables. *Journal of Science and Food Agriculture*, 92 :7–22, 2012.
- R Ben-Arie et N Kislev. Ultrastructural changes in the cell walls of ripening apple and pear fruit. *Plant Physiol.*, 64 :197–202, 1979.
- C Berset. *Antioxydants phénoliques -Structures, propriétés, sources végétales*. Les polyphénols en agroalimentaire, 2006.
- L Billy, E Mehinagic, C M G C Renard, et C Prost. Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 47 :315–324, 2008.
- P Bondou. *Maladies de conservation des fruits à pépins. pommes et poires*. INRA, 1992.
- E Bourles. *Aptitude variétale des pommes à la transformation*. PhD thesis, Université d'Angers, 2010.
- E Bourles, E Mehinagic, LL Courthaudon, et E Jourjon. Impact of vacuum cooking process on the texture degradation of selected apple cultivars. *Food Engineering and Physical Properties*, 74(9) :512–518, 2009.
- M C Bourne. *Food Texture and Viscosity*. 1982.
- M C Bourne. *Food texture and viscosity, concept and measurement*. 2002.
- J Boyer et R H Liu. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition journal*, 3 :1–15, 2004.
- P.and George S. Brat, Bellamy A., Chaffaut L. D., Scalbert A., Mennen L.and Arnault N., et Amiot M. J. Daily polyphenol intake in france from fruit and vegetables. *Nutrition Journal*, 136(9) : :2368–2373, 2006.
- C. Brett et K. Waldron. *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*. Black M., and Charlwood B .Topics in plant cell walls, London UK, 2 edition, 1996.
- J-M Brillouet et J. Escoute. A new technique for visualizing proanthocyanidin by light microscopy. *Biotechnic and Histochemistry*, 87 (3) :195 – 200, 2012.
- H. Bruniche-Olsen. *Solid liquid extraction*. Copenhagen : NYT, 1962.
- S. Burda, Oleszek W., et C. Y Lee. Phenolic compounds and their changes in apple during maturation and cold storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38 :945–948, 1990.
- Y Cadot, M Chevalier, et G Barbeau. Evolution of the localisation and composition of phenolics in grape skin between veraison and maturity in relation to water availability and some climatic condotions. *Journal of Science and Food Agriculture*, 91 :1963–1976, 2011.
- Henri Camefort. *Morphologie des plantes vasculaires*. Doin Paris, 1996.
- G. Campeanu, G. NEATA, et G. Darjansch. Chemical composition of the fruits of several apple cultivars growth as biological crop. *Academic Press*, 2 :161–164, 2009.
- N. C. Carpita et D. M. Gibeaut. 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, 1993.
-

-
- A. Chaovanalikit et R. E. Wrolstad. Total anthocyanins and total phenolics of fresh and processed cherries and their antioxidant properties. *Journal of food science*, 69 (2) :FCT67–FCT72., 2004a.
- A Chaovanalikit et R E Wrolstad. Total anthocyanins and total phenolics of fresh and processed cherries and their antioxidant properties. *Journal of Food Science*, 1 :67–72, 2004b.
- S. Chassagne-Berces, C. Poirier, M.-F. Devaux, F. Fonseca, M. Lahaye, G. Pigorini, C. Girault, M. Marin, et F. Guillon. Changes in texture, cellular structure and cell wall composition in apple tissue as a result of freezing. *Food Research International*, 42(7) :788–797, 2009. ISSN 0963-9969. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2009.03.001>.
- M Colin-henrion. De la pomme à la pomme transformée : impact du procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel. Master's thesis, Université d'Angers, 2008.
- M Colin-Henrion. *De la pomme à la pomme transformée : impact du procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel*. PhD thesis, Université d'Angers, 2008.
- J. Crank. *The mathematics of Diffusion*. 2nd edition, 1975.
- P.F. Da Silva et R.G. Moreira. Vacuum frying of high-quality fruit and vegetablebased snacks. *LWT - Food Science and Technology*, 41 (10) :1758–1767., 2008.
- Jin Dai et Russell J Mumper. Plant phenolics : Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15 :7313–7352, 2010.
- O. Dangles. *Propriétés chimiques des polyphénols*. Les polyphénols en agroalimentaire., 2006.
- B. De Ancos, M E Gonzalez, et Cano M. Pilar. Ellagic acid, vitamin c and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen ststorage raspberry fruit. *Journnal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (10) :4565–4570, 2000.
- N. De Belie, S. Schotte, J. Lammertyn, B. Nicolai, et J. De Baerdemaeker. Firmness changes of pear fruit before and after harvest with the acoustic impulse response technique. *J. Agri Engng Res.*, 77(2) :183–191, 2000.
- V De Smedt, E Pauwels, J. De Baerdemaeker, et B Nicholaï. Microscopic observation of mealiness in apple : a quantative approach. *Postharvest Biology and Technology*, 14 (2) :151–158, 1998.
- J. M. Del Val, V. Aranguiz, et H. leon. Effects of blanching and calcaim infiltration on ppo activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue. *Canadian Institue of Food Science and Technology*, 31(8) :557–569, 1999.
- C. Demigné, S. Guyot, V. and Kelner J.J. Vayasse, P. and Ripetti-Ballester, O. Aprikian, C. Manach, et C. Morand, C. and Remesy. Le rôle des différents nutriments et de leurs possibles interactions dans les effets santé de la pomme. *Fruits*, 58 (5) :297–306., 2003.
- C. Demigné, V. Ripetti-Ballester, S. Guyot, et P. Vaysse. *Evaluation et maintien des composantes majeures du potentiel santé de la pomme du verger jusqu'au consommateur*. Paris : Ministère de l'agriculture et de la recherche., 2001.
- E Devic. *Impact des procédés de déshydratation sur les transferts de matière et sur les mécanismes de dégradation de l'acide ascorbique et des composés phénoliques de la pomme. Application à six variétés de pommes de table ou à cidre*. PhD thesis, Agro ParisTech (Paris Institut of technology), 2010.
- E Devic, S Guyot, J-D Daudin, et C Bonazzi. Kinetics of polyphenol losses during soaking and drying of cider apples. *Food Bioprocess Technology*, 3 :867–877, 2010.
-

-
- V. Dewanto, W. Xianzhong, K.K. Adom, et Rui Hai L. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (10) : 3010–3014, 2002.
- K Doulia, K Tzia, et V Gekas. A knowlknow base for the apparent mass diffusion coefficient of foods. *International Journal of Foods Properties*, 3 (1) :1–14, 2000.
- R Dousse. *L' Extraction solide-liquide dans l'industrie alimentaire :Analyse et paramètres*. 1983.
- V. Dragovic-Uzelac, K. Delonga, B. Levaj, S. Djakovic, et J. Pospisil. Phenolic profiles of raw apricots, pumpkins, and their purees in the evaluation of apricot nectar and jam authenticity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (12) :4836–4842, 2005.
- M. Dubois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, et F. Smith. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28 :350–356., 1956.
- M. Eberhardt, C. Lee, et R. H. Liu. Antioxidant activity of fresh apples. *Nature*, 405 :903–904, 2000.
- H. N. Englyst et J. H. Cummings. Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharides by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates. *Analyst*, 109 :937–942, 1984.
- C. Ertekin et O. Yaldiz. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. *Journal of Food Engineering*, 63 (3) :349 – 359, 2004.
- S Fattouch, V Caboni, V Coroneo, C Tuberoso, A Angioni, S Dessi, N Marzouki, et P Cabras. Comparative analysis of polyphenolic profiles and antioxidant and antimicrobial activities of tunisian pome fruit pulp and peel aqueous acetone extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (3) :1084–1090, 2008.
- S. Gahler, K. Otto, et V. Boehm. Alterations of vitamin c, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (27) :7962–7968, 2003.
- R Garrote, ER Silva, et RA. Bertone. Losses by diffusion of ascorbic acid during water blanching of potato tissue. *Lebensm-Wiss Technol 1986 ;19 :2635.*, 19 :263–5, 1986.
- V. Gekas. *Characterisation and properties of foods*. Transport phenomena of foods and biological materials. Florida, Boca Raton : CRC Press ;, 1992.
- V Gekas. Mass transfer modeling. *Journal of Food Engineering*, 49 :97 – 102, 2001.
- M. Gerber et D. E. Corpet. Alimentation méditerranéenne et santé. *Med. Nut.*, 4 :143 – 154, 1997.
- M. S Gerrero, J. S Torres, et M J Nunez. Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace : Optimization and modelling. *Bioresource Technology*, 99 :1311–1318, 2008.
- F Gheyas, S M Blankenship, E Young, et R McFeeters. Dietary fibre content of thirteen apple cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75(3) :333–340, 1997.
- M E Gonzalez, J A Jernstedt, D C Slaughter, et D M Barrett. Influence of cell integrity on textural properties of raw , high pressure , and thermally processed onions. *Journal of Food Science*, 75(7) :7, 2010.
- A Guillemin. *Raffermissement enzymatique des fruits par impregnation sous vide : Etude du transfert de matière et couplage avec les phénomènes de texturation*. PhD thesis, Université Claude Bernard - lyon 1, 2006.
- A. P Gunning, R J. M. Bongaerts, et V J. Morris. Recognition of galectin -3. *The Faseb Journal*, 23 :415–424, 2009.
- S Guyot, C Le Bourvellec, N Marnet, et F-F Drilleau. Procyanidins are the most abundant polyphenols in dessert apples at maturity. *Lebensm. - Wiss Unters -Technology*, 35 :289–291, 2002.
-

-
- S Guyot, N Marnet, D Laraba, P Sanoner, et JF Drilleau. Reversed-phase hplc following thiolysis for quantitative estimation and characterization of the four main classes of phenolic compounds in different tissue zones of a french cider apple variety (malus domestica var. kermerrien). *Journal Agriculture Food Chemistry*, 46 : 1698–1705, 1998.
- S Guyot, N Marnet, P Sanoner, et J-F Drilleau. Variability of the polyphenolic composition of cider apple (malus domestica) fruits and juices. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 51 :6240–6247, 2003.
- S. Guyot, Doco T., J.-M. and Moutounet M. Souquet, et Drilleau J.-F. Characterisation of highly polymerised procyanidins in cider apple (malus sylvestris var. kermerrien) skin and pulp. *Phytochemistry*, 44 (2) :351–357, 1997.
- F R Harker et I. C. Hallett. Physiological changes associated with development of mealiness of apple fruit during cool storage. *HortScience*, 27 :1291–1294, 1992.
- F R Harker, M G H Stec, I. C. Hallett, et C. L. Bennett. 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, 1997.
- R Heller, R Esnaut, et C Lance. *Physiologie végétale Tome II : développement*. 1995.
- R Heller, R Esnaut, et C Lance. *Formation des fruits et des graines*. Physiologie végétale. 2-Développement, 384p., 2000.
- S D Holdsworth. *Kinetics data - what is available and what is necessary*. In RW Field, JA Howell, Eds . Processing and Quality of Foods, 1990.
- Y.J. Hong, D.M. Barrett, et A.E. Mitchell. Liquid chromatography/mass spectrometry investigation of the impact of thermal processing and storage on peach procyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (8) : 2366–2371, 2004.
- Y T Huang et MC Bourne. Kinetics of thermal softening of vegetables. *Journal of Texture Studies*, 14 :1–9, 1983.
- I Ignat, I Volf, et V I Popa. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126 :1821–1835, 2011.
- A B Jemai et E Vorobiev. Effect of moderate electric field pulses on the diffusion coefficient of soluble substances from apple slices. *International Journal of Food Science and Technology*, 37 :73–86, 2002.
- S J Kays. *Movement of gases, solvents and solutes within harvested products and their exchange between the product and its external environment*. Postharvest physiology of perishable plant products. New York : Van Nostrand Reinhold ;, 1991.
- A A Khan et J F V Vincent. Anisotropy in apple parenchyma. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 52 :455–466, 1990.
- A. A. Khan et J. F. V. Vincent. Anisotropy in the fracture properties of apple flesh as investigated by crack-opening tests. *Journal of Materials Science*, 28 (1) :45–51, 1993.
- K. Khanbabaee et T. Van Ree. Tannins : Classification and definition. *Nat. Prod. Rep*, 18 :641–649, 2001.
- Y. Kim, A.J. Lounds-Singleton, et S.T. Talcott. Antioxidant phytochemical and quality changes associated with hot water immersion treatment of mangoes (mangifera indica l.). *Food chemistry*, 115 (3) :989–993, 2009.
- J. A. Klavons et R. D. Bennett. Determination of methanol using alcohol oxidase and its application to methyl ester content of pectins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, page 34, 1986.
- M. Knee. Polysaccharide changes in cell walls of ripening apples. *Phytochemistry*, 12 :1543–1549, 1973.
-

-
- S. M. Krall et R. F. Mcfeeters. Pectin hydrolysis : Effect of temperature, degree of methylation, pH, and calcium on hydrolysis rates. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 46 (4) :1311–1315, 1998.
- T. P. Kravtchenko, I. Arnold, A. G. J. Voragen, et W. Pilnik. Improvement of the selective depolymerization of pectic substances by chemical beta-elimination in aqueous- solution. *Carbohydrate Polymers*, 19 (4) :237 – 242, 1992.
- H. Kunzek, R. Kabbert, et D. Gloyna. Aspects of material science in food processing : changes in plant cell walls of fruits and vegetables. *Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A*,, 208 :233250, 1999.
- C K Lam, Z Zhang, H Yu, S-Y Tsang, Y Huang, et Z Y Chen. Apple polyphenols inhibit plasma ceterp activity and reduce the ratio of non-hdl to hdl cholesterol. *Molecular Nutrition and Food Research*, 52 (8) :950–958, 2008.
- M.H. Lau, J. Tang, et B.G. Swanson. Kinetics of textural and color changes in green asparagus during thermal treatments. *Journal of Food Engineering*, 45 :231–236, 2000a. ISSN 02608774.
- MH Lau, J Tang, et BG Swanson. Kinetics of texture and color changes in green asparagus during thermal treatments. *Journal of Food Engineering*, 45 :231–236, 2000b.
- N H Lazarides, V Gekash, et N Mavroudis. Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. *Journal of Food Engineering*, 31 (3) :315324, 1997.
- C. Le Bourvellec, B. Bouchet, et M.G.C. Renard. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material . part iii : Study on model polysaccharides. *Biochimica and Biophysica Acta*, 1725 :10 – 18, 2005.
- C. Le Bourvellec, S Guyot, et C M G C Renard. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material : Part i. effect of some environmental. *Biochimica and Biophysica Acta*, 1672 (3) :192–202, 2004.
- G C Leach, L Pyle, et k Niranjana. Effective diffusivity of total solids and pectic substances from apple tissue. *International Journal of Food Science and Technology*, 29 :687–697, 1995.
- GC. Leach. *Diffusion of soluble solids in apple tissue*. PhD thesis, The University of Reading, Reading, UK., 1993.
- N. I. Lebobovka, I. Praporscic, et Vorobiev E. Effect of moderate thermal and pulsed electric field treatments on textural properties of carrots, potatoes and apples. *Innovative Food Science and Emerging technologies*, 5 : 9–16, 2004.
- G G Leppart et J. R. Colvin. lignofrils on the external cell wall surface of cultured plant cells. *Journal of cell Biol.*, 50 :237–270, 1971.
- T-T Lin et R. E. Pitt. Rheology of apple and potato tissue as affected by cell turgor pressure. *Journal of Texture Studies*, 17 :291–313, 1985.
- L. Liu, S. Cao, B. Xie, Z. Sun, X. Li, et W. Miao. Characterization of polyphenol oxidase from litchi pericarp using (-)-epicatechin as substrate. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(17) :7140–7143., 2007.
- M. V. Lutz. Characterisation of pectic substances from hemicellulose fractions of apples. *Biologie végétale. Zurich, ETH Zurich*, page 190, 2003.
- B. S. Maataoui, A Hmyene, et S Hilali. Activites anti-radicalaires d'extraits de jus de fruits du figuier de barbarie (opuntia ficus indica). *Lebanese Science Journal*, 7 (1) :3– 8, 2006.
- J.-J. Macheix, A. Fleuriet, et P. Sarni-Manchado. *Composés phénoliques dans la plante-Structure, biosynthèse, répartition et rôles. Les polyphénols en agroalimentaire*. P. Sarni-Manchado, Cheynier V., 2003.
-

-
- A. Maestrelli et J-M. Chourot. *Sélection des cultivars en relation avec la transformation dans Technologies de transformation des fruits*. 2002.
- P. Massiot, A. Baron, et J.F. Drilleau. Characterisation and enzymatic hydrolysis of cell wall polysaccharides from different tissue zones of apple. *Carbohydrate Polymers*, 25 :145–154, 1994.
- P Massiot et C M G C Renard. Composition physicochemical properties and enzymatic degradation of fibres prepared from different tissues of apple. *Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie*, 30 :800–806, 1997.
- N.E. Mavroudis, Dejmek P., et Sjöholm I. Studies on some raw material characteristics in different swedish apple varieties. *Journal of Food Engineering*, 62 (2) :121–129, 2004.
- I G. J. McDougal, I. M. Morrison, D. Stewart, et J. R. Hillman. Plant cell walls as dietary fibre : range, structure, processing and function. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 50 :130–150, 1996.
- E. Mehinagic, D. Bertrand, et R. Symoneaux. Relationship between sensory analysis , penetrometry and visible nir spectroscopy of apples belonging to different cultivars. *Food Quality and Preference*, 14 :473–484, 2003.
- E. Mehinagic, G. Royer, R. Symoneaux, D. Bertrand, et F. Jourjon. Prediction of the sensory quality of apples by physical measurements. *Postharvest Biology and Technology*, 34 :257–269, 2004.
- A. Midilli et H. Kucuk. A new model for single layer drying. *Drying Technology*, 20 (7) :1503 – 1513, 2002.
- LA. Moreira. *Acidification of vegetables during blanching*. PhD thesis, Escola Superiora de Biotecnologia, Porto, Portugal, 1994.
- W. Mullen, A.J. Stewart, M.E.J. Lean, P. Gardner, G.G. Duthie, et A. Grozier. Effects of freezing and storage on the phenolics, ellagitannins, flavonoids and antioxidant capacity of red raspberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (18) :5197–5201, 2002.
- A B Nieto, M A Castro, D Salvatori, et S M Alzamora. Viscoelastic characteristics of granny smith apple during glucose osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 83 :394–403, 2007.
- Y. Nishiyama. Structure and properties of the cellulose microfibrill. *Journal of Food Science*, 55 :241–249, 2009.
- E Odoux, J. Escoute, J-L Verdeil, et J-M Brillouet. Localization of beta-glucosidase activity and glucovanillin in vanilla bean (*vanilla planifolia andrews*). *Annals of botany*, 92 :437–444, 2003.
- F A R Oliveira et C L M Silva. Freezing influence diffusion of reducing sugars in carrots cortex. *Journal of Food Science*, 57 (4) :932–936, 1992.
- FAR. Oliveira. *Mass transfer analysis for the leaching of water soluble components from food*. Ph.D. thesis,. PhD thesis, University of Leeds, Leeds, UK, 1988.
- NO Osterberg et TS. Smith-Sorensen. Apple juice extraction in a counter current extractor. *J Food Technol*, 16 : 376402., 1981.
- J Oszmianski, A Wojdylo, et M kolniak. Effect of l-ascorbic acid, sugar, pectin and freeze-thaw treatment on polyphenol content of frozen strawberries. *Lwt- Food Science and Technology*, 42 :581–586, 2009.
- A J Parr et G P Bolwell. Phenols in the plant and in the 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, 2000.
- K Paulus et I Saguy. Effect of heat treatment ont he quality of cooked carrots. *Journal of Food Science*, 45 :239 – 241 ; 245, 1980.
- J.-C. Pech, M. Bouzayen, et A. Latché. *Maturation des fruits*. Technologies de transformation des fruits, 2002.
-

-
- W.A. Peer, D.E. Brown, B.W. Tague, G.K. Muday, L. Taiz, et A.S. Murphy. Flavonoid accumulation patterns of transparent testa mutants of arabidopsis. *Plant Physiol.*, 126 :536–548, 2001.
- M Pinelo, B Zornoza, et A S. Meyer. Selective release of phenols from apple skin : Mass transfert kinetics during solvent and enzyme-assisted. *Separation and Purification Technology*, 63 :620–627, 2008.
- PNNS. Site internet du programme national nutrition santé., 2014. URL <http://www.mangerbouger.fr/pnns>.
- K.R. Price, T. Prosser, A.M.F. Richetin, et M.J.C. Rhodes. A comparison of the flavonol content and composition in dessert, cooking and cider-making apples ; distribution within the fruit and effect of juicing. *Food Chemistry*, 66 (4) :489–494, 1999.
- Dev R. A language and environment for statistical computing, version 2.13.0., 2011. URL www.R-project.org/.
- M A Rao, C Y Lee, J Katz, et H J Cooley. A kinetics study of the loss of vitamin c, color and firmness during thermal processing of canned peas. *Journal of Food Science*, 46 :636–637, 1981.
- M A Rao et D B Lund. Kinetics of thermal softening of foods. *a review Journal Food Proc Pres*, 10 :311–329, 1986.
- C M G C Renard. *Etude des polysaccharides pariétaux de la pomme. Extraction et caractérisation par des méthodes chimiques et enzymatiques. Sciences Agro-Alimentaires*. PhD thesis, Université de Nantes Faculté des Sciences et Techniques :155, 1989.
- C M G C Renard. Effects of conventional boiling on the polyphenols and cell walls of pears. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 31(October 2004) :310–318, 2005.
- C M. G. C. Renard, A. Baron, S. Guyot, et J. F Drilleau. Interaction between apple cell walls and native apple polyphenol : quantification and some consequences. *International Journal of Biological Macromolecules*, 29 : 115–125, 2001.
- C M G C Renard et J-F Thibault. Structure and properties of apple and sugar - beet pectins extracted by chelating agents. *Carbohydrate Research*, 244 :99–114, 1993.
- C M G C Renard et J-f Thibault. Degradation of pectins in alkaline conditions : kinetics of demethylation. *Carbohydrate Research*, 286 :139–150, 1996.
- S. Renaud, M. Lorgetil, et J. Delaye. Cretan mediterranean diet for prevention of coronary heart disease. *American Journal of clinical nutrition*, 61 (suppl.) :1360S – 1367S, 1995.
- P Rice, J D Selman, et R K Abdul-Rezzak. Nutrient loss in the hot water blanching of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 25 :61–65, 1990.
- B. L. Ridley, M. A. O’Neill, et D. Mohnen. Pectins : structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, 57(6) :929–967, 2001.
- A F Rizvi et C H Tong. Fractional conversion for determining texture degradation kinetics of vegetables. *Journal of Food Science*, 62(1) :12–19, 1997.
- K. Robards, P. D. Prenzler, G. Tucker, P. Swantsitang, et W. Glover. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66 :401–436, 1999.
- C Rodrigo, M Rodrigo, et SM Fiszman. The impact of high-temperature short-time thermal treatment on texture and weight loss of green asparagus. *Food Research Technology*, 205 (1) :53–58, 1997a.
- C Rodrigo, M Rodrigo, et SM Fiszman. Thermal degradation of green asparagus texture. *Journal Food Protection*, 60 (3) :315–320, 1997b.
-

-
- A E Rodrigues et M A Mauro. Effective diffusion coefficients behaviors in osmotic dehydration of apple slices considering shrinking and local concentration dependence. *Journal of Food Process Engineering*, 31(2008) : 207–228, 2007.
- J C Roland. *Ultrastructure et texture des polysaccharides dans la paroi des cellules végétales in Les polymères végétaux : Polymères pariétaux et alimentaires non azotés*. Bernard Monties, 1980.
- A-C Roudot. *Rhéologie et analyse de texture des aliments*. Roudot, A-C, 2001.
- R Sablé-Amplis, R Sicart, et R Agid. Further studies on the cholesterol-lowering effect of apple in human. biochemical mechanisms involved. *Nutrition Research*, 3 :325–328, 1983.
- T. Sajjaanantakul, J. P. Van Buren, et D. L. Downing. Effect of methyl-ester content on heat degradation of chelator-soluble carrot pectin. *Journal of Food Science*, 54 (4) :1272 – 1277, 1989.
- P. Sanoner. *Les polyphénols de la pomme à cidre : diversité variétale et oxydation*. PhD thesis, Université de Caen, 2001.
- P Sanoner, S Guyot, N Marnet, D Molle, et J-F Drilleau. Polyphenol profiles of french cider apple varieties (*malus domestica* sp.). *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 47 :4847–4853, 1999.
- HG. Scharwitzberg et RY. Chao. Solute diffusivities in leaching processes. *Food Technology*, 36 :73–86, 1982.
- H. A. Schols, E. J. Bakx, D.Schipper, et A. G. J. Vorangen. A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin. *Carbohydrate Research*, 279 :265–279, 1995.
- L Segui, P J Fito, et P Fito. Understanding osmotic dehydration of tissue structured foods by means of a cellular approach. *Journal of Food Engineering*, 110 (2) :240–247, 2012.
- J D Selman, P Rice, et R K Abdul-Rezzak. A study of the apparent diffusion coefficients for solute losses from carrot tissue during blanching in water. *Journal of food technology*, 18 :427–440, 1983.
- R R Selvendran. Developments in the chemistry and biochemistry of pectic and hemicellulosic polymers. *Journal Cell Science*, (supplement 2) :51–88, 1985.
- D N. Sila, F Elliot C Smout, A Van Loey, et M Hendrickx. Non-enzymatic depolymerization of carrot pectin : Toward a better understanding of carrot texture during thermal processing. *Food Science*, 71(1), 2006a.
- D. N. Sila, C. Smout, F. Elliot, A. Van Loey, et M. Hendrickx. Non-enzymatic depolymerization of carrot pectin : Toward a better understanding of carrot texture during thermal processing. *Journal of Food Science.*, 71(1) : E1E9, 2006b.
- D N Sila, C Smout, Son T Vu, F Elliot, AV Loey, et M Hendrickx. Influence of pretreatment conditions on the texture and cell wall components of carrots during thermal processing. *Journal of Food Science*, 70(2) :85–91, 2005.
- B Singh, A Kumar, et A. K. Gupta. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. *Journal of Food Science*, 79 :471–480, 2007.
- R. C. Soliva-Fortuny, N. Grigelmo-miguel, I Hernando, et O. Marta. Effect of minimal processing on the textural and structural properties of fresh-cut pears. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1688(July) : 1682–1688, 2002.
- T. R. Stoneham, D. B. Lun, et C. H. Tong. The use of fractional conversion technique to investigate the effects of testing parameters on texture degradation kinetics. *Journal of Food Science*, 65 :968–973, 2000.
- A. S. Szczesniak. Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13 :215–225, 2002.
- A.S. Szczesniak. Classification of textural characteristics. *Journal of Food Science*, 28 :385–389, 1963.
-

-
- K A Taiwo, A Angersbach, B I O Ade-omowaye, et D Knorr. Effects of pretreatments on the diffusion kinetics and some quality parameters of osmotically dehydrated apple slices. *Cell*, pages 2804–2811, 2001.
- JF Thibault. *Les polymères végétaux ; Polymères pariétaux et alimentaires non azotés : Les substances pectiques*. Bernard Monties, 1980.
- C. Tong, D. Krueger, Z. Vickers, D. Bedford, J. Luby, A. El-Shiekh, K. Shackel, et H. Ahmadi. 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, 1999.
- I Travers. *Influence des conditions pédo-climatiques du terroir sur le comportement du pommier et la composition des pommes à cidre dans le Pays d'Auge*. Sciences agronomiques, biotechnologie agro-alimentaire, 2004.
- N Türker et F Erdogdu. Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black (daucus carota var. l). *Journal of Food Engineering*, 76 :579–583, 2006.
- R Tsao et R Yang. Optimization of a new mobile phase to know the complex and real polyphenolic composition : Towards a total phenolic index using high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1018 :29–40, 2003.
- R Tsao, R Yang, J. C Young, et H Zhu. Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (hplc). *Journal Agriculture Food Chemistry*, 51 :6347–6353, 2003.
- A. A. Van der Sluis, M. Dekker, G. Skrede, et W. M. F. Jongen. Activity and concentration of polyphenolic antioxidant in apple juice.1.effect of existing production methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 :7211–7219, 2002.
- A.A. Van der Sluis, M. Dekker, A. de Jager, et W.M.F. Jongen. Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple : effect of cultivar, harvest year, and storage conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (8) :3606–3613., 2001.
- J T van Marle, T Stolle-Smits, J Donkers, C van Dijk, A G J Voragen, et K Recourt. Chemical and microscopic characterization of potato (solanum tuberosum l.) cell walls during cooking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 (1) :pp 5058, 1997.
- P Varela, A Salvador, et S Fiszman. Changes in apple tissue with storage time : Rheological , textural and microstructural analyses. *Journal of Food Engineering*, 78 :622–629, 2007.
- P Varoquaux, M Souty, et F Varoquaux. Water blanching of whole apricots. *Sciences des aliments*, 6 :591–600, 1986.
- T H Varzakas, G C Leach, et C J Israilides. Theoretical and experimental approaches towards the determination of solute effective diffusivities in foods. *Enzyme and Microbial Technology*, 37 :29–41, 2005.
- W Vermerris et R Nicholson. *Isolation and identification of phenolic compounds*. Phenolic compound biochemistry, 2008.
- FV. Vincent. Relationship between density and stiffness of apple flesh. *J Sci Food Agric*, 47 :443462., 1989.
- J. P. Vincken, G. Beldman, et A. G. J. Voragen. 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, 1994.
- U Vrhovsek, A Rigo, D Tonon, et F Mattivi. Quantitation of polyphenols in different apple varieties. *Agricultural and Food Chemistry*, 52 (21) :65326538, 2004.
-

-
- T S Vu, C Smout, D N Sila, B Lynguyen, A M L Van Loey, et M E G Hendrickx. Effect of preheating on thermal degradation kinetics of carrot texture. *Innovative Food Science and Emerging technologies*, 5 :37–44, 2004.
- K Vukov et J. M Senyi. Saftgewinnung aus zuckerruben und apfein durch gegenstromextaktion. *Zuckerind*, 27 (8) :515, 1977.
- K. W. Waldron, M. L. Parker, et A. C. Smith. Plant cell walls and food quality. *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety*, 2(Oliver 1997) :101–119, 2003.
- W Keith Waldron et Annie Ng. Effect of cooking and pre-cooking on cell-wall chemistry in relation to firmness of carrot tissues. *J Food Agric*, 73(5 mm) :503–512, 1997.
- W-C Wang et S K. Sastry. Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating : Determination of parameters and mathematical model verification. *Journal of Food Engineering*, 20 :311–323, 1993.
- A Watrelot. *Interactions non-covalentes entre les polyphénols et les pectines. Etude sur un substrat modèle : la pomme*. PhD thesis, Université d’Avignon et des Pays du Vaucluse, 2013.
- K Wolfe, X. Wu, et RH Liu. Antioxydant activity of apples peels. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 51 : 609–614, 2003.
- S. J. M. Zino, S. K. Harman, et C. M. Skeaff. Fruit and vegetables consumption and antioxidant status of seventh-day adventists. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 8 :297 – 304, 1998.
- Maroulis Z. B. et Marinos-Kouris D. (1996). Zogzas, N. P. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying Technology*, 10 :2225–2253, 1996.

Liste des tableaux

1	Production de pomme en France (milliers de tonnes)	11
2	Composition moyenne pour 100 g de MF de pomme de table (Demigné et al., 2003)	14
3	Concentration (mg/kg MF) des composés phénoliques dans la chair des trois variétés de pomme de table (Guyot et al., 2002)	29
4	Concentration (mg/kg MF) des composés phénoliques dans la peau de des trois variétés de pommes de table (Guyot et al., 2002)	30
5	Modèles de description de la diffusion de solutés	42
6	Valeurs de quelques Coefficients de diffusion de fruit et légumes	50
7	Description de quelques tests empiriques de mesure de la texture des aliments ..	58
8	Valeurs des paramètres de la cinétique de dégradation thermique de la texture de certains aliments	60
9	Principaux types de polysaccharides présents dans la paroi cellulaire (Barnoud, 1980)	62
10	Composition du MIA de paroi de pommes fraîches	70
11	Définition des paramètres de texture. Cinq paramètres de texture obtenus lors du test de pénétrométrie, ont été retenus pour leur pertinence	87
12	Profil de gradient de solvant utilisé en HPLC	97
13	Caractéristiques de composés phénoliques étudiés	97
14	exemple de dilution	101
15	Valeurs moyennes et écart-types de paramètres de texture issus du test de pénétrométrie sur des fruits frais ($n=3$). Les lettres différentes sur une même ligne signifient que le test de Duncan montre une différence significative entre les variétés de fruits frais au seuil de 5%	112
16	Valeurs moyennes des paramètres de texture issus du test de pénétrométrie sur des fruits traités ($70^{\circ}\text{C}/30$ mn) ($n=3$). Les lettres différentes signifient que le test de Duncan montre une différence significative entre les variétés de fruits frais au seuil de 5% . . .	112
17	Coefficients de corrélation de Pearson calculés entre les paramètres de texture des matrices végétales ($n=6$).	113

18	Coefficients de corrélation de Pearson calculés entre les paramètres de texture de matrices végétales traitées (70°C/30 mn) ($n=6$).	113
19	Test sur l'homogénéité de la fermeté de deux variétés de pomme entière ($n=3$). Analyse de variance à 3 facteurs sur six pommes	114
20	Impacts des effets de la surgélation sur la texture des variétés de pomme et de poire : Anova à 1 facteur valeurs F de Fisher et probabilités p sur les paramètres de texture calculés à partir des courbes de test de pénétrométrie.	120
21	Composition moyenne du MIA (mg/g MIA) de la paroi cellulaire des variétés de pomme fraîche ou traitée ($n=2$ par variété).	122
22	Valeurs F de Fisher et probabilité p associées des ANOVA à 1 facteur sur l'impact de la cuisson	123
23	Valeurs de F de Fisher-Snedcor et P de probabilité des Anova à 2 facteurs associés sur les sucres neutres de la paroi	123
24	Composition moyenne (ecart type) en sucres et polyphénols des matrices végétales de variétés de pommes sélectionnées.	130
25	Composition moyenne en sucres totaux des parenchymes de pommes (g/100 g MS) ($n=2$ par variété).	131
26	Influence des matrices végétales fraîches et traitées sur le changement de matières sèches. Valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 2 facteurs des tranches de variété de pomme de table sur la matière sèche	132
27	Valeurs moyennes des sucres dans les matrices végétales fraîches et traitées de la variété Golden Delicious (mg/100 g MF) au cours d'un lessivage à 22°C dans l'eau distillée	134
28	Coefficients de diffusion apparente D_{eff} ($10^{-09} m^{-2} s^{-1}$) de matières sèches des pommes fraîches et traitées après 15 h de lessivage (coefficient de variation 40%).	135
29	Coefficients de diffusion apparente de sucres totaux	137
30	Composition moyenne et écart type ($n=3$ par variété) en composés phénoliques de pommes de table et de pomme à cidre (mg/g MS).	139
31	Valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur les composés phénoliques suite au traitement antibrunissement	140
32	Valeurs F de Fisher et probabilités p associées des ANOVA à 1 facteur sur les composés phénoliques à la suite de différent traitement thermique.	141
33	Variabilité de la composition des composés phénoliques. Test de tukey	143
34	Concentration moyenne et écart type ($n = 3$) (mg/kg MF) des composés phénoliques dans le parenchyme frais de pomme au cours du lessivage.	144
35	Analyse de variance multifactorielle de matrices végétales fraîches en forme de frites de deux variétés de pommes	147
36	Estimation des coefficients de diffusion apparente D_{eff} ($10^{-09} m^2 s^{-1}$) des différents composés phénoliques des parenchymes de variétés de pommes fraîches ou traitées en forme de tranches (coefficient de variation de 40%).	151

37	Coefficients de diffusion apparente des composés phénoliques des matrices végétales - frites ($\times 10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) (coefficient de variation de 40%).	152
38	Coefficients de diffusion apparente des composés phénoliques des matrices végétales de la variété Guillevic à différentes températures ($10^{-09} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) (coefficient de variation de 40%).	155
39	Evolution des pressions osmotiques, turgescences de parenchymes de variété Granny Smith dans des solutions à différente concentration en mannitol ($n=2$). . .	163
40	Évolution des pressions osmotiques, turgescences de parenchyme de la variété Golden Delicious dans des solutions à différente concentration en mannitol ($n=2$). . .	163
41	Valeurs F de Fisher et probabilités P associées de ANOVA multifactorielle au cours du lessivage de pommes dans des solutions de mannitol	164
42	Coefficients de diffusion apparente de matières sèches	165
43	Valeurs F de Fisher et probabilités P associées des ANOVA multifactorielle des sucres totaux au cours du lessivage de pommes dans des solutions de mannitol . .	166
44	Coefficients de diffusion apparente des sucres totaux dans les solutions à différente concentration en mannitol	166
45	Coefficients de diffusion apparente de composés phénoliques de parenchymes de variétés de pomme de table dans des solutions de mannitol (coefficient de variation de 40%)	173
46	Coefficients de diffusion apparente de composés phénoliques de parenchymes des variétés de pomme de table dans des solutions de mannitol (coefficient de variation de 40%)	175
47	Composition moyenne (mg/g MIA) de la paroi cellulaire pommes traitées en fonction de la variété et le lessivage.	183
48	Evolution des composants de la paroi suite aux traitements thermiques dans les matrices végétales de la variété Golden Delicious (moyenne sur deux répétitions). . .	184
49	Evolution des composants de la paroi suite au traitement thermique des matrices végétales de la variété Granny Smith (moyenne sur deux répétitions).	187

Table des figures

1	Formation du fruit chez le Pommier	12
2	Coupe schématique d'une section radiale de cortex de pommes, illustrant l'organisation des cellules au sein du parenchyme cortical	16
3	Mode de séparation des cellules des tissus végétaux	18
4	Acide hydroxycinnamique	20
5	Noyau flavane	21
6	Représentation stéréochimique de la catéchine	22
7	Structure générale des proanthocyanidines (Sanoner, 2001)	23
8	Dihydrochalcones	24
9	Flavonol	25
10	Anthocyane	26
11	Épiderme et mésocarpe de peaux de baies de raisins.	27
12	Classification des cellules en cinq classes selon les granulations phénoliques.	28
13	Les formes mésomères du phénol	32
14	Schéma général des réactions impliquées dans le brunissement d'origine enzymatique.(Macheix et al., 2003)	34
15	Estimation du coefficient de diffusion à partir de la pente du nombre de fourrier en fonction du temps	44
16	Illustration de la comparaison de l'effet de la dénaturation thermique et l'électroplasmolyses sur la diffusion à partir de tissus de parenchyme de la variété Granny Smith (Chassagne-Berces et al., 2009)	46
17	Hiérarchie de structures (Waldron et al., 2003)	54
18	Images macroscopiques de sections de tissus parenchymateux de pomme avant et après surgélation.	55
19	Effets des protocoles de surgélation à -20 °C, 80°C et immersion dans l'azote liquide LN_2	56
20	Paroi de cellule végétale	63
21	Cellulose dans les végétaux	65
22	Diagramme schématique de la structure chimique de la pectine (Gunning et al., 2009)	66

23	Homogalacturonane : consiste à des enchaînements α 1-4 d'acide galacturonique partiellement esterifiés (Brett et Waldron, 1996)	67
24	Réprésentation de l'organisation du rhamnogalacturonique de type I (Ridley et al., 2001)	69
25	Présentation schématique de la modification de la pectine induisant la modification de la texture suite à un procédé	72
26	Mécanisme de β élimination	74
27	Organisation des essais :	80
28	Protocole d'échantillonnage pour le test de pénétrométrie	85
29	Matériel utilisé pour le test de pénétrométrie	86
30	Courbe force-Déformation issue du test de pénétrométrie. point de contact (A) jusqu'au point de rupture (F) déformation (D). Paramètres de texture : 1-MaxL, 2-LL, 3-WkL, 4-WkMaxL	86
31	Dispositif expérimental pour le lessivage des échantillons	90
32	Mise oeuvre du processus de lessivage	91
33	Réaction de thiolyse	102
34	Préparation des échantillons pour l'observation au microscope optique	104
35	Profils de courbes force-deformation issues du test de pénétrométrie de variétés de pomme et poire fraîches (A,B) et traitées (C) :A) Golden Delicious; B) Granny Smith; C) Guyot	111
36	Dégradation de la texture de fruits après 10 mn de cuisson à différentes températures : pomme Golden Delicious (GD) et Granny Smith (GS) et poire Guyot (moyenne \pm ecart type, n=5).	115
37	Evolution de la moyenne ($n=3$) de la fermeté de la chair des fruits traités au cours du temps de cuisson accompagnée des courbes de modèles de "conversion fractionnée" correspondant.	117
38	Evolution des constantes de dégradation des fruits traités ($n=3$) en fonction de la température (70 mn)	118
39	Détermination de l'énergie d'activation des fruits traités : exemple de matrices végétales de la variété Granny Smith	119
40	Textures résiduelles de variétés de pomme et de poire après cuisson.	119
41	Évolution de la fermeté des matrices végétales des variétés de pommes (moyennes et ecart types ($n=3$)) suite à la surgélation à -25°C pendant 1 h et une décongélation pendant 24 h à 4°C	120
42	Impacts du processus de lessivage sur les matrices végétales fraîches de pommes	130

43	Cinétique de perte de matières sèches de matrices végétales au cours du lessivage de variétés de pomme en fonction de prétraitement thermique. A) Golden Delicious B) Granny Smith	133
44	Evolution de la teneur réduite en sucres totaux en fonction du temps de lessivage dans de l'eau distillée de matrices végétales (frais, chauffage à 70°C pendant 30 mn, surgelation 60 mn à -25°C et stockage à 4°C : A) Golden Delicious, B) Granny Smith.	136
45	Variabilité sur des composés phénoliques dosés sur huit lots de pomme GS (n=8) (moyenne)	142
46	Variabilité sur des composés phénoliques dosés sur huit lots de pomme GD (n=8) (moyenne)	142
47	Evolution des composés phénoliques dans des matrices végétales fraîches en forme de tranches	146
48	Evolution des composés phénoliques (+ courbes des modèles) de matrices végétales fraîches ou traitées de parenchymes de la variété Granny Smith lors du lessivage (n=2) : a) (+)-catéchine, b) (-)-epicatechine, c) procyanidines, d) DPn , e) acide caféoylquinique	148
49	Evolution des composés phénoliques de matrices végétales fraîches ou traitées (+ courbes des modèles) de parenchymes de la variété Golden Delicious lors du lessivage (n=2) : a) (+)- catéchine, b) (-)-epicatechine, c) procyanidines, d) DPn , e) acide caféoylquinique	149
50	Détermination des énergies d'activation des polyphénols	150
51	Comportement des composés phénoliques (moyenne) dans les matrices végétales de variété Guillevic au cours du lessivage dans l'eau distillée aux températures de 4 °C (a), 10°C (b), 22°C (c). DPn des procyanidines. (n=2)	154
52	Etapes du mecanisme de migration des polyphenols	160
53	Changement de volume des parenchymes de deux variétés de pomme de table dans des milieux osmotiques	162
54	Evolution de matières sèches au cours du lessivage dans des solutions à différentes concentrations de mannitol.	165
55	Comportement des sucres totaux dans les solutions à différentes concentrations de mannitol de matrices végétales des variétés de pomme A) Golden Delicious B) Granny Smith	167
56	Comportement des flavan-3-ols dans des solutions à différentes concentrations en mannitol.	169
57	Comportement des acides hydroxyxinnamiques et des dihydrochalcones dans des solutions à différentes concentrations de mannitol.	171
58	Étapes I, II et III du mécanisme osmotique de migration des polyphénols	180
59	Épiderme (E) et parenchyme sous jacent (P) à l'état frais	193

TABLE DES FIGURES

60	Effet du lessivage sur les procyanidines du parenchyme frais.	195
61	Effet du lessivage sur les procyanidines de parenchymes cuits à 40°C de pommes de table.	197
62	Effet du lessivage sur les procyanidines de parenchymes cuits à 70°C de pommes de table	198
63	Effet du lessivage sur les procyanidines de parenchymes surgelés-décongelés (-25/4°C) de pommes de table.	199
64	Image de la paroi cellulaire.	200

Annexe A : Dégradation thermique de la texture

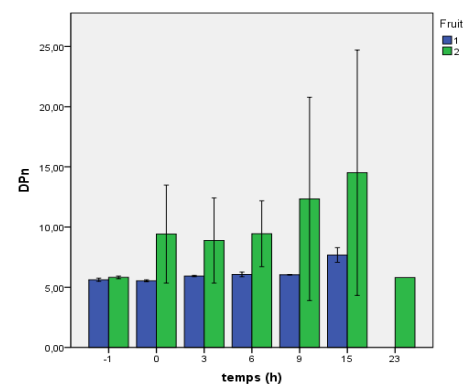
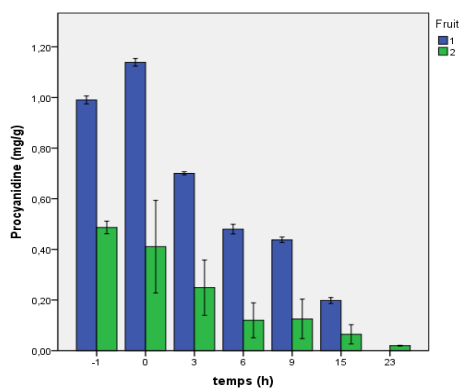
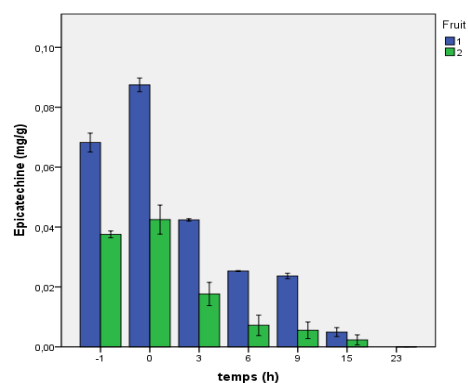
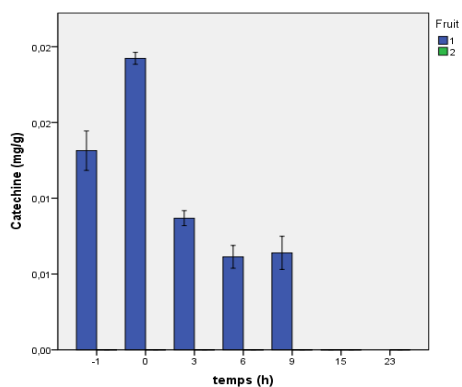
Données expérimentales de l'évolution de la fermeté de pommes
après traitement thermique.

Variété	Température(°C) Temps (min)	60	70	80	90	100
Golden Delicious	0	3,15±0,47 ^a	3,68±0,27 ^a	2,78±0,28 ^a	2,44±0,22 ^a	2,62±0,36 ^a
	1	-	-	-	-	2,22±0,28
	3	2,63±0,17	3,68±0,27	1,46±0,21	1,27±0,42	1,03±0,24
	6	2,35±0,32	1,81±0,38	1,16±0,25	0,79±0,14	
	10	1,85±0,04	1,48±0,34	0,98±0,24	0,49±0,15	0,30±0,08
	15				0,35±0,10	
	20	1,75±0,18	1,37±0,26	0,85±0,29	0,31±0,11	0,12±0,02
	30	1,65±0,29	1,33±0,38	0,93±0,14		0,24±0,10
	40	1,54±0,32	1,43±0,39	0,76±0,21	0,17±0,05	-
	50	1,60±0,52	-	-	-	-
	60	1,65±0,25	-	-	-	-
Granny Smith	0	3,82±0,53	3,82±0,18	3,51±0,37	3,40±0,34	3,35±0,34
	3	3,75±0,18	3,71±0,14	-	-	-
	6	3,45±0,37	3,42±0,61	-	-	-
	10	3,35±0,36	3,27±0,52	2,04±0,36	0,62±0,16	0,35±0,10
	20	3,32±0,36	3,09±0,36	1,36±0,28	0,34±0,09	0,35±0,02
	30	3,23±0,43	3,03±0,46	1,19±0,29	0,14±0,02	0,10±0,03
	40	3,28±0,18	2,92±0,33	0,99±0,23	0,15±0,01	-
	50	3,21±0,38	-	0,82±0,07	0,14±0,01	-
Guyot	0	4,93 ^a ±0,38	3,86 ^a ±0,41	4,20 ^a ±0,46	2,14 ^a ±0,46	4,52 ^a ±0,39
	10	4,11 ^a ±0,55	1,88 ^b ±0,63	2,45 ^b ±1,03	0,30 ^b ±0,08	1,23 ^b ±0,53
	20	4,94 ^a ±0,63	1,82 ^b ±0,41	1,92 ^c ±0,45	0,27 ^b ±0,06	0,46 ^c ±0,12
	30	4,78 ^a ±0,97	1,67 ^b ±0,37	1,62 ^c ±0,36	0,25 ^b ±0,04	0,38 ^c ±0,14
	40	4,45 ^a ±0,81	1,79 ^b ±0,83	1,73 ^c ±0,44	0,28 ^b ±	
	50	4,73 ^a ±0,99	1,75 ^b ±0,55	1,62 ^c ±0,63	0,27 ^b ±0,16	
	60	4,06 ^a ±0,82	1,71 ^b ±0,37	1,33 ^c ±0,28	-	-
	70	4,41 ^a ±0,39	1,61 ^b ±0,49	1,40 ^c ±0,55	-	-

Les lettres alphabétiques différentes dans une même colonne, présentent des différences significatives au seuil de 5%.

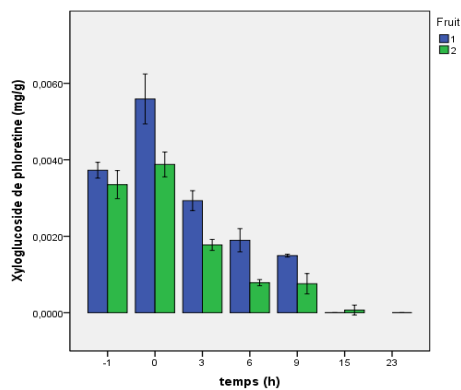
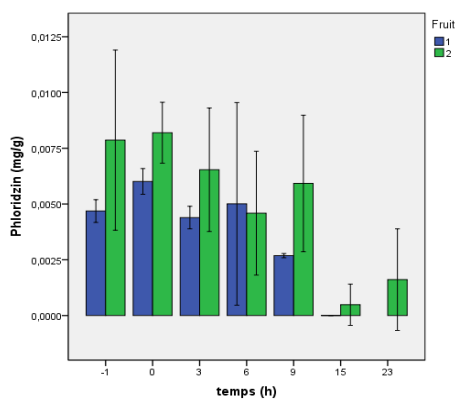
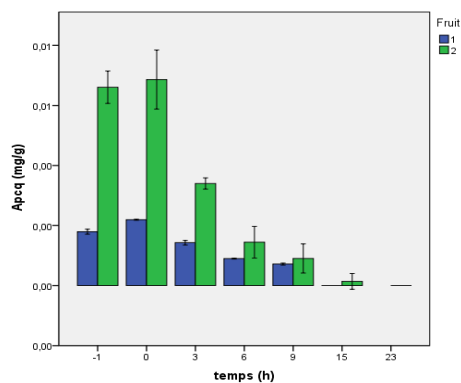
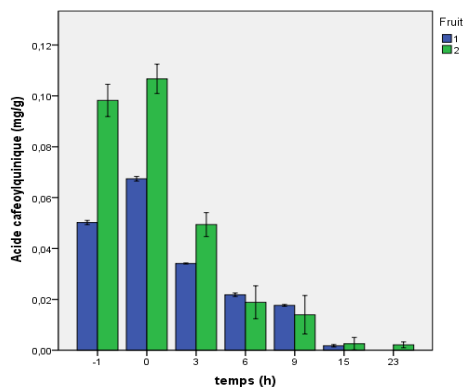
Annexe B

B.1. Lessivage des frites (1)



Evolution des flavan-3-ols et des acides hydroxycinnamiques dans des matrices végétales en forme de Frites de pommes de tables (1) Granny Smith (2) Golden Delicious

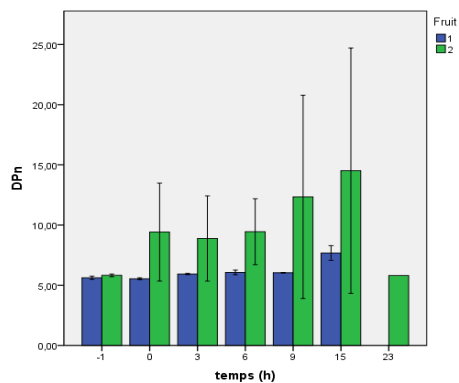
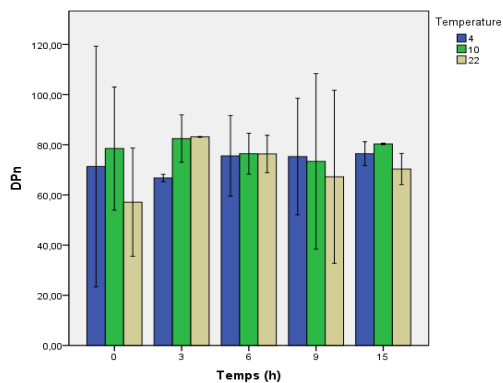
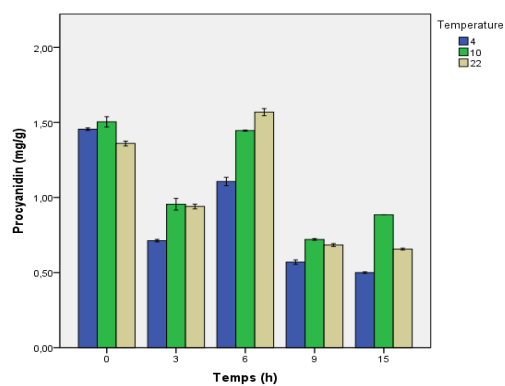
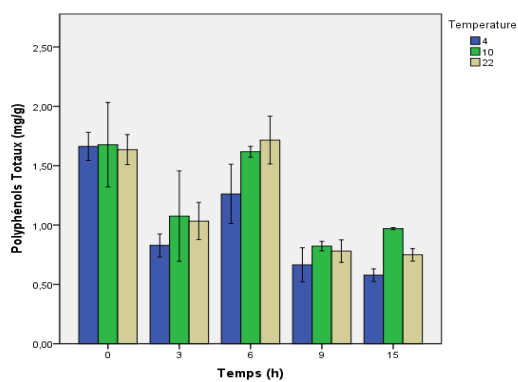
B.2. Lessivage des frites (2)



Evolution de dihydrochalcone dans des matrices végétales en forme de Frites de pommes de tables
(1) Granny Smith (2) Golden Delicious

Annexe C

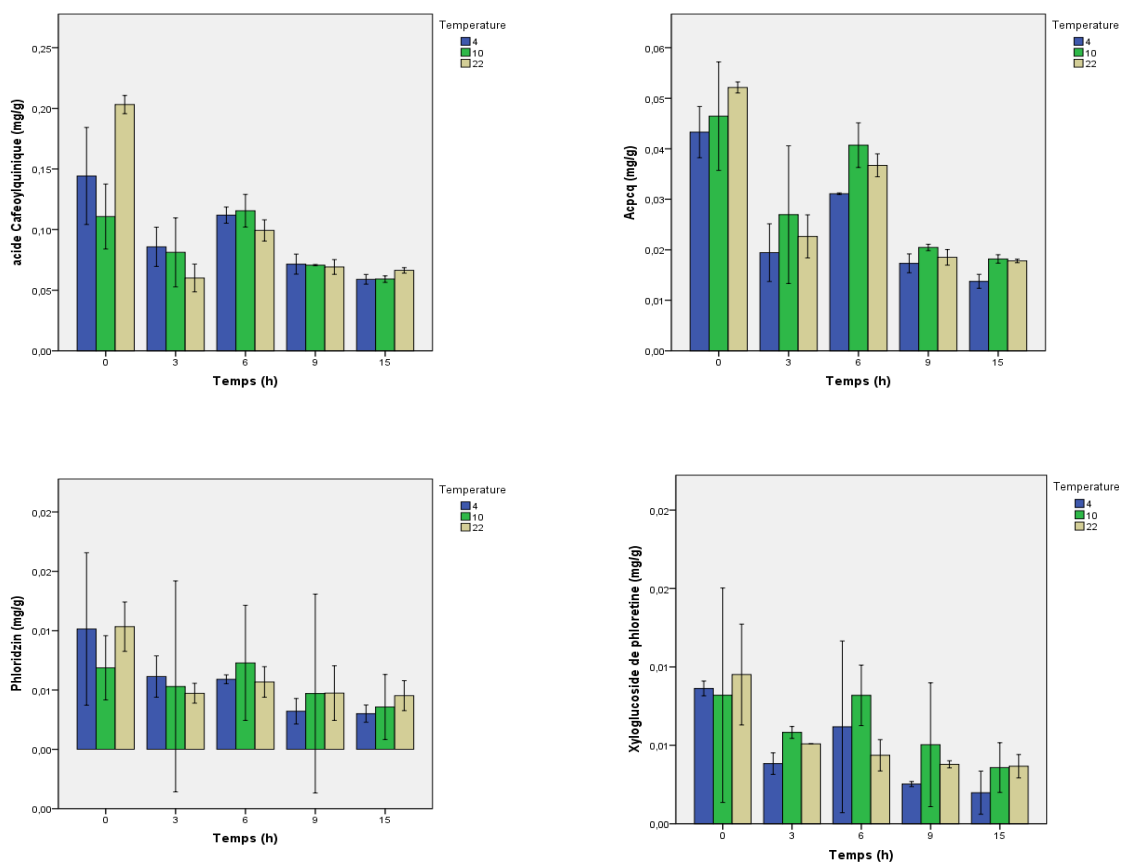
C.1. Lessivage de pomme à cidre (1)



Evolution des procyanidines et des acides hydroxycinnamiques dans des ma-

trices végétales de Guillevic au cours du lessivage dans de l'eau distillée à différentes températures

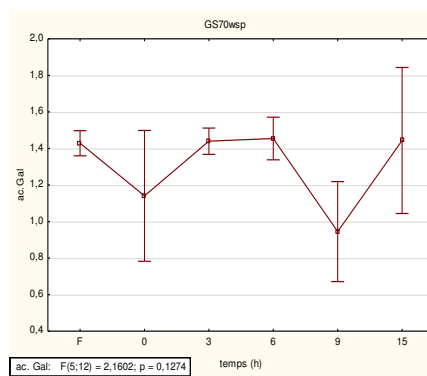
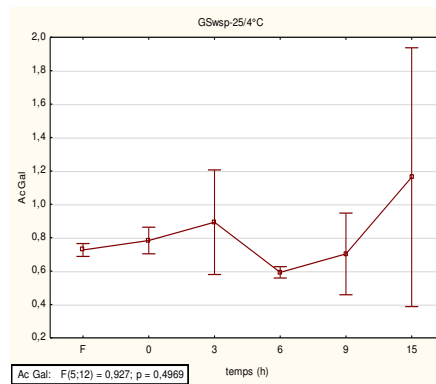
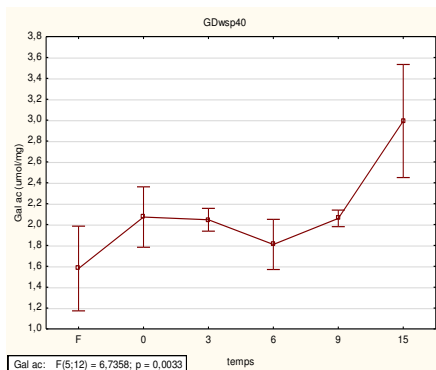
C.2. Lessivage de pomme à cidre (2)



Evolution de dihydrochalcones dans des matrices végétales de Guillevic au cours du lessivage dans de l'eau distillée à différentes températures

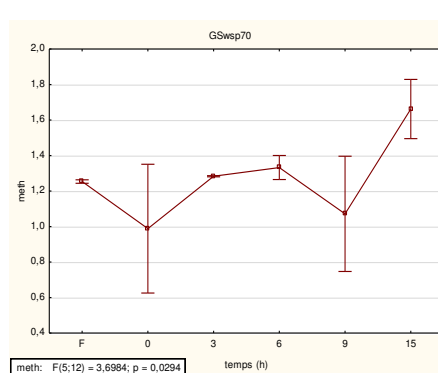
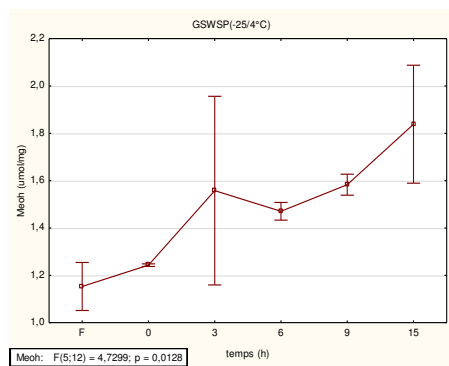
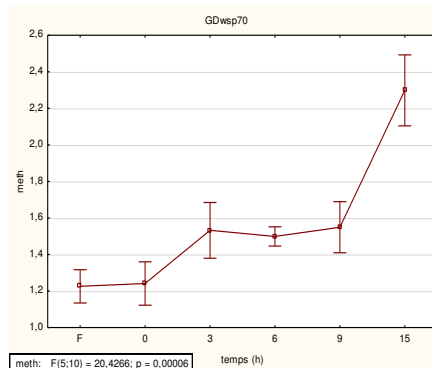
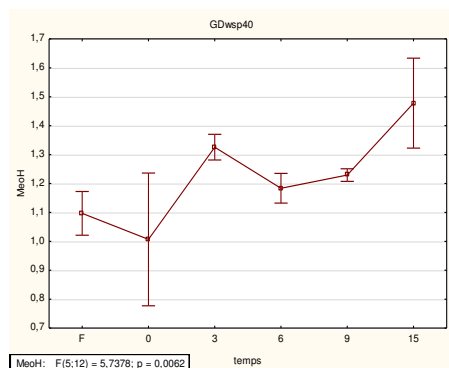
Annexe D : Evolution des composants de la paroi au cours du lessivage

D.1. Fraction soluble de pectine (Acide galacturonique)



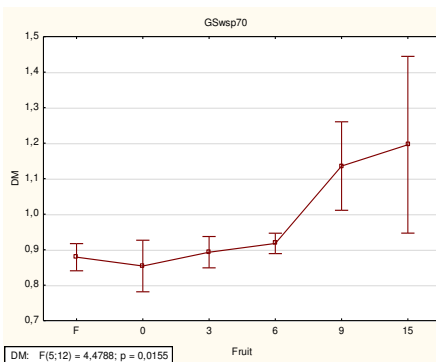
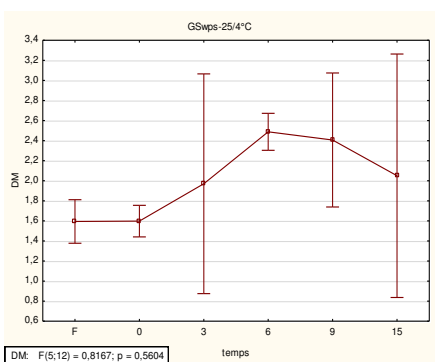
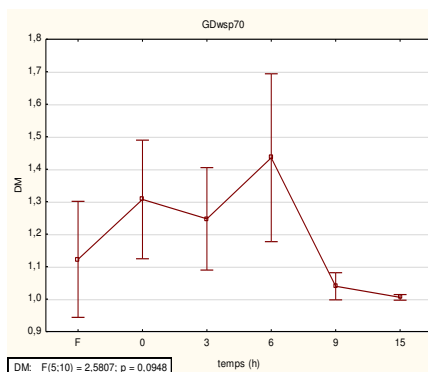
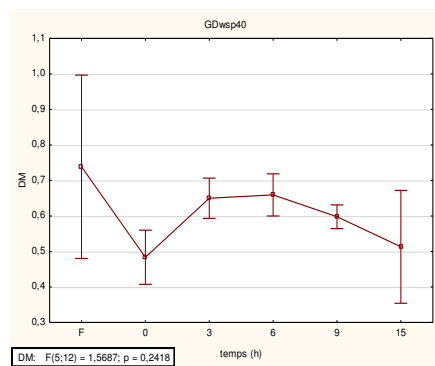
Evolution de l'acide galacturonique dans le residu WSP

D.2. Fraction soluble de pectine (methanol)



Evolution des composants de la paroi cellulaire

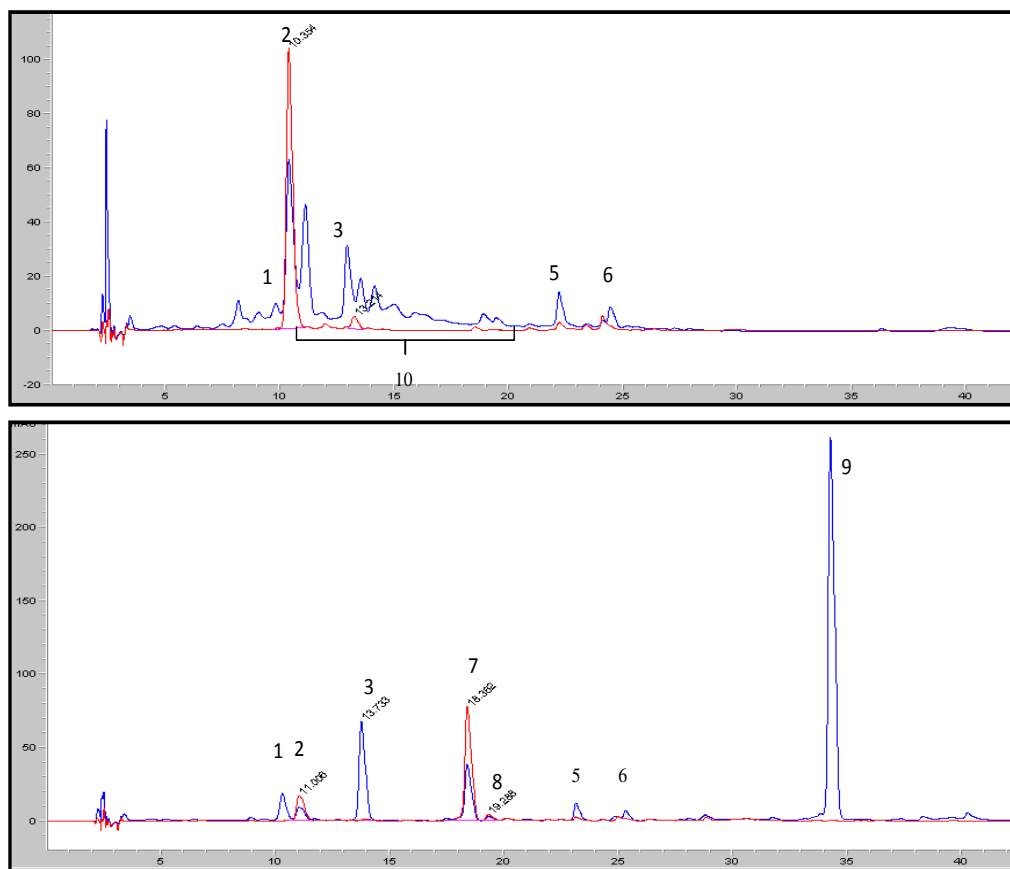
D.3. Fraction soluble de pectine (degré de methylation)



Evolution du degré de methylation de la pectine dans le residu WSP

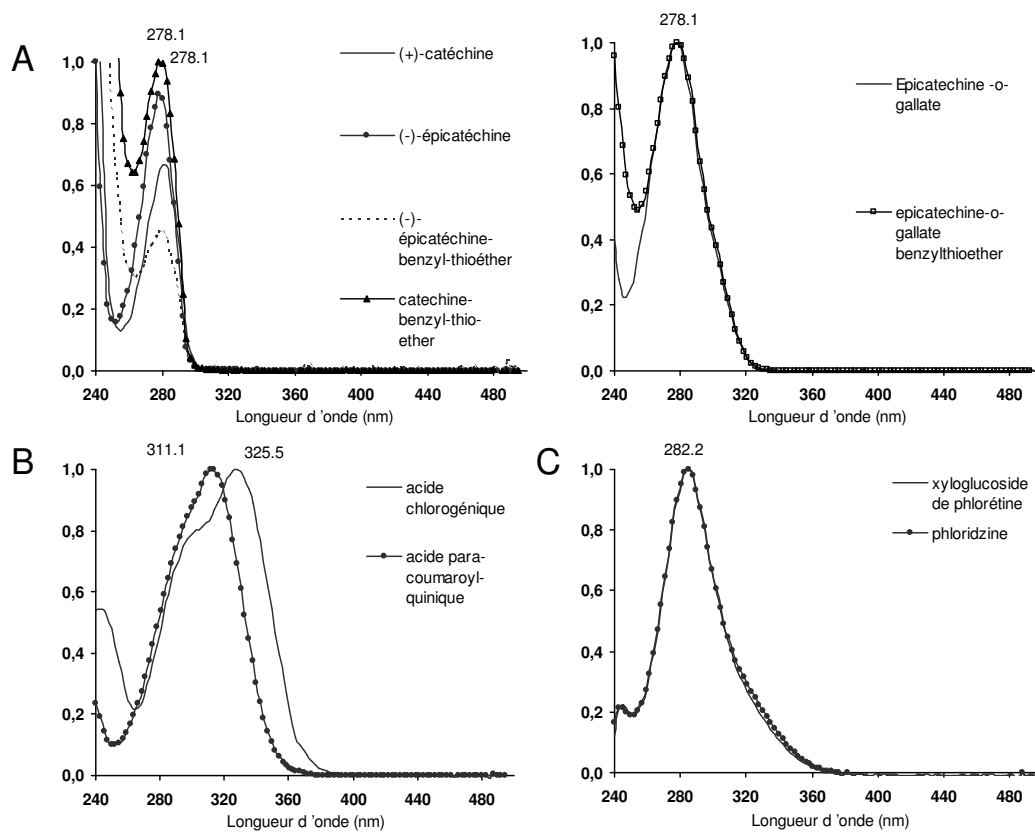
Annexe E : Dosage des polyphénols

E.1. Chromatogramme



Exemples de chromatogrammes obtenus. En haut : Extrait brut ; En bas : Thiolyse du même extrait. Trait bleu : absorption à 280 nm ; Trait rouge : absorption à 325 nm. 1 : Catéchine. 2 : Acide caféoylquinique. 3 : Epicatéchine. 4 : Acide paracoumaroylquinique. 5 : Xyloglucoside de phlorétine. 6 : Phloridzine. 7 : Méthylester d'acide caféoylquinique. 8 : Méthylester d'acide paracoumaroylquinique. 9 : Epicatéchine benzylthioéther. 10 : Procyanidines.

E.2. Caractérisation des composés phénoliques



Spectres UV/visible des trois classes de composés phénoliques caractérisées. A : flavan-3-ols, B : acides hydroxycinnamiques, C : dihydrochalcones.