HAL
open science

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

Emilie Devic

To cite this version:

Emilie 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. Ingénierie des aliments. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2010. Français. NNT : . tel-01128571

HAL Id: tel-01128571

https://pastel.hal.science/tel-01128571

Submitted on 9 Mar 2015

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

AgroParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

Ecole Doctorale ABIES
Agriculture Agriculture Alimentation Food Biologie Biology Environnement Environment Santé Health

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

(AgroParisTech)

Spécialité : Génie des Procédés Alimentaires

présentée et soutenue publiquement par

Emilie DEVIC
Ingénieur Polytech' Montpellier

le 06 juillet 2010

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.

Directeur de thèse : **Jean-Dominique DAUDIN**
Co-encadrement de la thèse : **Catherine BONAZZI**

Jury

M. Jacques NICOLAS, Professeur, UMR GénIAl, CNAM Paris	Président
M. Antoine COLLIGNAN, Professeur, UMR Qualisud, MontpellierSupAgro	Rapporteur
Mme Frédérique JOURJON, Maitre de conférences, Laboratoire Grappe, ESA Angers, HDR	Rapporteur
M. Michel GIRARDIN, Professeur, LIBio, ENSAIA-INPL Nancy	Examinateur
Mme Catherine BONAZZI, Chargée de recherche, UMR GénIAl, INRA Massy	Examinateur
M. Jean-Dominique DAUDIN, Directeur de recherche, UR QuaPa, INRA Theix	Examinateur
M. Sylvain GUYOT, Chargé de recherche, URC-BFL, INRA Le Rheu, HDR	Invité

UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments (GENIAL), INRA-AgroParisTech-CNAM,
1 avenue des Olympiades, 91744 MASSY Cedex.

Ce travail a été réalisé dans l'unité mixte de recherche Ingénierie Procédés Aliments de l'AgroParisTech-site de Massy, dirigé par Monsieur. G. Trystram. Je le remercie de m'avoir acceuillie au sein de son unité.

Je remercie Jean-Dominique Daudin, mon directeur de thèse, pour sa rigueur scientifique, ses précieux conseils et son profond dévouement lors de la rédaction du manuscript.
J'adresse mes sincères remerciements à Catherine Bonazzi, co-encadrante de cette thèse, pour l'encadrement qu'elle a su m'apporter tout au long de ce travail, ses compétences et ses remarques constructives, particulièrement lors de la rédaction de ce mémoire qui ont permis son enrichissement.
Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour la formation scientifique qu'ils m'ont permis d'acquérir.

Je voudrais également remercier vivement Mme Frédérique Jourjon et Mr Antoine Collignan pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail en acceptant de l'examiner en tant que rapporteurs.
Je remercie vivement Mr Jacques Nicolas pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.
Je remercie également Mr Michel Girardin et Mr Sylvain Guyot pour leur participation au jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à Sylvain Guyot. Sa disponibilité, ses compétences « polyphénoliques» et son appui technique ont a contribué dans une large mesure à l'élaboration de ce travail.
Je remercie tout le personnel de l'URC-BFL du centre INRA du Rheu, dirigé par Mr Alain Barron, pour leur acceuil chaleureux lors de mes séjours bretons.

Mes remerciements s'adressent également à Philippe Bohuon et Bertrnad Broyart pour avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse.

Je tiens également à remercier le personnel des centres techniques nous ayant permis d'obtenir des lots de pommes autant homogènes que possibles : l'IFPC de Sées pour les pommes à cidre et le CTPC de Lanxade pour les pommes de table.

Merci aussi à Catherine Billaud et Yin-Nai Chow, Marie-Noëlle Maillard, Catherine Renard et Carine Le Bourvellec ainsi que Caroline Pénicaud pour nos discussions très enrichissantes dans des divers domaines.

Je souhaite également remercier les techniciens de la halle technologique : Odile Mathieu, Aurélien Neveu et Robert Sawka pour leur disponibilité et leur aide technique. Je les remercie aussi pour la bonne humeur et l'humour dont ils font preuve.

Un grand merci aux secrétaires, en particulier à Monique, Vatosoa et Michèle, pour leur travail mais surtout pour leur soutien et leurs paroles toujours réconfortantes.

Je tiens à remercier Cécile Outters, stagiaire en licence et, Amélie Friot, technicienne, qui ont permis de contribuer à une partie des résultats de ce travail de thèse.

Pour avoir réalisé cette thèse dans un environnement amical et chaleureux, je souhaite sincèrement remercier tous les doctorants que j'ai rencontrés durant ma thèse, en particulier : Fatiha, Marjorie et Souad qui m'ont accompagné du début à la fin de cette aventure mais également Liliane, Olesea et Sophie rencontrées plus récemment.

Je tiens enfin à remercier les partenaires du projet européen ISAFRUIT pour nos échanges sur divers domaines « fruitiers » et à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes travaillant à l'AgroParisTech-site de Massy, que j'ai souvent sollicitées au cours de ces dernières années. Merci à tous pour votre participation à l'élaboration de ce document.

Un merci chaleureux à tous mes amis qui, de près ou de loin, ont été présents pour me soutenir et me distraire.
Et un merci affectueux à l'ensemble de ma famille et en particulier à ma mère et à ma sœur pour leur soutien toujours inconditionnel ; je ne crois pas leur avoir dit à quel point il m'est précieux.
J'ai enfin une pensée pour mon père, qui, malgré son courage, n'a pu participer à la fin de ce travail de thèse.

This work was carried out with the financial support and a grant of the European Commission under the ISAFRUIT Integrated Project (FP6-FOOD 016279-2).

ISAFRUIT PROJECT

RESUME

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.

La consommation régulière de fruits, sous forme fraîche ou transformée, est largement préconisée pour son effet bénéfique sur la santé. Les polyphénols contenus dans les fruits suscitent un intérêt croissant de la part des nutritionnistes, des industriels et des consommateurs, du fait de leurs propriétés antioxydantes et de leur rôle dans la prévention de certaines formes de cancers et des maladies cardiovasculaires. La pomme est naturellement riche en polyphénols et sa consommation courante la rend très intéressante en termes d'apports journaliers. Néanmoins, l'impact des procédés de transformation sur le devenir des composés antioxydants est peu étudié.

Au cours de cette thèse, deux procédés, la déshydratation-imprégnation par immersion (DII) et le séchage convectif, ont été examinés séparément et combinés. Différentes variétés de pommes de table (Belchard®, Royal Gala et Reinette grise du Canada) et de pommes à cidre (Avrolles, Guillevic et Marie Ménard) ont été sélectionnées, sur trois années consécutives. Pour chacun des procédés, les cinétiques de déshydratation et de dégradation de l'acide ascorbique et des différentes classes de polyphénols ont été suivies, les concentrations en antioxydants étant mesurées par CLHP-UV-BD ; pour la DII, deux températures (45 et 60 °C) ont été étudiées. L'évolution des teneurs en sucres (fructose, glucose et saccharose) au cours de la DII a également été mesurée, par CLHP-IR.

Après avoir mis au point les méthodes analytiques permettant de quantifier l'acide ascorbique et les composés phénoliques sur produits sucrés, ces composés ont été suivis en fonction du temps de procédé.
En DII, un impact significatif de l'année de récolte a été observé sur les transferts, plus important que celui attribuable à la variété. Les transferts s'intensifient avec la température qui a aussi un impact négatif sur la rétention en antioxydants. Toutefois, les résultats font ressortir des différences de comportement significatives entre les polyphénols et l'acide ascorbique. La perte en acide ascorbique est très rapide, essentiellement due à l'oxydation et l'entraînement par l'eau. En ce qui concerne les polyphénols, leur rétention diffère selon leur structure chimique. Les procyanidines, composés polymérisés et capables de créer des interactions avec les composés des parois cellulaires, subissent très peu de pertes. Par contre, les acides hydroxycinnamiques, substrats préférentiels de la polyphénoloxydase et de faible masse moléculaire, enregistrent une perte plus importante.
Par comparaison, le séchage convectif préserve mieux l'acide ascorbique et les composés phénoliques, sans différences marquées selon leur structure chimique. De plus, la variété semble avoir une faible incidence sur les transferts.
Lors de l'enchaînement de DII / Séchage proposé, la DII, même si elle ne représente que 10% du temps de traitement, est responsable d'environ la moitié des pertes finales en polyphénols, avec des différences entre composés similaires à celle déjà décrites en DII et en séchage convectif. L'imprégnation en saccharose peut être néanmoins intéressante pour masquer l'astringence des procyanidines et améliorer les qualités gustatives des pommes séchées.

Mots-clés : Acide ascorbique, Brunissement enzymatique, Déshydratation-Imprégnation par Immersion (DII), Diffusion, Oxydation, Polyphénols, Séchage convectif, Sucres.

ABSTRACT

Dewatering processes impact on mass transfer and degradation mechanisms of ascorbic acid and phenolic compounds of apple. Study on six dessert or cider apple cultivars.

A regular consumption of fresh or processed fruit is widely acknowledged for its beneficial effect on health. Polyphenols, which are naturally present in fruit, generate an increasing interest from nutritionists, manufacturers and consumers because of their antioxidant properties and their potential role in the prevention of certain cancers and cardiovascular diseases. Apple is naturally rich in polyphenols and its regular consumption makes it very interesting in terms of daily intake. Nevertheless, studies on the impact of processing on their behaviour are scarce.

In this thesis, two processes, dehydration-impregnation by soaking (DIS) and convective drying, have been studied separately and combined. Several cultivars of dessert apples (Belchard ®, Royal Gala and Reinette grise of Canada) and cider apples (Avrolles, Guillevic and Marie Ménard) were selected, through three consecutive years. For each process, dehydration and degradation kinetics of ascorbic acid and different classes of polyphenols were followed, antioxidants being measured by HPLC-UV-DA; two temperatures (45 and 60 °C) were tested in DIS. Changes in sugars concentrations during DIS (fructose, glucose and sucrose) were also measured by HPLC-RI.
Having set up the analytical methods for quantifying ascorbic acid and phenolic compounds on products enriched in sucrose, these compounds were monitored as a function of processing time.
During DIS, a significant impact of the crop year was observed on mass transfer, larger than the cultivar's one. Temperature accelerates mass transfers and has a negative impact on the retention of antioxidants. However, the results reveal significant differences between polyphenols and ascorbic acid behaviours. The loss of ascorbic acid is very rapid, mainly due to oxidation and leaching with water. Concerning polyphenols retention differs with their chemical structure. Procyanidins, polymerized compounds which can bind with cell walls polysaccharides, undergo very little loss. On the opposite, hydroxycinnamic acids, preferential substrate of the polyphenol oxidase with a low molecular weight, record higher loss.
By comparison, convective drying better preserves ascorbic acid and phenolic compounds, without any difference due to their chemical characteristics. In addition, apple cultivar showed little impact on mass transfer.
When combined to convective drying and even if it only represented 10% of the total processing time, DIS lead to about half of the final losses in polyphenols. Differences observed between compounds were similar to those already described for DIS. The impregnation of sucrose may nevertheless be interesting to mask the astringency of procyanidins and improve the taste of dried apples.

Keywords: Ascorbic acid, Enzymatic browning, Dehydration-Impregnation by soaking (DIS), Diffusion, Oxidation, Polyphenols, Convective drying, Sugars.

LISTE DES PUBLICATIONS

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

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

Devic, E., Guyot, S., Daudin, J. D., & Bonazzi, C., **(2010).** Polyphenol degradation mechanisms during soaking and drying of cider apples. Accepted in Food Bioprocess and Technology, doi: 10.1007/s11947-010-0361-1.

Devic, E., Guyot, S., Daudin, J. D., & Bonazzi, C., **(2010)**. Effect of temperature and cultivars on polyphenol retention and mass transfer during osmotic dehydration of apples. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58, 606-614.

Communications orales dans des congrès internationaux à comité de lecture

Devic E., Guyot S., Daudin J. D. & Bonazzi C., **(2010)**. Retention of polyphenols and ascorbic acid in apples: impact of osmotic dehydration and convective drying. 17th International Drying Symposium, October 3-6 2010, Magdeburg, Germany.

Devic E., Guyot S., Daudin J. D. & Bonazzi C., **(2009)**. Polyphenols degradation mechanisms during soaking and drying of cider apples. 5th International Technical Symposium on Food processing, monitoring technology on bioprocess and food quality management, 31 August - 2 September 2009, Potsdam, Germany. M. Zude et O. Schlüter, Eds. Leibniz-Institut für Agrartechnik, 738-747.

Devic E., Guyot S., Daudin J. D. & Bonazzi C., **(2009)**. Impact of soaking and drying processes on antioxidants in different apple cultivars. AFSIA - European Drying Conference, May 14-15 2009, Lyon, France. In Cahier de l'AFSIA N° 23, J. Andrieu et P. Perré, Eds.

Devic E., Guyot S., Daudin J. D. & Bonazzi C., **(2008).** Antioxidants evolution in apples during soaking and drying processes. First European Food Congress - Food Production, Nutrition, Healthy Consumers, November 4-9 2008, Ljubljana, Slovenia. EFFoST [O01.1], P. Raspor, Ed.

Posters dans des congrès internationaux à comité de lecture

Bonazzi, C., **Devic, E.**, Guyot, S., &Daudin, J. D., **(2010)**. Impact of thermal and non-thermal drying processes on polyphenol retention in apple snacks. 28th International Horticultural Congress, August 22-27 2010, Lisboa, Portugal.

Devic, E., Guyot, S., Daudin, J. D., & Bonazzi, C, **(2009)**. Kinetics of ascorbic acid and polyphenols degradation during osmotic and convective drying of apples. SFGP : 12ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 14-16 Octobre 2009, Marseille, France. In Récents Progrès en Génie des Procédés - Actes du XIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. [CD-ROM]. Roche, Ed. Paris: SFGP. Récents Progrès en Génie des Procédés, 98. 736-1.

Posters dans les assemblées générales du projet européen ISAFRUIT

Devic, E., Guyot, S., Daudin, J. D., & Bonazzi, C., **(2009)**. Polyphenol degradation mechanisms during soaking and drying of apples. 4th Isafruit General Assembly, October 27-29 2009, Angers, France.

Devic, E., Guyot, S., Daudin, J. D., & Bonazzi, C., **(2008)**. Antioxidants evolution in apples during soaking and drying processes. 3rd Isafruit General Assembly, November 25-27 2008, Gerona, Spain.

Bonazzi, C., **Devic, E.**, Mathieu, O., Konopacka, D., Markowski, J., Klewicki, R. & Uczciwek, M., **(2007)**. Impact of process on quality of dried fruits. 2nd Isafruit General Assembly, June 20-22 2007, Bologna, Italy.

TABLES DES MATIERES

Résumé 3
Abstract 5
Liste des publications 7
Tables des matières 11
Notations 17
Abréviations 19
Nomenclature 19
Exposants 20
Notations génériques pour les composés dosés 20
Introduction generale 21
I. Synthèse bibliographique 27
I.1. La pomme, modèle d'étude 29
I.1.1. Données générales 29
I.1.2. L'acide ascorbique 33
I.1.3. Les composés phénoliques 36
I.1.4. Facteurs de variabilité de la composition 47
I.2. Les fruits deshydratés 49
I.2.1. Importance de la filière des fruits déshydratés 49
I.2.2. Le procédé de Déshydratation-Imprégnation par Immersion 50
I.2.3. Le procédé de séchage convectif 56
I.3. Impact des procedes de transformation sur le contenu en antioxydants des fruits .. 62
I.3.1. Facteurs post-récolte 62
I.3.2. Impact des traitements thermiques 64
I.3.3. Impact des procédés de déshydratation 69
I.4. Conclusion de la synthèse bibliographique et objectifs de l'etude 80
II. Matériels et méthodes 83
II.1. Choix expérimentaux 85
II.1.1. Choix et conditionnement de la matière première 85
II.1.2. Organisation des essais 85
II.2. Réalisation des expériences 88
II.2.1. Produits chimiques et standards 88
II.2.2. Préparation des échantillons 89
II.2.3. Déshydratation-Imprégnation par Immersion 89
II.2.4. Séchage 92

II.3. Méthodes d'analyses 96
II.3.1. Mesure de la teneur en eau 96
II.3.2. Dosages des sucres et de l'acide ascorbique par chromatographie liquide haute performance (CLHP) 96
II.3.3. Dosage des polyphénols 100
II.3.4. Expression des résultats 108
II.3.5. Expériences en solutions aqueuses 111
III. Résultats 113
III.1. Adaptation des protocoles d'analyses 115
III.1.1. Analyses des sucres et de l'acide ascorbique 115
III.1.2. Analyses des composés phénoliques 121
III.2. Caractérisation de la matière première 127
III.2.1. Influence de la variété 129
III.2.2. Influence de l'année de récolte 135
III.2.3. Influence du prétraitement « anti-brunissement » 136
III.3. Etude de la Déshydratation - Imprégnation par Immersion (DII) 139
III.3.1. Allure des courbes et répétabilité 139
III.3.2. Incidence de l'année de récolte sur les transferts de matière 159
III.3.3. Incidence de la variété 162
III.3.4. Incidence de la température de la solution osmotique 171
III.3.5. Conclusion 179
III.4. Etude du séchage convectif 183
III.4.1. Allure des courbes et répétabilité 183
III.4.2. Incidence de l'année de récolte 194
III.4.3. Incidence de la variété 199
III.4.4. Incidence de la température et de l'humidité relative de l'air de séchage 205
III.4.5. Conclusion 207
III.5. Etude de l'enchaînement DII / séchage convectif 209
III.5.1. Synthèse de la comparaison des traitements à 45 °C 210
III.5.2. Test de l'enchaînement retenu 216
III.5.3. Comparaison des cinétiques de séchage et de pertes en composés antioxydants lors du séchage convectif avec ou sans prétraitement par DII 230
III.5.4. Conclusion 237

IV. Discussion générale sur les pertes en acide ascorbique et en composés phénoliques lors d'une DII et d'un sechage convectiF 241
IV.1. Analyse des mecanismes de perte en DII 243
IV.2. Analyse des mecanismes de perte en sechage convectif 255
Conclusions et perspectives 259
Annexes 265
Annexe A. Pertes en fruit induites par la découpe 267
Annexe B. Suivi de la température du bain-marie 268
Annexe C. Répétabilité des analyses 269
Annexe D. Dosage des polyphenols 270
Annexe E. Extraction et dosage de la PPO 272
Annexe F. Dosage des sucres par CLHP / IR 273
Annexe G. Dosage des acides organiques par CLHP / UV 274
Annexe H. Composition nutritionnelle des pommes, à l'état frais, rapportée à la matière fraîche et incidence de la variété et de l'année 275
Annexe I : Transferts de matiere lors d'une DII 278
Annexe J : Cinétiques d'evolution de l'acide ascorbique lors d'une DII 281
Annexe K : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymerisation moyen des procyanides lors d'une DII 283
Annexe L : Incidence de la variété et de la température sur les cinétiques d'évolution des dihydrochalcones lors d'une DII 284
Annexe M : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymerisation moyen des procyanides lors d'un séchage convectif 285
Annexe N : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymerisation moyen des procyanides lors d'un enchainement DII / séchage convectif. 287
Annexe O : Comparaison des cinétiques de séchage et de pertes en composés antioxydants lors du séchage convectif, avec ou sans prétraitement par DII. 289
Références bibliographiques 293
Liste des figures 309
Liste des tableaux 317

NOTATIONS

ABREVIATIONS

AMP : acide métaphosphorique

CLHP : chromatographie liquide haute performance

CP : composé phénolique

DII : déshydratation imprégnation par immersion

DPn : dégré de polymérisation moyen des procyanidines

Ini : initial

MF : matière fraîche

MS : matière sèche

PF : pomme fraîche

POD : peroxydase

PP : polyphénols

PPO : polyphénoloxydase

UV : ultra-violet

NOMENCLATURE

HR : humidité relative de l'air (%)

GS : en DII, gain en soluté ($g.g^{-1}$ MS ini)

G_{SA} : Gain en saccharose ($g.g^{-1}$ ini).

GS_{CLHP} : en DII, gain en soluté calculé à partir des différents constituants mesurés par CLHP ($g.g^{-1}$ MS ini)

m: masse (g)

m_{AA} : masse de pommes prélevé pour le dosage de l'acide ascorbique (g)

m_{SU} : masse de pommes prélevée pour le dosage des sucres (g)

MS : masse de matière sèche (g MS)

n : nombre de pots par prélèvement

PE : perte en eau ($g.g^{-1}$ MS ini)

$\overline{R^t}$: en DII, moyenne sur n pots des rapports entre la masse à l'instant t et la masse initiale de pommes d'un même pot sur n pots ($g.g^{-1}$ MF)

t : temps (s)

T : température (°C)

v : volume (L)

v_{AA}: volume final d'extrait lors du dosage de l'acide ascorbique (L)

v_{SU} : volume final d'extrait lors du dosage des sucres (L)

V : vitesse de l'air de séchage ($m.s^{-1}$)

X : teneur en eau base sèche ($g.g^{-1}$ MS)

X' : teneur en eau base humide ($g.100\ g^{-1}$ de matière humide)

Exposants

0 : au temps t = 0

t : au temps t

Notations génériques pour les composés dosés

Soit I le composé pouvant être :

AA : l'acide ascorbique,

SU : un sucre, avec :

- F : le fructose,
- G : le glucose,
- SA : le saccharose,

PP : les polyphénols totaux, avec :

- AC : l'acide caféoylquinique,
- PCQ : l'acide p-coumaroylquinique,
- B1 : la procyanidine B1,
- B2 : la procyanidine B2,
- B5 : la procyanidine B5,
- CAT : la (+)-catéchine,
- EC : la (−)-épicatéchine,
- PLZ : la phloridzine
- XPL : le xyloglucoside de phlorétine

regroupés en une famille de composés :

AH : les acides hydroxycinnamiques,

PC : les procyanidines,

CM : les catéchines monomères,

DHC : les dihydrochalcones.

C_I : Concentration en i, dans l'extrait, déterminée par CLHP ($g.L^{-1}$ pour les sucres et les acides ; $mg.g^{-1}$ MS pour les polyphénols[1]).

[I] : Teneur en i ($g.100\ g^{-1}$ pour les sucres ; $mg.100\ g^{-1}$ pour les acides et les polyphénols)

I_{MS} : Teneur en i ramenée à la matière sèche initiale pendant la DII et à la matière sèche pendant le séchage convectif ($g.g^{-1}$ MS (ini) pour les sucres ; $mg.g^{-1}$ MS (ini) pour les acides et les composés phénoliques).

P_I : Perte en I (sauf le saccharose) ($g.g^{-1}$ ini).

[1] : l'extrait pour l'analyse des polyphénols étant une poudre lyophilisée, la concentration obtenue par CHLP est exprimée en $mg.g^{-1}$ de poudre lyophilisée assimilé à des $mg.g^{-1}$ MS.

INTRODUCTION GENERALE

Les consommateurs montrent un intérêt croissant pour des aliments ayant des effets bénéfiques sur la santé. D'autre part, l'obésité, les maladies cardio-vasculaires et certains cancers ne cessent d'augmenter. Bien que l'aspect génétique ait un rôle important dans l'apparition de ces maladies, une alimentation équilibrée peut aider à les prévenir (Wildman et Kelley, 2007). En effet, outre la limitation des graisses et des produits sucrés et salés, une alimentation riche en fruits et légumes contribue à diminuer les risques de maladies cardio-vasculaires, ainsi que certains cancers, du système digestif notamment (Santos-Buelga et Scalbert, 2000). Ainsi, que ce soit au niveau mondial, européen ou national, de nombreux programmes communiquent sur l'effet préventif de la consommation de fruits et légumes sur la santé et étudient l'effet des transformations sur leurs propriétés nutritionnelles. En 2006, la FAO a initié la première phase (2006–2009) du plan « Global Fruit & Vegetable for Health » dans les pays en voie de développement (FAO, 2009). Lancé en 2001, le Programme National Nutrition Santé (PNNS) est le premier programme de politique nutritionnelle français (PNNS, 2009). D'une durée de six ans, ce premier PNNS a établi une base de repères nutritionnels et a réalisé une communication de grande ampleur sur les fruits et légumes : « Pour votre santé, mangez au moins cinq fruits et légumes par jour » ou « Frais, en conserve ou surgelés, les fruits et légumes protègent votre santé ». Un deuxième PNNS est en cours (2006–2010). Enfin, au niveau européen, le projet européen ISAFRUIT (2006–2010, FP6-FOOD 016279-2), dans lequel s'intègre ce travail, vise à accroître la consommation de fruits, en améliorant leur qualité et en essayant de démontrer leur "plus-value" santé. Il couvre des disciplines scientifiques allant des sciences de la consommation, aux recherches sur les bénéfices santé de la consommation de fruits, en passant par la gestion globale et durable de la production fruitière, les apports de la génétique et l'impact de la transformation sur les qualités nutritionnelles des fruits. Ce large projet a pour objectif d'améliorer la santé des européens, en augmentant la consommation de fruits obtenus par des méthodes respectueuses de l'environnement (ISAFRUIT, 2009).

La consommation de fruits et légumes est donc à la fois un enjeu de santé publique et un enjeu économique pour les producteurs et les transformateurs. La consommation mondiale de fruits et légumes représente seulement 20 à 50%, selon les pays, de la quantité journalière recommandée, soit 400 grammes par personne (Rickmann *et al.*, 2007). Néanmoins, en France, la consommation de fruits augmente depuis le début des années 1990, surtout grâce aux produits transformés, dont les jus. En 2004, la consommation de fruits par personne et par an était estimée à 63 kg pour le frais et 7 kg pour les fruits transformés, et celle des fruits et légumes à 437 kg en 1997, soit juste à peine plus que le seuil minimal des 400 $g.j^{-1}$ (WHO,

2004). Dans les pays développés, les modes de vie des consommateurs évoluent. Les synthèses à ce sujet mettent en avant un désir croissant de rapidité et de mobilité, se traduisant par une augmentation du nombre de repas pris hors foyer et une diminution du temps accordé à la préparation des repas (Lusas, 2001). Ils se tournent de plus en plus vers des produits transformés, prêts à l'emploi. En même temps, ils recherchent des produits de qualité nutritionnelle et organoleptique satisfaisante. La praticité et l'aspect santé sont donc deux critères importants qui orienteront la consommation des fruits (Bartels *et al.*, 2008). Par ailleurs, une légère dégradation de la perception du fruit frais se fait sentir depuis 1990, due à une banalisation de leur consommation, et un besoin d'innovation est ressenti notamment dans la tranche d'âge des 15–24 ans (Christy, 2009). Géraud (2008) a également montré que les Français sont intéressés par l'aspect "facile à digérer" des fruits séchés, ainsi que par leurs propriétés nourrissantes et antioxydantes.

Le mode de vie actuel et la prise de conscience de l'intérêt nutritionnel de consommer plus de fruits amènent de plus en plus les consommateurs vers les fruits transformés. Ces derniers enrichissent l'offre de fruits en augmentant leur durée de vie, leur disponibilité tout au long de l'année et partout, à la condition qu'ils soient sûrs, sains et de qualité égale voire supérieure aux produits frais (Rickmann *et al.*, 2007). Mais, peu de données existent sur la composition nutritionnelle des fruits transformés et sur le devenir des composés nutritionnels lors de leur transformation. En 2007, une expertise sur l'enjeux de la consommation des fruits et des légumes, dont une partie traitait des produits transformés, a été menée par l'INRA (Amiot-Carlin *et al.*, 2007).

Dans ce travail, cette problématique a été appliquée à la pomme qui est le fruit le plus produit en France avec 1,8 millions de tonnes en 2007 (INTERFEL, 2009). La pomme est également le premier fruit acheté, loin devant les oranges et les bananes. Le mode de consommation dominant est le cru (SNP, 2009), avec une fréquence quasi journalière, à domicile, pendant un repas, pour 30% des consommateurs. La pomme est perçue comme bonne pour la santé et comme un facteur d'équilibre dans l'alimentation. Elle est appétissante, rafraîchissante et enfin pratique à consommer (Christy, 2009). Son bénéfice santé est de plus en plus plébiscité ; il a ainsi été montré que la consommation de trois pommes par jour peut faire chuter de 10% (en deux mois) le taux de cholestérol, en ayant un effet quatre fois plus marqué sur les LDL (Low Density Lipoprotein, « mauvais cholestérol ») que sur les HDL (High Density Lipoprotein, « bon cholestérol ») (Jensen *et al.*, 2009). Ce bénéfice est dû aux micronutriments (vitamines C et E, magnésium, fibres), mais également aux polyphénols qui confèrent à la pomme un fort potentiel antioxydant (Eberhardt *et al.*, 2000). Combinés entre

eux, ces composés phytochimiques réduiraient également la prolifération des cellules cancéreuses du foie et du colon (SNP, 2009). De faible teneur calorique (~ 50 kcal.100g^{-1}), la pomme représente donc un fruit santé accessible de première importance. Ce faible apport calorique est presque exclusivement dû aux sucres représentés par le fructose (environ 50%), le glucose et le saccharose. Le fructose, ayant un index glycémique relativement bas, peut être également intéressant dans les cas de tolérance glucidique altérée (Demigné *et al.*, 2003).

Dans ce travail, le devenir de deux composés nutritionnels essentiels de la pomme que sont la vitamine C et les polyphénols a été suivi pendant sa transformation par déshydratation. Les travaux antérieurs réalisés sur différents fruits frais ou transformés ont considéré uniquement la concentration en polyphénols totaux. Or, la biodisponibilité des différents polyphénols n'est pas équivalente ; celle des dérivés de l'acide cinnamique ou des flavanols est plus élevée que celle des procyanidines (Demigné *et al.*, 2003). Le profil polyphénolique de la pomme se composant d'une dizaine de composés principaux, il a donc paru intéressant et original d'analyser leurs devenirs au cours de deux procédés de déshydratation ; ce type de démarche doit permettre de fournir aux nutritionistes des données sur l'impact des procédés sur la composition phénolique des produits. Le premier procédé étudié est la déshydratation imprégnation par immersion qui associe à l'effet de déshydratation partielle un effet de formulation ; le deuxième procédé est le séchage convectif traditionnel. Une combinaison de ces deux procédés a également été étudiée. Dans chacun des cas, une analyse des mécanismes de dégradation mis en jeu a été proposée. Par ailleurs, le contenu en antioxydants, particulièrement en polyphénols, pouvant être très variable selon les variétés de pommes (Demigné *et al.*, 2003), différentes variétés de pommes de table et de pommes à cidres, reconnues pour leur richesse en polyphénols, ont été choisies pour estimer l'impact éventuel de la variété sur les transferts de matières et les mécanismes de dégradation des composés nutritionnels.

I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LA POMME, MODELE D'ETUDE

Cette première partie rappelle l'importance autant économique que nutritionnelle de la pomme. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux antioxydants qu'elle contient, à savoir l'acide ascorbique et les polyphénols, et à leurs propriétés.

I.1.1. Données générales

I.1.1.1. Données économiques

La pomme est le fruit le plus cultivé au monde avec une production de 63 millions de tonnes en 2006 (FAO, 2009). Dix millions de tonnes de pommes sont produites, en moyenne chaque année, par l'Union Européenne dont 1,7 millions en France, troisième pays producteur après l'Italie et la Pologne (SNP, 2009). La France exporte, principalement vers les pays européens, quatre fois plus de pommes qu'elle n'en importe, et la pomme représente la moitié des fruits exportés. Les pommiers représentent la plus grande surface fruitière cultivée (43 683 ha en 2007) et, se situent principalement dans le Tarn et Garonne, le Vaucluse, les Bouches du Rhône et le Maine et Loire (VINIFHLOR, 2009). La pomme est également le fruit le plus consommé en France, avec 23% de parts de marché, devant l'orange et la banane (12% de parts de marché chacun) avec une consommation moyenne de 20 kg par an et par ménage. 35% des pommes produites en France sont consommées crues, 30% sont transformées, le reste étant exporté (SNP, 2009).

Parmi le millier de variétés de pommes produites, Golden représente 36% de la production française, suivie par Gala (17%), Granny Smith (11%) et de nombreuses autres variétés dont le pourcentage de production est de l'ordre de 2% comme Reinette grise du Canada ou Belchard® Chanteclerc (SNP, 2009).

Contrairement aux pommes de table, il existe très peu de données concernant les pommes à cidre. Pour ces dernières, deux types de vergers à pommiers existent : le verger traditionnel ou « haute tige » et le verger spécialisé ou « basse tige ». Une profonde mutation est apparue dans les années 1980 avec une forte augmentation du verger spécialisé. Ce dernier correspond à un schéma de plantation proche du verger moderne de pommes de table. De plus, seule la quasi-totalité du verger spécialisé est répertoriée, contrairement au verger traditionnel sur lequel aucune donnée n'existe. Le verger spécialisé représente 8500 ha, principalement en Bretagne, et 80% de la production française commercialisée. Il est composé de plus d'une centaines de variétés, dont des variétés d'intérêt national comme Avrolles et Marie Ménard, comptant chacune pour 3% des surfaces exploitées et des variétés d'intérêt régional comme Guillevic, variété très peu cultivée (< 0,5% des surfaces) (Primault, 2009).

Cette diversité variétale est peu valorisée. Pourtant, cette dernière est importante pour la richesse en composés nutritionnels des pommes fraîches et de leurs produits transformés.

I.1.1.2. Données botaniques

La pomme est le fruit du pommier commun, *Malus domestica*, de la famille des Rosacées. Sur le plan botanique, la pomme est un fruit complexe charnu sans noyau dur, intermédiaire entre la baie et la drupe (Wasserman *et al.*, 1998).

Au niveau tissulaire (Figure I-1), trois structures apparaissent : l'épiderme (peau), le mésocarpe ou parenchyme (chair), tissu occupant la majeure partie du fruit et l'endocarpe ou zone corticale (trognon) contenant les pépins.

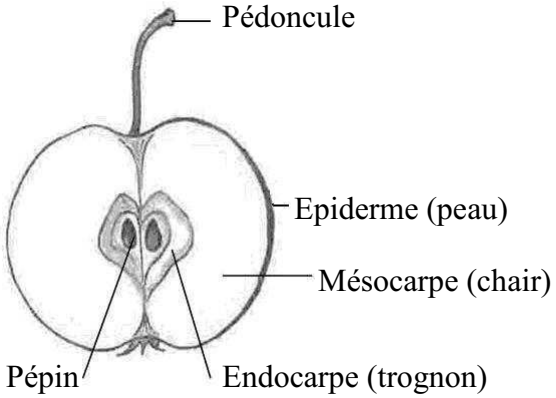


Figure I-1 : Composition tissulaire de la pomme (Wasserman *et al.*, 1998).

Les cellules composant ces tissus sont principalement constituées de plastes contenant des pigments assimilateurs (caroténoïdes et chlorophylle) et d'une vacuole, qui occupe plus de 80% du volume cellulaire (Figure I-2). Les cellules sont entourées d'une paroi végétale, semi-rigide et complexe, caractéristique des végétaux, qui est interrompue au niveau des plamodesmes (Figure I-2), permettant aux différentes cellules d'être en contact entre elles. Cette paroi est principalement constituée de polysaccharides et de protéines structurales, d'enzymes et de polymères phénoliques (lignine et subérine) (Gheyas *et al.*, 1997).

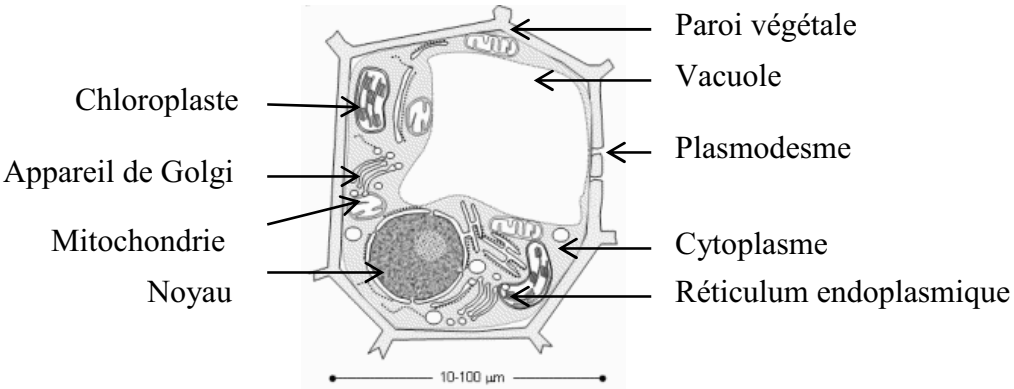


Figure I-2 : Composition d'une cellule végétale.

I.1.1.3. Données physiologiques

Plusieurs étapes se succèdent lors de la croissance du fruit. La première phase, dite de différenciation cellulaire et de diversification, donne lieu aux principaux organes définis sur la Figure I-2. 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 syntèse 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 fortes quantités 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 accélerer 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'accélerer 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.1.1.4. Données nutritionnelles

La composition de la pomme est indiquée dans le Tableau I-1. Modérément énergétique, elle apporte 54 kcal aux 100 grammes, l'essentiel étant dû à ses glucides, principalement au fructose, à maturité. Les acides organiques assurent à la pomme sa saveur équilibrée entre le sucré et l'acidulé, variant toutefois selon les variétés. Les protides et les lipides sont très peu abondants. Riche en eau, la pomme renferme de nombreux minéraux et oligo-éléments, en particulier une quantité importante de potassium.

Tableau I-1 : Composition moyenne d'une pomme (Demigné *et al.*, 2003 ; APRIFEL, 2009).

Composition moyenne pour 100 g de fruit frais					
Composé	**g**	**Minéraux**	**mg**	**Vitamines**	**mg**
Eau	84,1	Potassium	145,0	Vitamine C	5,0
Glucides	12,1	Phosphore	9,0	Provitamine A	$7{,}0.10^{-2}$
dont fructose	6,0	Calcium	4,0	Vitamine B1	$3{,}0.10^{-2}$
Protides	0,3	Magnésium	4,0	Vitamine B2	$2{,}0.10^{-2}$
Lipides	0,3	Sodium	3,0	Vitamine B3	0,3
Acides organiques	0,6	Fer	0,2	Vitamine B5	0,1
dont acide malique	0,5	Cuivre	$4{,}0.10^{-2}$	Vitamine B6	$5{,}0.10^{-2}$
Fibres	2,0	Zinc	$9{,}0.10^{-2}$	Vitamine B9	$1{,}2.10^{-2}$
		Manganèse	$3{,}0.10^{-2}$	Vitamine E	0,5

Composition moyenne donnée à titre indicatif : les valeurs sont à considérer comme des ordres de grandeur qui varient selon les variétés, l'année de récolte, le degré de maturité, les conditions de culture.

La pomme contient des fibres en quantités notables. Une pomme (180 g en moyenne) apporte 5 g de fibres, soit autant que 200 g de légumes frais, qui ont un effet bénéfique sur la réduction du taux de cholestérol et le bon fonctionnement intestinal (APRIFEL, 2009 ; Jensen *et al.*, 2009). De plus, la composition vitaminique est diversifiée ; la vitamine C prédomine avec une moyenne de 5 mg aux 100 g (Tableau I-1). Toutefois, cette teneur est de loin inférieure à celle présente dans de nombreux autres fruits. Par exemple, les teneurs moyennes de la fraise et du cassis sont respectivement environ 12 et 40 fois plus grandes (Guilland, 2003). Sur 25 fruits consommés en France, la pomme est le cinquième fruit le plus concentré en polyphénols, le premier étant la fraise qui a une concentration en polyphénols totaux 1,5 fois supérieure à celle de la pomme. Cependant, étant donné l'importance de la consommation de la pomme, ce fruit est la première source de composés phénoliques, avec en moyenne 100 mg d'équivalent acide gallique fourni par jour et par personne (Brat *et al.*, 2006). Ces derniers sont responsables du fort potentiel antioxydant de la pomme (Eberhardt *et al.*, 2000). Appartenant à une famille de composés complexes, les polyphénols représentent de 0,5 $g.kg^{-1}$ (pour des variétés de type Golden) à 1,5 $g.kg^{-1}$ pour des variétés telles que les Reinettes (Vrhovsek *et al.*, 2004), voire jusqu'à 10 $g.kg^{-1}$ pour les variétés à cidre (Sanoner *et al.*, 1999). Enfin, l'action conjuguée des antioxydants (vitamine C et polyphénols) confère à la pomme des effets potentiels sur la santé, notamment des effets protecteurs vis-à-vis du risque cardiovasculaire (Demigné *et al.*, 2003) et serait capable de neutraliser les radicaux libres présents dans l'organisme et responsables du vieillissement cellulaire (SNP, 2009).

I.1.2. L'acide ascorbique

I.1.2.1. Définition, répartition et propriétés

L'acide L-ascorbique (Figure I-3a), de formule brute $C_6H_8O_6$, est une des formes biologiquement actives de la vitamine C, tout comme sa forme oxydée, l'acide déhydroascorbique (Figure I-3c). L'isomère de l'acide L-ascorbique, l'acide D-ascorbique (Figure I-3b) ne représente, quant à lui, que 5% de l'activité vitaminique (Behrens et Madere, 1994). Pour la suite du manuscrit, l'acide ascorbique fera référence à l'isomère (L)-acide ascorbique

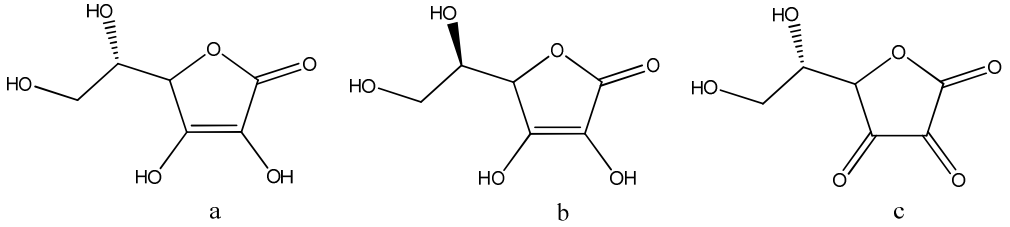


Figure I-3 : Formules des isomères de l'acide L-acide ascorbique (a), de l'acide D-ascorbique (b) et de l'acide déhydroascorbique (c).

Le pourcentage relatif de chaque constituant dépend du produit et pour une pomme à maturité, l'acide ascorbique représente 73% de la vitamine C (Li *et al.*, 2008). Chez les végétaux, l'acide ascorbique est synthétisé à partir du (D)-glucose converti enzymatiquement en (D)-galactose selon la voie Smirnoff – Wheeler (Wheeler *et al.*, 1998). L'Homme ne synthétise pas l'acide ascorbique car il lui manque la dernière enzyme de la voie de synthèse (la (L)-gulono-lactone oxydase) ; l'acide ascorbique doit donc être apporté par l'alimentation (Arrigoni et de Tullio, 2002). L'apport nutritionnel conseillé (ANC, 2001) dépend de l'âge et du sexe de l'individu et s'élève en moyenne à 100 mg par jour (AFSSA, 2009). Comme nous l'avons souligné auparavant (Tableau I-1), la pomme n'est pas le fruit le plus riche en acide ascorbique, mais selon la variété de pommes de table, elle peut atteindre 178 $mg.kg^{-1}$ de matière fraîche (M.F.) pour la variété polonaise « Papierówka » (Jiang *et al.*, 2006). Aucune donnée sur la teneur en acide ascorbique des pommes à cidre n'a été trouvée.

L'acide ascorbique n'a pas une répartition uniforme dans le fruit. En effet, la peau de pomme est environ trois fois plus riche que sa chair, elle-même ayant une teneur proche de celle du trognon ou des graines (Li *et al.*, 2008). Au niveau cellulaire, l'acide ascorbique se trouve dans les chloroplastes (Figure I-2) (Wheeler *et al.*, 1998) bien qu'une partie de sa synthèse soit mitochondriale (Figure I-2) (Arrigoni et de Tullio, 2002).

L'acide ascorbique est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques : croissance et développement végétal (Li *et al.*, 2008), photosynthèse et transport membranaire (Guilland,

2003). Dans les aliments, l'acide ascorbique participe à la régénération de la vitamine E (Landseth, 2000), à la réduction de l'acide nitrique, des polyphénols oxydés et des ions métalliques (Liao et Seib, 1988).

Sur le plan physicochimique, l'acide ascorbique est inodore, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. A l'état solide, l'acide ascorbique est stable à l'abri de la lumière, de l'humidité, de l'oxygène et des ions métalliques (fer et cuivre) (Adrian *et al.*, 2003). En revanche, en solution aqueuse, il s'altère très rapidement au contact de l'oxygène de l'air, oxydation accélérée par la chaleur, les bases et les ions métalliques (Le Grusse, 2003). Ce phénomène est une des causes principales de perte lors des procédés de transformation, au même niveau que l'entraînement par l'eau extraite du produit et bien plus que le chauffage seul (Lotte Dock et Floros, 2000).

I.1.2.2. Mécanismes de dégradation

La principale voie réactionnelle de dégradation de l'acide ascorbique dans les aliments (Figure I-4) est l'oxydation en acide déhydroascorbique par l'action de l'oxygène (Belliot, 2003). Cette oxydation est réversible, mais l'hydrolyse de l'acide déhydroascorbique conduisant à l'acide 2,3-dicétogulonique ne l'est pas (McMinn et Magee, 1997 ; Vieira *et al.*, 2000 ; Belliot, 2003 ; Serpen *et al.*, 2007). De plus, une cassure dans la molécule apparaît (Figure I-4), principalement en milieu alcalin, due à la rapidité des réactions d'oxydation. En solution aqueuse et sous l'action de la température, l'acide 2,3-dicétogulonique peut donner de l'hydroxy-3 pyrone-1,2 et de l'acide furoïque après une décarboxylation, ces molécules étant des précurseurs de couleur (Belliot, 2003).

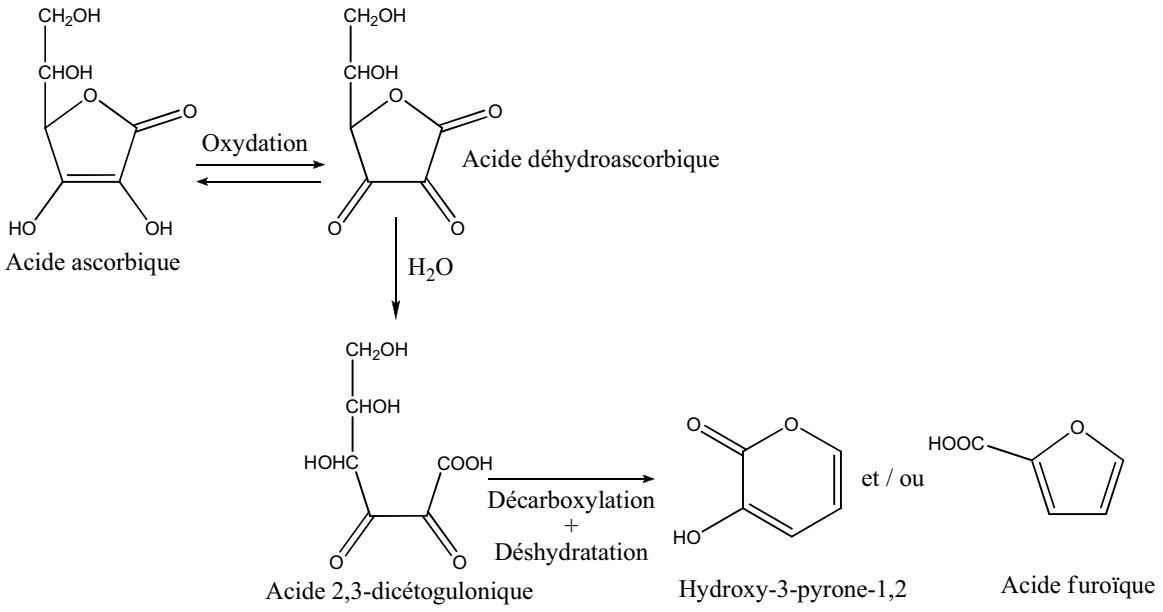


Figure I-4 : Principaux produits de dégradation de l'acide ascorbique en présence d'oxygène (Belliot, 2003).

En conditions aérobies, la cinétique de dégradation de l'acide ascorbique est du premier ordre (Lin et Agalloco, 1979 ; McMinn et Magee, 1997 ; Vieira *et al.*, 2000 ; Serpen *et al.*, 2007) et est influencée par la température, le pH, la teneur en eau ainsi que par la présence d'oxydants, de réducteurs et de catalyseurs biologiques.

L'acide ascorbique est thermosensible (Serpen *et al.*, 2007). La constante de la réaction de dégradation de l'acide ascorbique augmente avec la température, jusqu'à 90 °C (Lin et Agalloco, 1979 ; McMinn et Magee, 1997 ; van den Broeck *et al.*, 1998), y compris pour des températures négatives (Corradini et Peleg, 2006). Par exemple, dans une solution aqueuse contenant 36% de glucose à pH 3,5, cette constante est triplée lors du passage de 70 à 90 °C (Rojas et Gerschenson, 1997). De plus, la constante de vitesse double lorsque l'a_w augmente de 0,1 à 0,6, pour une température de 10 °C alors qu'elle est multipliée par 15 pour la même augmentation à 37 °C (Kirk *et al.*, 1977). L'effet des métaux est aussi largement commenté pour affecter la cinétique de dégradation de l'acide ascorbique (Lin et Agalloco, 1979 ; van den Broeck *et al.*, 1998 ; Serpen *et al.*, 2007), les oxydants (e.g. : Fe^{3+}) l'augmentant et les réducteurs (e.g. : cystéine) la réduisant (Serpen *et al.*, 2007). Lorsque l'acide ascorbique est en solution aqueuse, le volume occupé par l'air (donc par l'O_2) au dessus d'une solution est aussi un paramètre à prendre en compte (Dennison & Kirk, 1978) car de l'oxygène peut diffuser de la phase gazeuse vers la phase aqueuse. Enfin, pour réduire les pertes relatives à l'oxydation de l'acide ascorbique, Lin et Agalloco (1979) conseillent de le mélanger à des composés ayant un effet protecteur tels que les sucres ou des glycols de propylène. Le glucose et le sorbitol ont un effet de protection sur la destruction de l'acide ascorbique supérieur au saccharose, de 24 à 45 °C (Rojas et Gerschenson, 1997).

Lorsque la température augmente, la solubilité de l'oxygène dans l'eau diminue (Winkler, 1888) et est nulle pour une température de 100 °C. Néanmoins, l'acide ascorbique continue à être dégradé à haute température, un autre mécanisme anaérobie est alors mis en jeu. Le passage d'un mécanisme oxydatif à un mécanisme non oxydatif se situerait vers 95 °C, le taux de dégradation de l'acide ascorbique en conditions non oxydatives étant deux à trois fois moindre et obéissant à une cinétique d'ordre 0 (van den Broeck *et al.*, 1998). En anaérobiose (absence d'air), l'acide ascorbique subit une déshydratation et une décarboxylation conduisant à la formation de gaz carbonique et de furfural (McMinn et Magee, 1997 ; Belliot, 2003) pouvant engendrer des pigments mélanoïques bruns.

I.1.3. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires du règne végétal, non essentiels à la survie de la plante. Plus de 6400 structures différentes ont été identifiées et ce nombre continue d'augmenter (van der Sluis *et al.*, 2001). Les composés phénoliques possèdent au moins un cycle aromatique portant un ou plusieurs groupes hydroxyles (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 substituants de natures diverses (groupes alkyles, glycosyles, acides organiques…) (Macheix *et al.*, 2006). Toutefois, cette définition chimique n'est pas tout à fait satisfaisante car elle inclut d'autres composés dont certaines hormones ; une définition métabolique lui est parfois préférée. Les composés phénoliques sont alors décrits comme des substances dérivées de l'acide shikimique, de formule $C_7H_{10}O_5$ (Figure I-5) (Robards *et al.*, 1999). Pour les plantes supérieures (dont le pommier), ce dernier composé est transformé par la glycolyse et la voie des pentoses phosphates en acides aminés aromatiques, dont la phénylalanine et la tyrosine, point de départ de la biosynthèse des composés phénoliques (Wildman et Kelley, 2007) ; celle-ci se produit au niveau cellulaire dans le réticulum endoplasmique (Figure I-2) (Toivonen et Brummell, 2008).

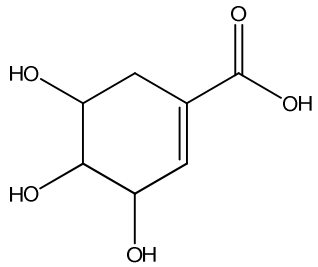


Figure I-5 : L'acide shikimique, précurseur des composés phénoliques.

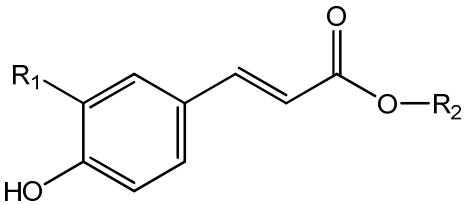
Ces composés étant présents principalement dans les végétaux, ils sont apportés à l'Homme par son alimentation. Une dose moyenne de consommation journalière de composés phénoliques a été estimée à 1 g, les flavonoïdes en représentant les deux tiers, le reste étant constitué par les acides phénoliques (Scalbert et Williamson, 2000). Des donnés similaires relatives aux fruits ou plus généralement aux aliments ont été répertoriées dans la base de données Phenol–Explorer (http://www.phenol-explorer.eu/).

I.1.3.1. Grandes classes de polyphénols de la pomme

Les acides hydroxycinnamiques

Dans la pomme, les acides phénoliques sont principalement représentés par les acides hydroxycinnamiques, les acides hydroxybenzoïques étant peu répandus. Ils sont constitués

d'un noyau phénolique substitué par une chaîne propènoïque (de type C6-C3). Deux de ces acides sont principalement présents : l'acide caféique et l'acide *p*-coumarique (Figure I-6). Néanmoins, ils sont rarement présents à l'état libre mais se trouvent plutôt sous forme estérifiée par l'acide quinique. En général, l'acide 5'-caféoylquinique (AC) (Figure I-6) est l'acide hydroxycinnamique le plus abondant devant l'acide 4'-para-coumaroylquinique (PCQ) (Figure I-6).



R_1 = OH ; R_2 = H : acide caféique
R_1 = H ; R_2 = H : acide *p*-coumarique
R_1 = OH ; R_2 = acide quinique : acide caféoylquinique
R_1 = H ; R_2 = acide quinique : acide *p*-coumaroylquinique

Figure I-6 : Les acides hydroxycinnamiques de la pomme.

Leurs isomères, l'acide 4'-caféoylquinique et l'acide 5'-para-coumaroylquinique, sont présents sous forme de traces et ne sont généralement pas quantifiés (Amiot *et al.*, 1992). Le terme d'acide chlorogénique désigne l'acide 5'-caféoylquinique, mais est parfois employé à tort pour désigner d'autres isomères de l'acide caféoylquinique. Nous n'utiliserons donc pas ce terme pour des raisons de clarté.

Les flavonoïdes

Les flavonoïdes possèdent un squelette carboné de 15 atomes (de type C6-C3-C6) et se caractérisent par deux noyaux benzéniques A et B reliés par une chaîne propyle (Figure I-7), pouvant présenter différents schémas de substitution par des groupes hydroxyles, méthoxyles…

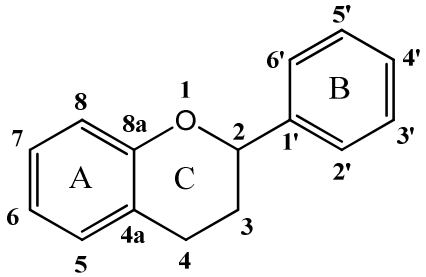


Figure I-7 : Structure générale des flavonoïdes.

Quand il est présent, l'hétérocycle pyranique central est nommé C (Figure I-7) et son degré d'oxydation permet de définir différentes sous classes de flavonoïdes ; quatre sont présentes dans la pomme : les flavan-3-ols sous forme de monomères (catéchines) et de polymères (procyanidines), les dihydrochalcones, les flavonols et les anthocyanes.

Les flavan-3-ols monomères (les catéchines)

Le squelette des catéchines est le noyau flavane. Les carbones C2 et C3 sont chiraux, quatre isomères sont donc possibles (Figure I-8). Néanmoins, seuls deux de ces isomères existent dans la pomme : la (–)-épicatéchine (EC) et la (+)-catéchine (CAT) (Figure I-8).

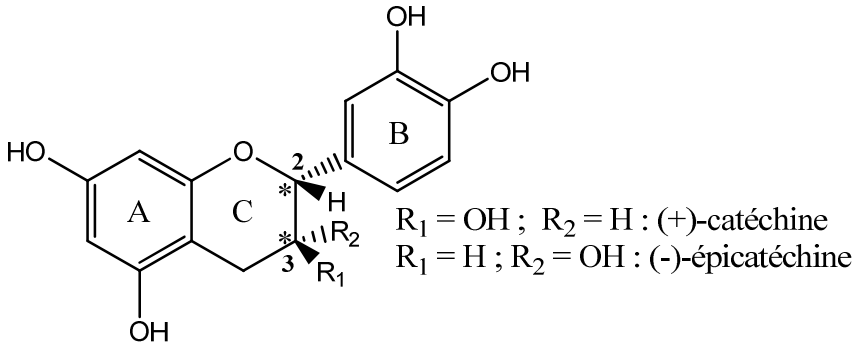


Figure I-8 : Les catéchines ou flavan-3-ols monomères.

Les flavan-3-ols oligomères et polymères (les procyanidines)

Le terme "tanins condensés" est parfois utilisé pour dénommer les procyanidines, généralement lorsqu'ils sont sous une forme polymérisée. Ce terme permet de les distinguer des "tanins hydrolysables" qui correspondent à des polyesters galliques ou ellagiques du glucose.

Ces composés sont une forme polymérisée de catéchines. Ils sont caractérisés par leurs unités constitutives, leur nombre d'unités et le type de liaisons entre ces unités (Figure I-9). Lorsque les unités constitutives sont uniquement la (–)-épicatéchine et la (+)-catéchine, ces formes polymériques s'appellent procyanidines, et ce sont les seules formes polymériques observées dans la pomme (Sanoner *et al.*, 1999 ; Guyot *et al.*, 2001). Dans les pommes de table (Guyot *et al.*, 2002), comme dans les pommes à cidre (Guyot *et al.*, 1997 ; Sanoner *et al.*, 1999), les procyanidines sont constituées principalement d'unités (–)-épicatéchine, la (+)-catéchine étant présente en unité terminale.

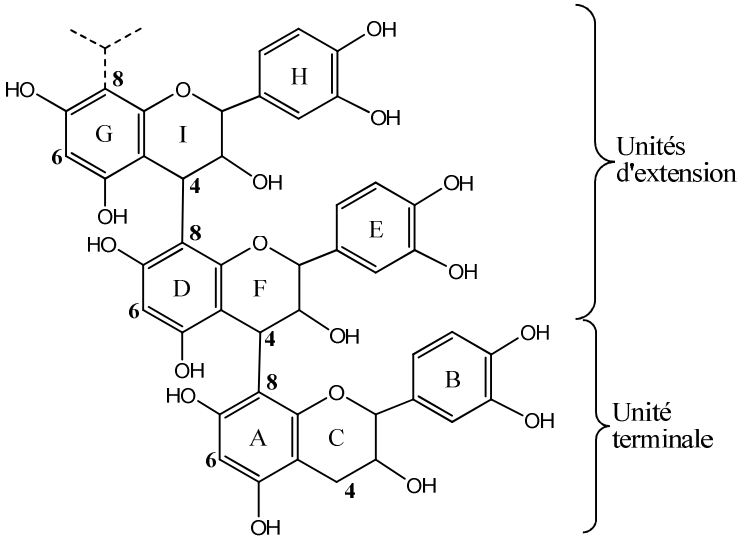


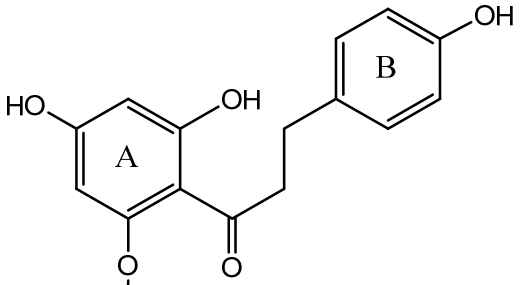
Figure I-9 : Structure simplifiée des procyanidines de type B de la pomme.

Le degré de polymérisation (DP) correspond au nombre d'unités catéchines par molécule de procyanidine. Un mélange de procyanidines contenant une distribution de molécules de DP différents est caractérisé par son degré moyen de polymérisation (DPn). Il varie généralement entre 2 et 5, mais peut atteindre 50 pour certaines variétés de pommes à cidre telles qu'Avrolles ou Guillevic (Sanoner *et al.*, 1999).

Deux catégories de procyanidines se distinguent par le type de liaison entre les unités catéchines : le type A (liaison C-O-C) et le type B (liaison C-C), seul ce dernier type étant présent dans la pomme. Les liaisons monomériques de type B relient les carbones C_4 et C_8 ou les carbones C_4 et C_6 (Figure I-9) (Robards *et al.*, 1999 ; Macheix *et al.*, 2006). La nomenclature usuelle, issue de l'ordre d'élution en chromatographie, définit par des lettres le nombre d'unités du polymère (B = 2 ; C = 3 …) et l'ajout d'un nombre arbitraire permet d'identifier la stéréochimie de ce dernier. Par exemple, la procyanidine B2, souvent dosée dans les pommes, correspond au dimère (–)-épicatéchine $C_4 \rightarrow C_8$ (–)-épicatéchine (Sanoner, 2001).

<u>Les dihydrochalcones</u>

Les dihydrochalcones appartiennent à une classe de flavonoïdes qui ne possèdent pas d'hétérocycle central. Deux composés principaux sont présents sous forme d'hétérosides : la phloridzine (PLZ) et le xyloglucoside de phlorétine (XPL) (Figure I-10).



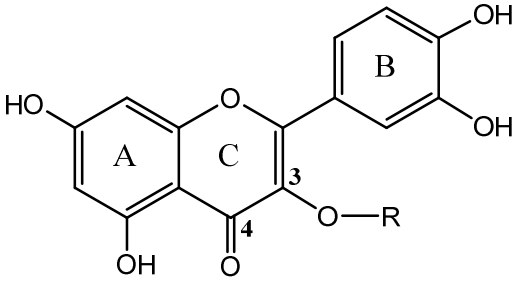
R = H : phlorétine
R = glucose : phloridzine
R = glucose - xylose : xyloglucoside de phlorétine

Figure I-10 : Les dihydrochalcones.

Ces composés ont longtemps été considérés comme des marqueurs spécifiques de la pomme et des produits dérivés (Robards *et al.*, 1999). Cependant, de la phloridzine a récemment été détectée dans la fraise (Hilt *et al.*, 2003).

Les flavonols

Ce sous-groupe des flavonoïdes est caractérisé par l'insaturation de l'anneau C, la présence d'un groupe hydroxyle en position 3 et d'une fonction cétone en position 4 (Figure I-11).



R = H: quercétine
R = arabinose : avicularine
R = galactose : hyperoside
R = glucose : isoquercitrine
R = rhamnose : quercitrine
R = xylose : reynoutrine
R = glucose - rhamnose : rutine

Figure I-11 : Les principaux flavonols de la pomme

Les flavonols sont surtout présents sous forme d'hétérosides, l'aglycone (groupement non glucidique d'un hétéroside) trouvé dans la pomme étant la quercétine.

Les anthocyanes

Les anthocyanes sont caractérisées par un hétéroside constitué de deux ou trois parties : une partie aglycone (chromophore), un groupe glycosyle et souvent un groupe acyle. Ce sont des pigments qui donnent à la peau de la pomme sa couleur rouge. Elles sont présentes sous formes d'hétérosides, l'anthocyane majoritaire étant l'idéaine, un hétéroside de cyanidine (Figure I-12).

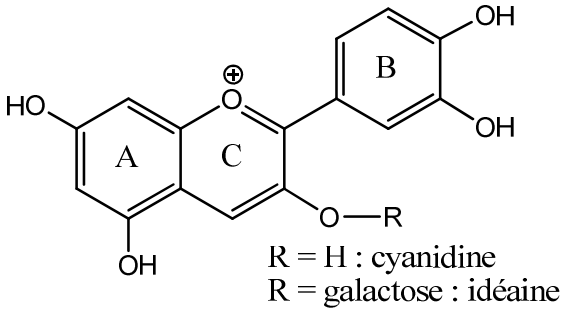


Figure I-12 : Anthocyanes majeures de la pomme.

I.1.3.2. Répartition et localisation de ces polyphénols

Au niveau tissulaire

La composition en polyphénols des pommes a fait l'objet de nombreuses études. Les principaux résultats obtenus ont été synthétisés dans le Tableau I-2.

Les familles de composés mentionnés précédemment sont inégalement réparties selon les zones tissulaires considérées (épiderme, parenchyme, cœur, pépin). Dans la pomme, les deux tiers des polyphénols sont localisés au niveau du parenchyme (Guyot *et al.*, 1998 ; Awad *et al.*, 2000). De plus, les proportions dépendent des variétés.

Les acides hydroxycinnamiques représentent environ 20% des polyphénols des pommes (Tableau I-2). Ces composés, représentés majoritairement par l'acide 5'-caféoylquinique, sont les seuls à être plus abondants dans la chair que dans la peau (Guyot *et al.*, 1998 ; Awad *et al.*, 2000 ; Vrhovsek *et al.*, 2004 ; Wojdylo *et al.*, 2008). La zone corticale contient également une forte teneur en acides hydroxycinnamiques, mais ces composés sont absents des pépins (Guyot *et al.*, 1998).

Les flavan-3-ols peuvent représenter jusqu'à 90% des polyphénols des pommes (Tableau I-2). Les flavan-3-ols monomères comptent pour environ 10% des polyphénols des pommes de table et de 0 à 20% dans les pommes à cidre (Tableau I-2). Leur absence a été notée dans certaines variétés telles qu'Avrolles ou Guillevic (Sanoner *et al.*, 1999). Leur concentration augmentent du centre à la périphérie de la pomme, la (–)-épicatéchine étant toujours plus abondante que la (+)-catéchine (Guyot *et al.*, 1998 ; Sanoner *et al.*, 1999 ; Awad *et al.*, 2000 ; Vrhovsek *et al.*, 2004 ; Wojdylo *et al.*, 2008).

Tableau I-2 : Quantification dans les pommes de table et les pommes à cidre des grandes classes de polyphénols de la pomme.

		Pommes de table [1]	***Pommes à cidre*** [2]
Classes	**Composés**	**Concentrations (mg.kg^{-1} MF)**	
Acides hydroxycinnamiques	PCQ	3 – 71	29 – 176
	CA	40 – 306	154 – 1195
Catéchines (flavan-3-ols monomères)	CAT	3 – 26	t – 154
	EC	52 – 184	t – 1410
Procyanidines (flavan-3-ols polymères)	B1	non quantifié	t – 176
	B2	56 – 193	16 – 1381
	totaux (dont B1, B2)	388 – 1622	515 – 4731
	*DP*n	*3 – 29*[3]	*4 – 50*
Dihydrochalcones	PLZ	6 – 91	16 – 102
	XPL	7 – 61	10 – 98
Flavonols	totaux	34 - 83	Non détecté
Anthocyanes	totaux	t – 37	Non détecté
Polyphénols totaux		662 - 2119	1040 – 7000

[1] : Vrhovsek *et al.*, 2004 ; [2] : Sanoner *et al.*, 1999 ; [3] : Wojdylo *et al.*, 2008. t = traces.

Les procyanidines sont les composés les plus abondants des pommes de table, entre 70 et 85% (Guyot *et al.*, 2002 ; Vrhovsek *et al.*, 2004 ; Wojdylo *et al.*, 2008) et des pommes à cidre, entre 50 et 70%, (Guyot *et al.*, 1998 ; Sanoner *et al.*, 1999) (Tableau I-2). Comme dans le cas des flavan-3-ols monomères, la peau est plus riche que la chair de pomme. Cependant, la teneur en procyanidines est généralement sous-estimée ; souvent seuls les monomères ou dimères, donnant des pics chromatographiques bien résolus, sont quantifiés (Guyot *et al.*, 1998 ; Sanoner *et al.*, 1999 ; Guyot *et al.*, 2001). La procyanidine la plus fréquemment rencontrée est la B2, mais la présence des procyanidines B1 (Tsao *et al.*, 2003), B5 et C1 a été identifiée dans la chair et la peau de pommes (Mayr *et al.*, 1995). Néanmoins, depuis une dizaine d'années, la réaction de thiolyse permet de quantifier les procyanidines totales, en les dépolymérisant et en quantifiant par CLHP les monomères obtenus (Guyot *et al.*, 2001). Le degré de polymérisation moyen de certaines pommes à cidre est largement supérieur à celui des pommes de tables (Tableau I-2). Seule une étude a déterminé le degré de polymérisation sur plusieurs variétés de pommes de table (Wojdylo *et al.*, 2008). Dans le Tableau I-2, bien qu'étant exhaustive (67 variétés), cette étude n'a pas été considérée en ce qui concerne les concentrations en différents composés phénoliques qui paraissent anormalement élevées et dont la somme est plus élevée que les polyphénols totaux pour de nombreuses variétés.

Bien que minoritaires dans la pomme (2 à 6 %, Tableau I-2), les dihydrochalcones sont présentes dans toutes les parties du fruit. Elles sont plus abondantes dans le cœur, particulièrement les pépins, que dans la peau et la chair (Guyot *et al.*, 1998 ; Awad *et al.*,

2000). La teneur en phloridzine est généralement plus élevée que celle en xyloglucoside de phlorétine (Guyot *et al.*, 1998 ; Vrhovsek *et al.*, 2004).

Les flavonols sont localisés à 90% dans l'épiderme, les formes les plus abondantes étant l'hyperoside, la quercétine et l'avicularine (Guyot *et al.*, 1998 ; Price *et al.*, 1999 ; Awad *et al.*, 2000 ; van der Sluis *et al.*, 2001).

Les anthocyanes sont présentes uniquement dans les pommes de couleur rouge et souvent uniquement dans la peau (Vrhovsek *et al.*, 2004).

Au niveau cellulaire

Dans la cellule, les polyphénols sont à 97% localisés sous forme soluble dans les vacuoles. Ils peuvent également s'accumuler dans les parois végétales (3%), c'est le cas de certains flavonoïdes (Robards *et al.*, 1999 ; Macheix *et al.*, 2006 ; Toivonen et Brummell, 2008).

I.1.3.3. Propriétés et effets physiologiques

Les polyphénols ont un rôle physiologique dans la pomme. Ils semblent jouer un rôle de protection contre les UV, mais également de défense contre les infections de pathogènes (Sanoner, 2001).

Les polyphénols ont également une forte influence sur les propriétés organoleptiques des pommes et des produits élaborés à base de pommes. Ils contribuent largement, au travers du brunissement enzymatique, à la couleur des boissons d'origines végétales. Les procyanidines sont par ailleurs responsables de l'astringence et de l'amertume des fruits et des boissons résultantes, les petits polymères ($3 \leq DP \leq 5$) étant plus impliqués dans la sensation d'amertume, alors que les plus hauts polymères sont plutôt impliqués dans l'astringence (Lea et Arnold, 1978).

Les polyphénols sont susceptibles de se complexer avec d'autres molécules telles que les polysaccharides, les protéines, ou d'autres polyphénols. Des interactions polyphénols / polysaccharides peuvent se produire entre les polysaccharides pariétaux et les procyanidines de pommes (Renard *et al.*, 2001), par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes (Le Bourvellec *et al.*, 2004b). Ces interactions peuvent avoir des conséquences sur des procédés d'extraction des jus (Guyot *et al.*, 2003) ou sur la biodisponibilité des polyphénols après ingestion. Les complexations polyphénols / protéines mettent elles aussi en jeu des interactions hydrogènes et hydrophobes, pouvant gouverner les propriétés astringentes des procyanidines (Colin-Henrion, 2008).

Les polyphénols sont reconnus pour leur pouvoir antioxydant. Les polyphénols contenus dans une pomme ont une activité antioxydante équivalente à 1,5 g de vitamine C (Eberhardt *et al.*, 2000). Ils agissent de différentes façons. Leur capacité de chélation avec les métaux leur

permet d'agir sur la génération de radicaux libres catalysée par des ions métalliques. Les polyphénols peuvent également réagir sur les radicaux libres en donnant un hydrogène, la forme radicalaire du polyphénol obtenue étant stabilisée par résonance et donc moins réactive que les radicaux libres neutralisés. Enfin les polyphénols peuvent limiter la génération enzymatique de certains radicaux libres en inhibant des enzymes telles que la lipoxygénase (Colin-Henrion, 2008).

Du fait, de leur capacité à s'associer avec les protéines, les polyphénols et, principalement les procyanidines, sont susceptibles d'inhiber les activités enzymatiques. Cette interaction influence le mécanisme de clarification des moûts (Poupard, 2008) et peut avoir une importance dans la réponse anti-inflammatoire et la carcinogénèse (Colin-Henrion, 2008).

I.1.3.4. Propriétés liées à l'oxydation des polyphénols

L'oxydation des polyphénols est un mécanisme lié à leur propriété d'antioxydants qui entre en jeu dans la stabilité des aliments. L'oxydation peut être catalysée par une enzyme, la polyphénoloxydase (PPO), ou résulter de l'action de l'oxygène atmosphérique. Ce dernier mécanisme appelé, auto-oxydation, est un phénomène lent qui nécessite pour être effectif, un catalyseur tel que la lumière (le rayonnement UV, en particulier) ou des cations (Sanoner, 2001). Il ne sera donc pas détaillé dans ce chapitre. Le brunissement enzymatique est donc le principal phénomène oxydatif ; il peut induire le développement d'une couleur brune, de saveurs indésirables, ainsi que la perte de nutriments. Néanmoins, un brunissement non enzymatique dû à la réaction de Maillard peut également intervenir lors du traitement thermique des fruits et des légumes (Amiot *et al.*, 1992), mais ne sera pas traité ici, la température à laquelle débute ce phénomène (~ 95 °C) étant largement supérieure à nos températures opératoires (de 30 à 60 °C).

L'oxydation enzymatique des polyphénols par la PPO débute lors de la perte d'intégrité cellulaire, par exemple, à la découpe, au broyage ou au pressage des pommes. Les polyphénols vacuolaires sont alors mis en contact avec la PPO plastidiale et l'oxygène atmosphérique. Bien que les caractéristiques de la PPO soient spécifiques du fruit étudié et, susceptibles de changer en fonction de la variété, l'enzyme a un même mode d'action.

La PPO est une enzyme à deux substrats dont l'un est l'oxygène moléculaire et l'autre un composé phénolique. Son pH optimum se trouve souvent entre 4,5 et 5,5 et sa température optimale se situe vers 30 – 35 °C. De plus, la PPO n'est pas particulièrement thermostable, son inactivation débute dès que la température dépasse 40 °C et est totale dès 75 – 80 °C (Nicolas *et al.*, 1994). La PPO de la pomme a deux activités. L'activité crésolase catalyse l'hydroxylation de monophénols en *o*-diphénols (Figure I-13). Cette activité n'est pas toujours

présente et reste minoritaire par rapport à l'activité catécholase. Cette dernière est l'activité principale de la PPO, elle catalyse l'oxydation des *o*-diphénols en *o*-quinones (Figure I-13) (Nicolas et Potus, 1994 ; Nicolas *et al.*, 1994 ; Sanoner, 2001). La réaction d'hydroxylation est assez lente et forme des composés incolores, tandis que la réaction d'oxydation est plus rapide (Toivonen et Brummell, 2008), les quinones produites rentrent dans une série complexe d'auto-oxydations et de polymérisations conduisant à l'apparition de composés bruns.

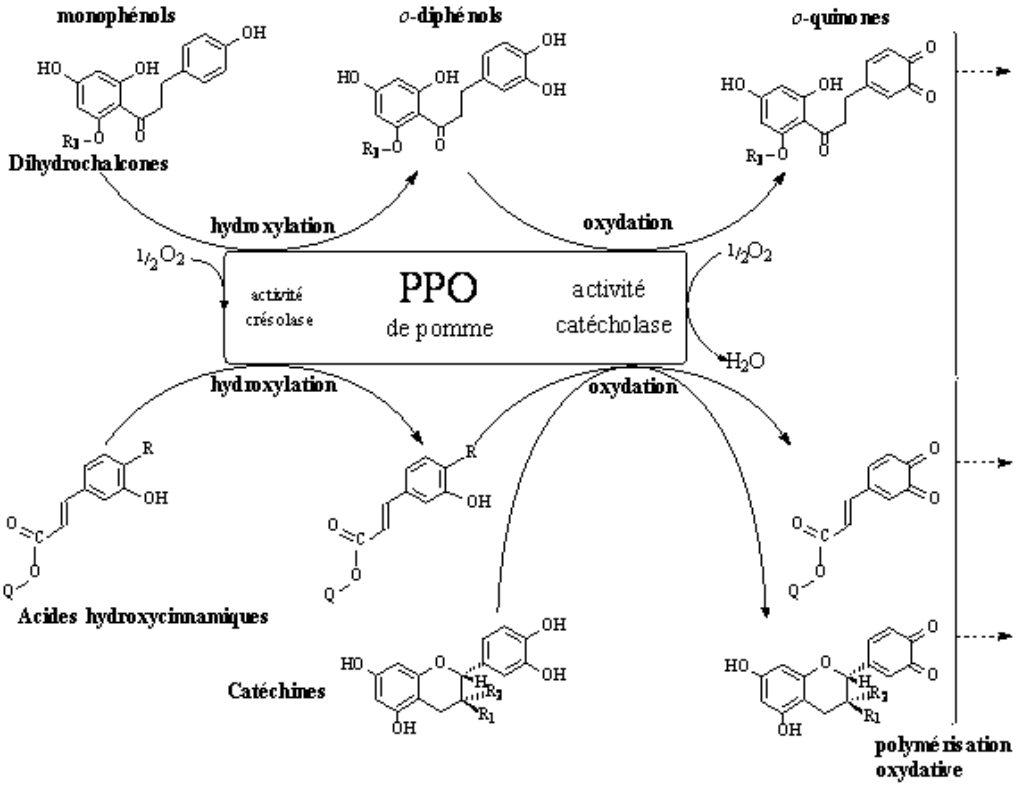


Figure I-13 : Schéma global de l'oxydation des composés phénoliques de la pomme par l'oxygène catalysé par la PPO endogène (Sanoner, 2001).

Avec : pour les acides hydroxycinnamiques Q = acide quinique ; R = H : acide *p*-coumaroylquinique ; R = OH : acide caféoylquinique ; pour les catéchines : R1 = OH et R2 = H : (+)-catéchine ; R1 = H et R2 = OH : (–)-épicatéchine ; pour les dihydrochalcones : R3 = -Glc : phloridzine ; R3 = -Glc-Xyl : xyloglucoside de phlorétine.

Selon leur structure monophénolique ou *o*-diphénolique, les polyphénols sont donc des substrats de l'activité crésolase et catécholase ou de l'activité catécholase de la PPO (Figure I-13). L'acide *p*-coumaroylquinique et les dihydrochalcones sont oxydés par l'activité crésolase et leurs *o*-quinones sont formées par l'activité catécholase. Par ailleurs, les *o*-diphénols tels que les catéchines et l'acide caféoylquinique sont oxydés directement par l'activité catécholase (Figure I-13). Des études ont montré que l'acide caféoylquinique est le substrat préférentiel, suivi par les catéchines (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b ; Nicolas et Potus, 1994 ; Nicolas *et al.*, 1994). La phloridzine n'est pas un bon substrat de la PPO puisque c'est un monophénol et que son oxydation est catalysée par l'activité crésolase minoritaire (Nicolas

et Potus, 1994 ; Nicolas *et al.*, 1994). Les flavonols, du fait de l'encombrement stérique créé par les sucres, ne le sont pas non plus (van der Sluis *et al.*, 2002), tout comme les procyanidines (Sanoner, 2001). De plus, l'acide coumarique peut jouer un rôle inhibiteur de la PPO (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990a) et il est possible qu'il en soit de même pour l'acide p-coumaroylquinique (Guyot *et al.*, 2003). Il a également été montré que les procyanidines exerçaient un effet similaire, cet effet augmentant avec l'élévation du degré de polymérisation (Le Bourvellec *et al.*, 2004a).

Les quinones formées par oxydation enzymatique, via la PPO, sont des espèces chimiques très réactives (Figure I-13). Etant à la fois fortement oxydantes et électrophiles, elles mènent à une grande diversité de produits. D'après la Figure I-14, deux types de réactions sont mises en jeu : soit des réactions d'oxydation de composés réducteurs ayant un potentiel redox plus faible, avec régénération du composé *o*-diphénolique, soit des réactions d'addition de composés nucléophiles. Les quinones peuvent réagir avec les *o*-diphénols et réaliser des réactions d'oxydation couplées, régénérant le *o*-diphénol d'origine (voie 1 ; Figure I-14) ou des réactions de condensation conduisant à des produits polymérisés (voie 5 ; Figure I-14) pouvant à leur tour être impliqués dans une oxydation, enzymatique ou non. Les quinones peuvent également réagir avec les fonctions thiols ou amines des protéines et des acides aminés (voie 4 & 6 ; Figure I-14). En présence de sulfiltes, les quinones réalisent des réactions de réduction ou d'addition (voie 3 ; Figure I-14). Des molécules d'eau peuvent aussi s'additionner sur les quinones (voie 7 ; Figure I-14) pour former des trihydroxybenzène qui peuvent ensuite être oxydés par la polyphénoloxydase ou réagir avec des quinones en excès formant des hydroxyquinones, siège d'une condensation oxydative conduisant à des polymères colorés (Nicolas et Potus, 1994 ; Jeantet *et al.*, 2006). Enfin, une dernière réaction reste à considérer, la réaction d'oxydo-réduction couplée entre les *o*-quinones et l'acide ascorbique (voie 2 ; Figure I-14). Les *o*-quinones peuvent oxyder l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique régénérant l'*o*-diphénol correspondant (Rouet-Mayer *et al.*, 1990). L'acide ascorbique inhibe le brunissement enzymatique et les composés bruns apparaissent dès qu'il est épuisé (Robards *et al.*, 1999).

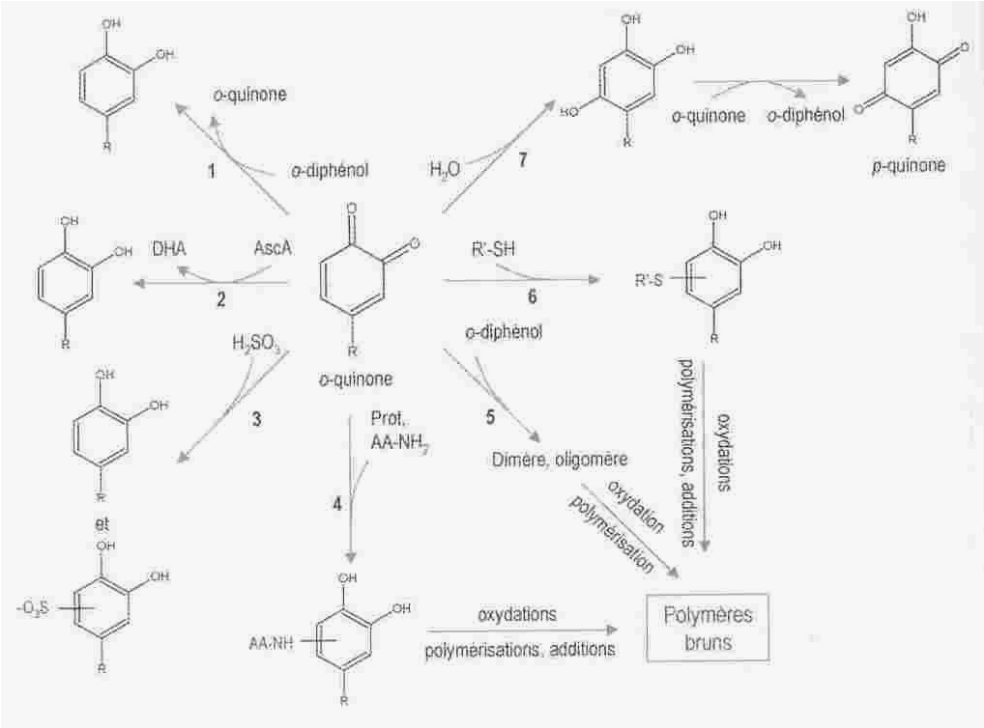


Figure I-14 : Evolution chimiques des quinones (Nicolas et Potus, 1994 ; Jeantet *et al.*, 2006).

Une autre enzyme, la peroxydase (POD) peut également intervenir dans l'oxydation enzymatique des polyphénols. La POD est l'enzyme la plus résistante à la chaleur contenue dans les fruits et les légumes et est, de ce fait, considérée comme un marqueur d'efficacité du blanchiment de ces produits : l'inactivation de la POD implique celle de nombreuses autres enzymes (Zhu et Pan, 2009). Néanmoins, elle est spécifique du peroxyde d'oxygène et la pomme ne contenant pas de peroxyde d'hydrogène, l'action de la POD y est peu marquée (Nicolas et Potus, 1994 ; Nicolas *et al.*, 1994 ; Robards *et al.*, 1999). Le mécanisme d'action de la POD ne sera donc pas développé ici.

La réactivité de l'acide ascorbique et des composés phénoliques est toutefois modifiée par différents facteurs extérieurs au produit.

I.1.4. Facteurs de variabilité de la composition

De nombreux facteurs ont été recensés comme pouvant influencer la variabilité de la matière première. La variété, le climat et les variations climatiques selon les années, les pratiques culturales et de récolte, dont la localisation géographique et l'exposition du fruit, ainsi que, l'état de maturité, les conditions de stockage des fruits après récolte ont récemment fait l'objet de nombreuses études caractérisant leur impact sur les composés antioxydants (Awad *et al.*, 2000 ; Lee et Kader, 2000 ; van der Sluis *et al.*, 2001 ; Guyot *et al.*, 2003 ; Napolitano *et al.*, 2004). Des changements, qualitatifs ou quantitatifs, ont aussi été étudiés durant les phases de croissance et de développement des pommes (Kondo *et al.*, 2002 ; Jiang *et al.*, 2006 ; Renard

et al., 2007). Seuls les trois plus importants facteurs seront détaillés, à savoir la variété, l'état de maturité et les conditions de conservation. Les procédés de transformation des fruits, qui ont également un grand impact sur les antioxydants, sont traités dans le dernier chapitre de cette synthèse bibliographique.

La variété est le principal facteur conditionnant le contenu en antioxydant des fruits (Sanoner *et al.*, 1999 ; Alonso-Salces *et al.*, 2004 ; Wojdylo *et al.*, 2008). Son effet est plus important que celui de la maturité ou celui relatif à l'année de la récolte (van der Sluis *et al.*, 2001 ; Guyot *et al.*, 2003). Cette variabilité peut être qualitative : présence d'anthocyanes pour Red Delicious, par exemple (Vrhovsek *et al.*, 2004) ou absence de catéchines monomères pour Avrolles et Guillevic (Sanoner *et al.*, 1999), mais également quantitative. La teneur en polyphénols des pommes à cidre est bien plus élevée, d'un facteur 2 à 10 (Tableau I-2), que celle des pommes de table. En effet, la chair des pommes de table contient entre 500 et 2000 mg de polyphénols par kg de MF (Vrhovsek *et al.*, 2004) contre de 2000 à 5000 mg de polyphénols par kg de MF dans la chair des pommes à cidre (Guyot *et al.*, 2003). De plus, à l'intérieur même de ces deux groupes, de réelles différences existent ; la variété Reinette est reconnue pour sa richesse en polyphénols pour une pomme de table, environ 2000 $mg.kg^{-1}$ MF contre 800 $mg.kg^{-1}$ MF pour Royal Gala (Vrhovsek *et al.*, 2004), et Red Delicious pour sa richesse en acide ascorbique, sa concentration étant le double de la concentration moyenne d'une pomme (Lee et Kader, 2000).

La composition en acide ascorbique et en polyphénols évolue différemment au cours du développement et de la maturation du fruit. Lee et Kader (2000) ont montré, sur la variété Baldwin, que l'acide ascorbique est stable durant le développement de la pomme, mais diminue d'un tiers durant la maturation. En ce qui concerne les polyphénols, ils s'accumulent très tôt, dès le 50ème jour après la floraison (Renard *et al.*, 2007). Que ce soient les acides hydroxycinnamiques ou les flavan-3-ols, leurs concentrations respectives croissent rapidement dans les stades précoces du développement du fruit, puis se stabilisent jusqu'au début de la maturation (Kondo *et al.*, 2002 ; Guyot *et al.*, 2003 ; Jiang *et al.*, 2006). Néanmoins, Jiang *et al.* (2006) ont observé une diminution des procyanidines oligomères qui pourrait être expliquée par un accroissement du degré de polymérisation au cours du développement. Puis, durant la phase de maturation, les concentrations en composés phénoliques (exprimé en matière fraîche) diminuent de façon faible, mais significative (Guyot *et al.*, 2003 ; Jiang *et al.*, 2006). Guyot *et al.* ont observé que l'épicatéchine reste constante, alors que Jiang *et al.* ont montré qu'elle diminue, cette diminution globale pouvant être expliquée par un effet de dilution (Renard *et al.*, 2007).

I.2. LES FRUITS DESHYDRATES

I.2.1. Importance de la filière des fruits déshydratés

Depuis le début des années 1990, la consommation de fruits en France augmente et s'explique essentiellement par une augmentation de la consommation de fruits transformés (Amiot-Carlin *et al.*, 2007). En 2004, en plus de 63 kg de fruits frais, chaque habitant a consommé en moyenne 7 kg de fruit transformé et 23 L de jus de fruits. En 2003, les volumes de produits transformés à base de pomme étaient 12 fois plus importants que ceux à base d'abricot, de pêche ou de poire. Les principaux produits issus de la transformation de la pomme sont les concentrés, les jus, les purées et les compotes (VINIFHLOR, 2009). Les produits issus de la pomme ont donc un réel poids économique dans la filière des fruits transformés.

En 2006, 3220 tonnes de fruits déshydratés ont été produites en France, soit 0,6% du total de la transformation des fruits. Néanmoins, ce secteur a enregistré le deuxième plus fort taux de croissance annuel (+ 15,6%), après les préparations à base de fruits destinées à l'industrie comme ingrédients pour les produits laitiers, glaces, etc (Ministère de l'agriculture et de la pêche, 2009). Le marché des fruits secs croît car il bénéficie de l'image positive des fruits et se diversifie en répondant aux attentes des consommateurs. Les fruits secs sont retrouvés dans les produits de grignotage, les produits festifs ou encore les aliments utilisés par les sportifs (Taillot-Maréchal, 2005). En effet, ils représentent une bonne source énergétique et nutritionnelle (Tableau I-3), avec en particulier un enrichissement en vitamine C, ainsi qu'en minéraux (Root et Barrett, 2005). Ces mêmes auteurs soulignent l'intérêt des polyphénols dans les pommes, mais aucune donnée n'est avancée sur les teneurs en polyphénols des pommes séchées ou déshydratées.

Tableau I-3 : Comparaison de la composition de la pomme fraîche et de la pomme séchée à deux niveaux de teneur en eau (X', en g.100g^{-1}, base humide) (Root et Barrett, 2005).

Composition moyenne pour 100 g de produit		Pomme fraîche	Pomme séchée X' finale ~ 24%	Pomme séchée X' finale~ 2%
Energie	*kcal*	53,4	274,9	353,0
Glucides	*g*	13,3	71,8	92,1
Protides	*g*	0,2	1,0	1,4
Lipides	*g*	0,6	1,6	2,0
Potassium	*mg*	101,2	569,0	730,0
Phosphore	*mg*	9,3	52,0	65,9
Calcium	*mg*	6,4	31,1	39,9
Sodium	*mg*	0,9	5,1	7,1
Fer	*mg*	0,3	1,6	2,0
Vitamine A	*U.I.*	83,8	0,0	0,0
Vitamine B1	*mg*	0,0	0,1	0,0
Vitamine B2	*mg*	0,0	0,1	0,1
Vitamine B3	*mg*	0,1	0,5	0,6
Acide ascorbique	*mg*	3,5	10,6	10,4

La déshydratation peut être réalisée grâce à un séchage, qu'il soit convectif ou par ébullition, à des procédés mécaniques tels que le pressage ou enfin au travers d'une extraction solide / liquide comme la déshydratation osmotique (Bonazzi *et al.*, 1996). Ce dernier procédé ainsi que le séchage convectif seront traités dans les prochains paragraphes.

I.2.2. Le procédé de Déshydratation-Imprégnation par Immersion

I.2.2.1. Définitions

De nombreux procédés de stabilisation des aliments font intervenir des étapes de mise en contact avec une solution aqueuse concentrée en sels et/ou acides ou en sucres. Le confisage, traitement de fruits en solution sucrée concentrée, est une technique traditionnelle, dont les développements récents ont donné naissance aux procédés dits de « déshydratation osmotique » (Ponting *et al.*, 1966) ou de « déshydratation-imprégnation par immersion » (DII) (Raoult-Wack, 1994 ; Bohuon et Raoult-Wack, 2002).

Le procédé de DII consiste à mettre en contact un produit alimentaire, entier ou fractionné, avec une solution fortement concentrée en soluté(s). Il se produit alors une sortie d'eau du produit vers la solution et un transfert de solutés en sens inverse, de la solution vers le produit. Par ailleurs, on peut observer une perte en solutés propres de l'aliment, quantitativement négligeable par rapport aux deux transferts de matière précédents, mais qui peut s'avérer essentielle quant aux qualités organoleptiques et nutritionnelles du produit transformé (Figure

I-15). Un des intérêts de la DII réside dans son effet de formulation (entrée de soluté ou fuite de solutés propres du produit) auquel s'ajoute bien évidemment l'effet de déshydratation.

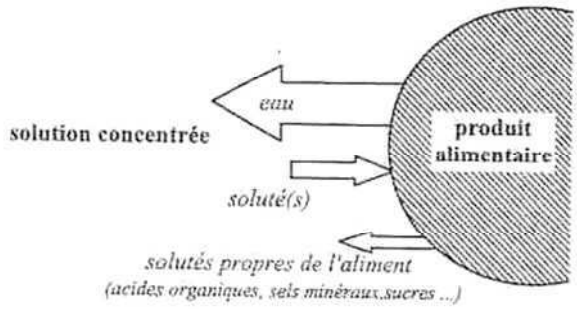


Figure I-15 : Représentation schématique des transferts de matière en DII (Bohuon et Raoult-Wack, 2002).

La déshydratation est qualifiée d'osmotique (Ponting *et al.*, 1966) car généralement attribuée aux phénomènes d'osmose qui se manifesteraient à travers les membranes cellulaires semi-perméables (c'est-à-dire perméables à l'eau, mais non au solutés) des tissus. Différents travaux ont remis en cause la nature osmotique des mécanismes en démontrant que la présence de membranes semi-perméables n'est pas une condition nécessaire pour l'obtention d'une perte en eau et d'un gain en soluté. Désormais, le terme générique de « déshydratation-imprégnation par immersion » est appliqué aux procédés de mise en contact de produits avec des solutions concentrées (Raoult-Wack *et al.*, 1991). Les avancées dans ce domaine ont déjà fait l'objet de thèses (sur la pomme : Saurel, (1993) ; Thémelin, (1994)), de nombreuses revues (Raoult-Wack, 1994 ; Bonazzi *et al.*, 1996 ; Vega-Mercado *et al.*, 2001 ; Rastogi *et al.*, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007 ; Dhingra *et al.*, 2008) et de chapitres de livres (Bohuon et Raoult-Wack, 2002 ; Vitrac et Raoult-Wack, 2002 ; Shi et Jun Xue, 2009).

I.2.2.2. Intérêts et Domaines d'application

La DII a pour but d'enlever jusqu'à 70% (en g.100g^{-1} de produit initial) de l'eau d'un produit en limitant généralement l'imprégnation en solutés à une valeur comprise entre 5 et 20% (Raoult-Wack, 1994 ; Saurel *et al.*, 1994). Ce traitement s'opère en peu de temps (de quelques min à 3 h environ), en phase liquide et sans changement de phase, à l'abri de l'oxygène de l'air, ce qui limiterait les réactions d'oxydation, et à température modérée (20 à 60 °C), ménageant ainsi les composés thermosensibles tels que les vitamines (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994). La déshydratation des produits est également plus homogène lors d'une DII que lors d'un séchage convectif et la texture finale est améliorée, le produit étant plus souple (Thémelin, 1994). Concernant l'effet de formulation, divers agents peuvent être rajoutés dans la solution concentrée, tels que des agents dépresseurs de l'activité de l'eau, des solutés à finalité organoleptique ou nutritionnelle (Saurel, 1993) ou des agents conservateurs ou

acidifiants (Bohuon et Raoult-Wack, 2002). Enfin, l'imprégnation en solutés ajoutée à la perte en acides peut avoir un effet favorable en diminuant l'astringence du produit (diminution du rapport acides / sucres) (Thémelin, 1994). Néanmoins les produits obtenus ont un niveau intermédiaire de teneur en eau et ne sont donc pas assez stables. La DII est donc souvent considérée comme un prétraitement précédant des traitements complémentaires variés, tels que la pasteurisation, l'appertisation, la congélation, le séchage convectif, le séchage sous vide, le séchage par friture, la lyophilisation, ou le refroidissement (Ponting *et al.*, 1966 ; Raoult-Wack, 1994 ; Bonazzi *et al.*, 1996 ; Thémelin *et al.*, 1997 ; Vega-Mercado *et al.*, 2001 ; Rastogi *et al.*, 2002). Les produits obtenus sont essentiellement des produits de grignotage. Ils sont destinés à être consommés en l'état ou incorporés dans des pâtisseries industrielles, des céréales (pour petit-déjeuner), des produits laitiers (de type yaourts), des plats cuisinés, des produits congelés à décongélation rapide (salade de fruits, crèmes glacées…) ou encore réhydratés (Thémelin, 1994 ; Torreggiani et Bertolo, 2001 ; Mandala *et al.*, 2005).

I.2.2.3. Variables du procédé

Les transferts d'eau et de solutés dépendent, d'une part, des propriétés intrinsèques des tissus traités et, d'autre part, des conditions opératoires appliquées : température, pression, composition et concentration de la solution, temps de traitement et mode de mise en contact des phases entre l'aliment solide et la solution liquide (Raoult-Wack, 1994 ; Rastogi *et al.*, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007). La grande variabilité observée dans le comportement des produits d'origine végétale au cours d'un traitement par DII est généralement attribuée aux différentes propriétés tissulaires. Différents auteurs l'attribuent notamment à la « compacité » des tissus, l'importance relative des espaces intra et extracellulaires, la présence de gaz occlus, la porosité (variant de 2,5%, pour la pomme de terre à 25%, pour la pomme), le rapport entre complexes pecto-cellulosiques et pectines libres, le taux de gélification des substances pectiques, la teneur initiale en matières insolubles, la nature des solutés propres et les activités enzymatiques des produits traités. Globalement, tout ce qui est préjudiciable à l'intégrité des tissus, comme un état de maturité trop avancé ou la mise en œuvre de prétraitements thermiques, chimiques ou enzymatiques, favorise les entrées en solutés au dépens de la perte en eau (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994).

Les cinétiques de transferts de matière peuvent se décomposer en deux phases : une première responsable de l'essentiel des transferts d'eau et de soluté, d'une durée très variable suivant le produit traité, entre une demi-heure et deux heures (Saurel *et al.*, 1994 ; Kowalska et Lenart, 2001), suivi d'une seconde phase pendant laquelle la perte en eau diminue fortement alors que les entrées en solutés continuent à augmenter régulièrement.

L'augmentation de la température accélère les transferts (Figure I-16). Néanmoins, pour les fruits frais, une température supérieure à 49 °C entraîne des changements irréversibles et une perte de sélectivité des membranes cellulaires, et donc une modification de la structure et de la texture du matériau, mais aussi le développement de réactions (brunissement enzymatique et dégradation de la couleur) (Ponting *et al.*, 1966 ; Dixon et Jen, 1977 ; Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994).

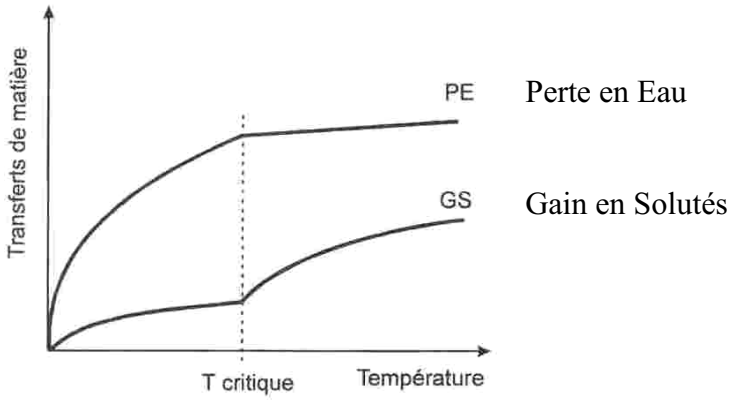


Figure I-16 : Représentation schématique de l'effet de la température sur la perte en eau et le gain en soluté en DII – cas de végétaux (Bohuon et Raoult-Wack, 2002).

La différence de concentration entre le produit à traiter et la solution est le moteur des transferts en DII. La perte en eau sera donc d'autant plus importante que cette différence sera initialement élevée. Néanmoins, cette différence aura une moindre influence sur le gain en solutés (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994). Par ailleurs, l'importance relative de la perte en eau par rapport au gain en solutés peut s'expliquer par le fait que la diffusivité du soluté dans le produit est nettement inférieure à celle de l'eau (Saurel, 1993 ; Bohuon, 1995). La concentration de la solution osmotique est donc un paramètre d'importance régissant les transferts en DII.

Pour les fruits, deux types de solutions osmotiques sont le plus souvent utilisés : le sirop de maïs et divers sucres. Le glucose, de faible masse moléculaire, conduit à une perte en eau et un gain en solutés plus importants que le saccharose, de masse moléculaire plus élevée (Panagiotou *et al.*, 1999). Ce dernier est donc le plus largement utilisé (Ponting *et al.*, 1966). L'utilisation de solutions plus complexes permet de mieux maîtriser les niveaux de déshydratation et d'imprégnation, en jouant sur les propriétés spécifiques des solutés. Il est alors possible de conférer au produit final un aspect brillant ou satiné et d'avoir une plus large gamme de concentrations. L'autre intérêt d'utiliser des solutions ternaires comparées à une solution de saccharose est de réduire nettement l'activité d'eau finale du produit (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994 ; Bohuon, 1995 ; Sereno *et al.*, 2001). Un niveau de perte en eau similaire à

une solution de saccharose a également été obtenu en utilisant une solution contenant des fructooligosaccharides (Klewicki et Uczciwek, 2008), qui permettrait, par ailleurs, de diminuer la valeur énergétique des produits déshydratés, qui est habituellement élevée (Tableau I-3).

La mise en œuvre du procédé de DII pour les produits végétaux est généralement réalisée à pression atmosphérique. Toutefois, l'utilisation d'un vide partiel ou de hautes pressions (de 300 à 700 MPa) permet d'accélérer les transferts de matière en perméabilisant les membranes cellulaires (Bohuon et Raoult-Wack, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007 ; Dhingra *et al.*, 2008). Comme pour tout transfert de matière, la taille et la forme (bâton, cercle, cube, tranche) des échantillons va influencer les transferts : la perte en eau et le gain en soluté augmente avec la surface spécifique (s/v) des morceaux (Rastogi *et al.*, 2002; Dhingra *et al.*, 2008 ; Falade *et al.*, 2008)

Etant donnée la viscosité élevée des solutions (ρ = 1300 kg.m^{-3} pour une solution à 60%, m/m, de saccharose à 25 °C), un système d'agitation adapté est nécessaire. Il doit être compatible avec la fragilité des produits alimentaires découpés en morceaux et permet d'augmenter la vitesse de déshydratation et de lutter contre la résistance externe aux transferts de matière imposée par la viscosité élevée de la solution (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994 ; Mavroudis *et al.*, 1998a ; Rastogi *et al.*, 2002). Enfin, comme la DII progresse, la solution est diluée par l'eau extraite du produit, et il est donc nécessaire d'avoir un rapport élevé du rapport produit / solution de l'ordre de 1/20 afin de garantir une concentration constante et uniforme au long de l'opération de DII (Saurel *et al.*, 1994).

L'opération unitaire de DII est principalement discontinue, les dispositifs étant décrits dans plusieurs articles (Marouzé *et al.*, 2001 ; Vega-Mercado *et al.*, 2001).

I.2.2.4. Mécanismes de transferts mis en jeu lors de la DII

Les mécanismes de transferts de matière internes au produit pendant la DII, mettant en jeu simultanément l'osmose et la diffusion, ne sont pas totalement compris. Néanmoins, trois voies sont proposées pour les transferts d'eau et de solutés dans des matériaux cellulaires (Saurel, 1993 ; Rastogi *et al.*, 2002):

- la voie de l'apoplasme qui désigne le continuum extracellulaire formé par les parois pectocellulosiques (Figure I-2) et les espaces vides entre les cellules végétales. L'eau et les solutés peuvent y naviguer par diffusion passive non sélective.
- la voie du symplasme qui représente le continuum intracellulaire formé par les cellules végétales par le biais des plasmodesmes (Figure I-2). Les cytoplasmes des cellules ainsi reliés ne forment alors qu'un seul compartiment partagé par toutes les cellules. La taille des

plasmodesmes régule la taille des solutés pouvant naviguer activement depuis une cellule vers une autre.

- et la voie transmembranaire. Il s'agit du transport s'effectuant entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule via le tonoplaste, membrane séparant la vacuole du cytoplasme, et la membrane cellulaire (Figure I-2). Ces membranes laissent passer l'eau tandis que les solutés ne peuvent les franchir que par des systèmes de transport actif coûtant de l'énergie à la cellule.

Des observations microscopiques réalisées sur la pomme ont confirmé l'existence d'une zone superficielle de tissu cellulaire fortement plasmolysée (Figure I-17, « Modified tissue surface »), témoignant ainsi d'un phénomène d'osmose important (Saurel *et al.*, 1994).

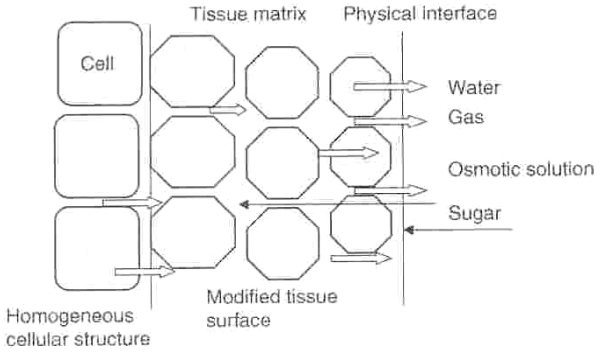


Figure I-17 : Représentation schématique du tissu cellulaire et de la couche superficielle cellulaire en contact de la solution osmotique (Shi et Jun Xue, 2009).

Flèches pleines noires : entrée dans le tissu cellulaire. Flèches creuses transparentes : sortie du tissu cellulaire.

Les solutés de faible masse molaire induiraient, de proche en proche, le transfert osmotique de l'eau et un front de déshydratation se créerait progressant de la périphérie vers le centre du produit (Salvatori *et al.*, 1998 ; Rastogi *et al.*, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007). La première couche de cellules en contact avec la solution hypertonique commence ainsi à perdre de l'eau à cause de la différence de concentration et donc de la différence de pression osmotique entre la cellule et la solution. Quand la pression osmotique atteint une valeur critique, les cellules se rétrécissent (Figure I-17) et, suivant les conditions opératoires, elles explosent et les membranes des cellules se rompent. De cette manière, une « différence de potentiel chimique d'eau » se crée entre la première et la deuxième couche de cellules. Ces phénomènes progressent petit à petit vers le centre du produit (Falade et Igbeka, 2007 ; Shi et Jun Xue, 2009). L'eau migre donc à travers trois régions (Figure I-17) : du cœur du produit au front de déshydratation (cellules intactes), à travers ce front (cellules en cours de plasmolyse) et à travers la partie déshydratée du produit (cellules plasmolysées) vers la solution (Rastogi *et al.*, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007).

Au cours de la DII, la désintégration progressive des parois cellulaires vers le centre, ajoutée à la structure aérée des tissus dans l'espace intercellulaires, entraîne une diffusion de soluté provenant de la solution. Ainsi, plus le front de déshydratation avance, plus le transfert de soluté est important (Rastogi *et al.*, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007). Finalement, les cellules du centre du produit se déshydratent et les transferts de matière s'équilibrent après une longue période de procédé (Shi et Jun Xue, 2009).

Les changements de structure cellulaire et de texture ne seront pas abordés ici, mais de nombreuses publications y font néanmoins référence (Mavroudis *et al.*, 1998b ; Krokida *et al.*, 2000 ; Torreggiani et Bertolo, 2001 ; Quiles *et al.*, 2003 ; Khin *et al.*, 2007 ; Castello *et al.*, 2009).

I.2.3. Le procédé de séchage convectif

I.2.3.1. Définitions

Le séchage a constitué depuis des temps très anciens, la façon la plus simple de conserver les fruits et les légumes. Au niveau mondial, le séchage est aujourd'hui encore l'une des principales techniques de conservation des produits agricoles et alimentaires et il intervient dans la fabrication de nombreux produits alimentaires. Il consiste à éliminer l'eau d'un produit par évaporation, ce qui permet de conserver des denrées périssables à température ambiante par abaissement de l'activité de l'eau (a_w), assurant ainsi une stabilité microbiologique et minimisant les réactions chimiques et enzymatiques. Le séchage permet aussi de réduire le poids et / ou le volume du produit facilitant ainsi son transport ou son stockage (Earle, 1983 ; Hall, 1988 ; Bimbenet, 2002).

Dans les industries alimentaire et pour les fruits, le séchage convectif est le procédé de séchage le plus répandu (Bimbenet, 2002). Dans ce mode de séchage par entraînement, le produit est mis en contact avec un gaz (le plus souvent de l'air), suffisamment chaud et sec pour apporter l'énergie nécessaire à l'évaporation et emporter l'eau évaporée (sans ébullition) sous l'effet du gradient de pression partielle de vapeur d'eau.

I.2.3.2. Cinétiques de séchage

Etant donnée la variabilité et la diversité des produits alimentaires la prédiction théorique des cinétiques de séchage est impossible et elles doivent être caractérisées expérimentalement. Pratiquement, une couche mince de produit est placée dans un courant d'air dont les conditions sont parfaitement maîtrisées et constantes (température, humidité relative, vitesse) et l'évolution de sa masse est enregistrée au cours du temps. Deux types de courbes (Figure I-18), découlant directement de cet enregistrement, permettent de décrire l'évolution du

produit au cours du séchage : d'une part, la teneur en eau du produit, usuellement exprimée en base sèche (X ; $g.g^{-1}$ MS), en fonction du temps (t), et d'autre part, la vitesse de séchage (- dX/dt) en fonction de la teneur en eau.

Théoriquement, trois périodes de séchage sont observées lors du séchage par entraînement en conditions constantes d'un produit (Figure I-18) :

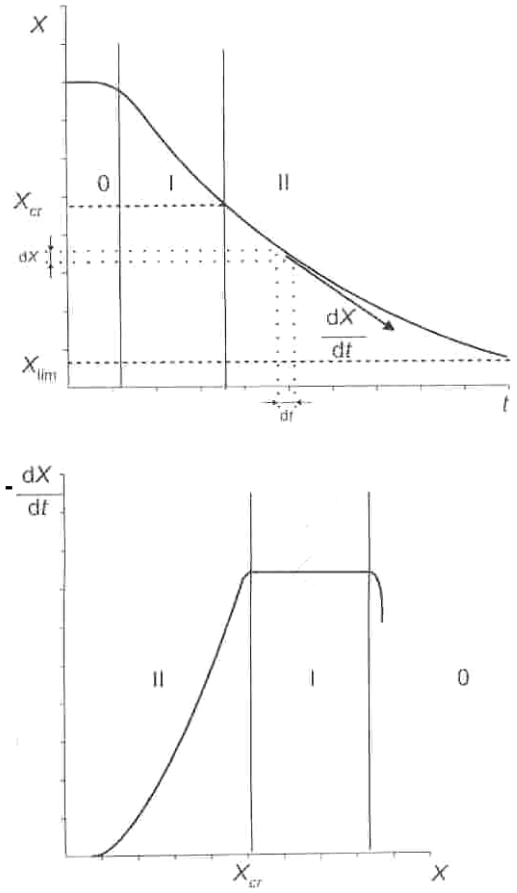


Figure I-18 : Courbes théoriques caractérisant le séchage par entraînement (Daudin et Bimbenet, 1983 ; Bimbenet *et al.*, 2002).

X : teneur en eau ; t : temps ; X_{cr} : teneur en eau critique ; X_{lim} : teneur en eau à l'équilibre ; -dX / dt : vitesse de séchage. 0, I et II : différentes périodes de séchage.

- Une période de mise en température (0 ; Figure I-18), pendant laquelle l'évaporation commence. Cette courte période n'est décelable que pour des produits de grosses taille ou entrant très froids dans le séchoir.
- Une période de séchage à vitesse constante (I ; Figure I-18). Le produit ayant fini sa mise en température, celle-ci reste constante pendant tout le temps durant lequel l'énergie apportée sert à l'évaporation de l'eau libre superficielle. Cette période dure tant que l'activité en eau en surface est proche de 1, et le séchage est alors contrôlé par les transferts externes.

- Une période de ralentissement ou de séchage à vitesse décroissante (II ; Figure I-18). L'activité en eau en surface du produit est inférieure à 1 car le transfert d'eau interne est limitant. En effet, lorsque le produit s'assèche, l'eau a de plus en plus de difficultés à diffuser dans le produit vers la surface, le séchage ralentit donc sans cesse. De plus, la température du produit s'élève progressivement vers celle de l'air, ce qui diminue le débit de chaleur de l'air vers le produit.

Dans le cas du séchage de fruits, la première période n'est pas visible et la deuxième période n'est observée que pour un séchage très lent. Le séchage des fruits se déroule à peu près entièrement en période de séchage à vitesse décroissante (Bimbenet, 2002 ; Bonazzi et Bimbenet, 2003). D'une manière générale, les vitesses de séchage sont fortement influencées par la nature des produits, leurs dimensions ainsi que par la température, l'humidité et la vitesse de l'air de séchage.

I.2.3.3. Paramètres et variables influençant le procédé

Comme pour tout processus diffusif, l'épaisseur du produit a beaucoup d'influence sur l'efficacité du séchage (Krokida *et al.*, 2000 ; Sacilik et Elicin, 2006). Que ce soient des cubes (Uretir *et al.*, 1996), des tranches (Krokida *et al.*, 2000 ; Sacilik et Elicin, 2006) ou des cylindres (Nguyen et Price, 2007), formes fréquemment rencontrées lors du séchage de fruits, plus l'épaisseur du produit sera fine plus le séchage sera rapide (Figure I-19).

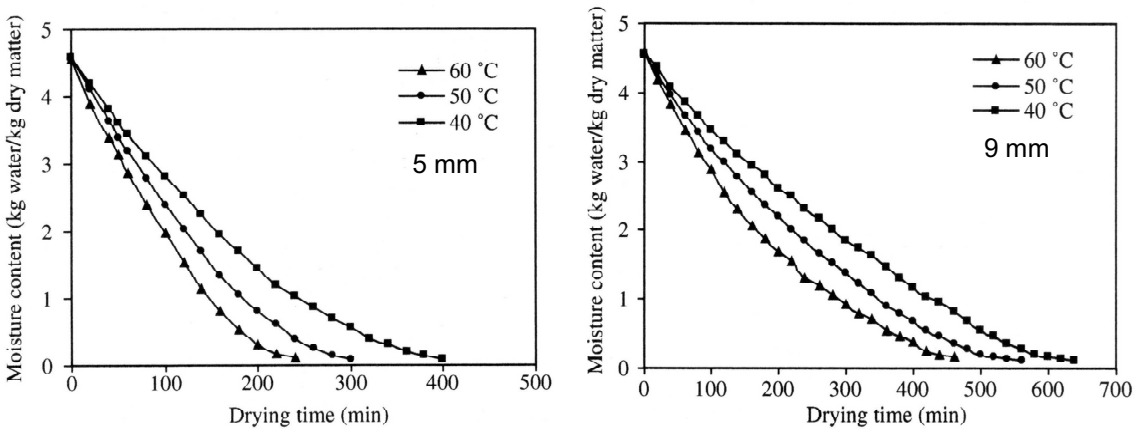


Figure I-19 : Cinétiques de séchage de tranches de pommes pour différentes températures de l'air de séchage (40, 50 et 60 °C) et pour deux épaisseurs (5 et 9 mm) (Sacilik et Elicin, 2006).

Séchage réalisé sur la variété de pommes Starking. Vitesse de l'air : 0,8 $m.s^{-1}$. Humidité relative ambiante : 9%. Même teneur en eau finale de 0,12$g.g^{-1}$ MS.

D'autres caractéristiques du produit influencent aussi son comportement au séchage. Par exemple, une étude sur des bananes, a montré que la variabilité annuelle influence le séchage du fait de la variation de la teneur en eau initiale, le taux de maturité quant à lui n'ayant pas d'effet (Nguyen et Price, 2007).

Bien que la cinétique de séchage des produits biologiques ne présente le plus souvent que la période dite à allure décroissante, les conditions externes : la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air, interviennent dans la vitesse de migration de l'eau à l'intérieur du produit. Ceci est résumé dans l'expression du flux de matière instantané (Φ_m) lors du séchage (Bimbenet, 1978) :

$$\Phi_m = \beta_P \left(a_{W,SU} \cdot P_{SU} - P_A \right)$$

Équation I-1

Avec : β_P : le coefficient externe de transfert de l'eau de la surface du produit vers l'air à travers la couche limite ; l'épaisseur de la couche étant liée à la vitesse de l'air.

$a_{W,SU}$ & P_{SU} : l'activité de l'eau de la surface du produit et la pression de vapeur de l'eau pure à la température de cette surface ; ces deux grandeurs sont fonction de cette température qui est liée à celle de l'air de séchage notamment.

P_A : la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air qui exprime l'humidité relative de l'air de séchage.

La température et l'humidité de l'air ont plus d'influence que sa vitesse (Thémelin *et al.*, 1997 ; Krokida *et al.*, 2000 ; Bimbenet, 2002). L'augmentation de température provoque une diminution de la teneur en eau pour un temps donné ou bien une diminution de la durée de séchage si le paramètre final est une teneur en eau fixée (Figure I-19). L'augmentation de l'humidité relative de l'air agit inversement en diminuant l'intensité des gradients de teneur en eau à l'intérieur du produit.

L'effet de la vitesse d'air est moins important tant que l'on sèche une couche mince de produit (Earle, 1983 ; Uretir *et al.*, 1996 ; Sunderland, 2001). Enfin, l'humidité va également influencer les performances du séchage : plus l'humidité de l'air sera élevée, plus le séchage sera plus long pour atteindre une teneur en eau fixée (Earle, 1983 ; Sunderland, 2001 ; Kaya *et al.*, 2007).

En résumé, pour une teneur en eau finale fixée, la durée de séchage sera donc d'autant plus courte que le produit sera fin, que la température (Figure I-19) et la vitesse de l'air seront élevées et que l'humidité de l'air sera basse. Néanmoins, le choix de la valeur de ces paramètres ne devra pas seulement se faire en fonction de leur efficacité respective sur la vitesse de séchage mais il devra prendre en compte leur impact sur la qualité des produits.

Ainsi que pour la DII, les changements de texture et les modifications à l'échelle cellulaire sont assez bien documentés (Krokida *et al.*, 2000 ; Lewicki et Pawlak, 2003 ; Mayor *et al.*, 2005).

I.2.3.4. Influence d'un traitement préalable par DII

Comme nous l'avons vu précédemment, la DII fournit des produits à humidité intermédiaire ($a_w > 0,7$) et doit donc être complétée par un autre traitement. Utilisée en prétraitement d'un séchage convectif, la DII a un double intérêt : d'une part, l'amélioration de la qualité des produits et d'autre part des économies d'énergie.

La DII inhiberait l'activité des enzymes (Souza *et al.*, 2007) et notamment des phénoloxydases (Dixon et Jen, 1977). La stabilité des vitamines (Karathanos *et al.*, 1995) et des pigments serait ainsi améliorée lors du séchage convectif de finition (Raoult-Wack, 1994 ; Bonazzi *et al.*, 1996 ; Jiokap-Nono *et al.*, 2002). La pré déshydratation par DII préserve mieux la couleur et la saveur des produits séchés que le séchage seul (Karathanos *et al.*, 1995 ; Nsonzi et Ramaswamy, 1998 ; Jiokap-Nono *et al.*, 2002 ; Souza *et al.*, 2007). Par exemple, des pommes séchées par entraînement à la suite d'une DII à une température de la solution osmotique supérieure ou égale à 50 °C présentent une couleur plus stable dans le temps que des pommes imprégnées à basse température ou non imprégnées (Thémelin, 1994). De plus, Nsonzi & Ramaswamy (1998) ont montré que des myrtilles déshydratées par DII puis séchées sont mieux adaptées à la consommation directe que les produits uniquement séchés du fait d'une texture plus souple que celle obtenue lors d'un séchage seul. Jiokap Nono *et al.* (2002) ont confirmé les conclusions précédentes sur la banane et ajoutent que l'arôme du fruit ressort mieux avec ce procédé combiné de DII et de séchage convectif. Enfin, le sucre aurait un effet protecteur, lors du séchage ultérieur, sur la structure cellulaire et limiterait l'effondrement et la déformation du produit et les désordres cellulaires (Raoult-Wack, 1994 ; Bonazzi *et al.*, 1996). Cet effet a été observé avec du saccharose, mais si l'imprégnation est réalisée avec du glucose, la texture du produit est plus dure et friable (Mandala *et al.*, 2005).

La combinaison DII / séchage permet en outre de réaliser une économie d'énergie car elle permet d'enlever une grande partie de l'eau, sans changement de phase, par différence de concentration. L'économie réalisée est plus importante si le sirop de déshydratation est recyclé (Raoult-Wack, 1994 ; Bonazzi *et al.*, 1996). Une faible teneur en eau en fin de DII va dans le même sens en diminuant la durée du séchage complémentaire (Lewicki et Lenart, 1992 ; Karathanos *et al.*, 1995 ; Thémelin *et al.*, 1997 ; Pan *et al.*, 2003 ; Souza *et al.*, 2007). Suivant les conditions opératoires et le matériel utilisé, 75% de l'énergie pourrait être économisée lors d'une combinaison DII / séchage comparé à un séchage convectif. Néanmoins, il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'analyse technico-économique globale, incluant les coûts d'investissement et de fonctionnement liés à l'introduction d'une étape de

DII. Il n'est donc pas véritablement possible de comparer les techniques optimisées permettant d'obtenir un produit final ayant une même teneur en eau finale.

La vitesse de séchage après imprégnation est inférieure à la vitesse de séchage du produit frais (Figure I-20), du fait de la présence de sucres en périphérie du produit qui augmentent donc les résistances internes au transfert d'eau (Lewicki et Lenart, 1992 ; Karathanos *et al.*, 1995 ; Thémelin *et al.*, 1997 ; Pan *et al.*, 2003 ; Mandala *et al.*, 2005 ; Azoubel *et al.*, 2009) et, de la diminution de la teneur en eau (Figure I-20).

Une autre particularité du séchage de pommes après DII est qu'il comporte deux phases (Figure I-20) : une première pendant laquelle la vitesse de séchage diminue plus rapidement en fonction de la teneur en eau et une deuxième, qui représente 80 à 90% du temps de séchage convectif, avec une diminution moins marquée de la vitesse de séchage et dont la pente est a peu près similaire sur tous les produits indépendamment de leur taux d'imprégnation en solutés (SG ; Figure I-20). La première phase correspondrait au séchage de la couche superficielle de sucre et à l'élimination de l'eau libre ou contenue dans les cellules plasmolysées. Puis, cette élimination d'eau superficielle renforce « l'effet barrière » de la couche superficielle imprégnée en sucre et provoque un ralentissement du séchage pendant la deuxième phase (Thémelin *et al.*, 1997 ; Mandala *et al.*, 2005).

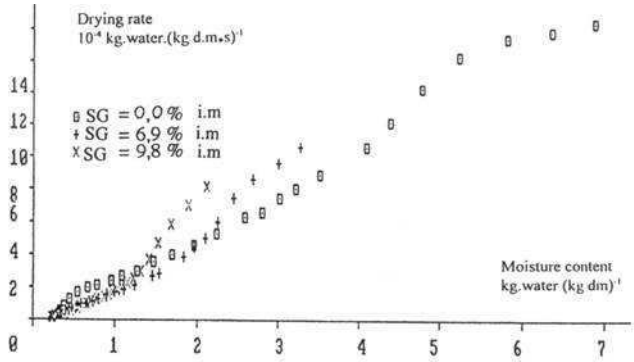


Figure I-20 : Vitesse de séchage lors d'un séchage convectif de rondelles de pommes fraîches et préalablement imprégnées à deux niveaux en saccharose (Thémelin *et al.*, 1997).

SG = Solute gain et i.m. = initial matter.
Séchage à 60 °C et 24% HR sur des rondelles de Granny Smith de 2 cm de diamètre et d'1 cm d'épaisseur.

Moins répandu l'enchaînement séchage convectif / DII est possible et réduirait le taux d'imprégnation en sucre. En effet, une réduction du gain en soluté de 75 à 80% a été enregistrée lors de cette combinaison par rapport à une simple DII, avec la même efficacité de déshydratation et sans augmenter le temps total du traitement. Un séchage convectif final peut également être ajouté pour stabiliser le produit (Moreira et Sereno, 2004).

I.3. IMPACT DES PROCEDES DE TRANSFORMATION SUR LE CONTENU EN ANTIOXYDANTS DES FRUITS

Les études s'intéressant au devenir des antioxydants ont débuté vers les années 1990 et se sont réellement intensifiées depuis les années 2000. En effet, si le procédé de séchage convectif est pris comme exemple, et si l'on en croit Sablani (2006), les premières recherches s'intéressaient à rallonger la durée de vie du produit sans faire attention à la rétention des nutriments et ce n'est que récemment qu'un effort a été fait pour œuvrer vers le développement de produits séchés à haute qualité nutritionnelle.

Un sous-chapitre sera, tout d'abord, consacré à l'influence de deux facteurs post récolte, le stockage et la découpe, et deux sous-chapitres suivront sur l'impact de différents procédés de transformations : les procédés thermiques et les procédés de déshydratation. Une abondante littérature scientifique traite du devenir de l'acide ascorbique et des polyphénols pendant les traitements appliqués aux pommes pour fabriquer du jus ou du cidre et aux autres fruits lors de la fabrication du vin. Ces technologies ne seront pas traitées en tant que telles ; les informations relatives à la dégradation de ces composés en fonction des paramètres physico-chimiques qui peuvent être tirées des études consacrées à ces technologies seront intégrées dans la partie traitant des procédés thermiques.

I.3.1. Facteurs post-récolte

I.3.1.1. Stockage

La conservation à basse température et sous atmosphère contrôlée est une technique de préservation courante. Le stockage, à -12, 4 ou 30 °C, n'a pas d'effet sur la teneur en polyphénols totaux de pêches (Asami *et al.*, 2003). Dosés séparément, les acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes de la pomme (van der Sluis *et al.*, 2001 ; Awad et de Jager, 2003) et de la framboise (Mullen *et al.*, 2002) sont également stables lors d'une conservation à 4 °C. Par contre, Napolitano *et al.* (2004) ont constaté une augmentation de 30% de la concentration en (–)-épicatéchine lors d'un stockage de 4 mois à 2 °C de pommes (Empire, Golden Delicious et Red Delicious). Des évolutions différentes sont également possibles entre la chair et la peau d'une pomme (Granny Smith). En effet, alors qu'aucun changement de concentration en composés phénoliques n'est observé dans la pulpe, une diminution de la concentration en acides hydroxycinnamiques et une augmentation de celle en catéchines monomères et en procyanidines ont été observées dans la peau et seraient due à l'action de l'éthylène (Perez-Ilzarbe *et al.*, 1997).

Dans des conditions similaires, l'acide ascorbique n'est pas aussi bien conservé. Un stockage d'une journée à 18 °C et de trois jours à 4 °C entraîne la perte de 10% de l'acide ascorbique contenu dans les framboises (Mullen *et al.*, 2002) et après six mois de conservation de pommes (Delicious et McIntosh) à 0 °C, plus de 50% de perte en acide ascorbique est enregistrée. Ces pertes sont réduites en stockant les pommes sous atmosphère contenant seulement 3% d'O_2 et augmentées sous atmosphère de CO_2 (Lee et Kader, 2000). Néanmoins, même sous atmosphère modifiée (7% d'O_2 + 10% de CO_2) et à 10 °C, Awad et de Jager (2003) rapportent que 50% de l'acide ascorbique initial est perdu après huit jours.

Ainsi alors que les composés phénoliques sont bien conservés lors d'un stockage à froid, l'acide ascorbique subit d'importantes pertes qui peuvent néanmoins être réduites en utilisant une atmosphère pauvre en oxygène. De plus, même si la conservation des pommes, en vue de nos expériences, est prévue à 4 °C, il sera pertinent de ne pas les conserver trop longtemps et donc de faire les différentes expériences le plus rapidement possible après la récolte.

I.3.1.2. Pelage et découpe

Le pelage et la découpe constituent souvent les premières opérations dans la préparation de fruits transformés.

Dans le fruit intact, les polyphénols sont dans les vacuoles alors que la polyphénoloxydase (PPO) se trouve soit dans les organites cellulaires soit parfois associée aux membranes de la cellule. Ces opérations entraînent la perte de l'intégrité cellulaire et provoquent la mise en contact des substrats et des enzymes (Rocha et Morais, 2001). En présence d'O_2, toutes les conditions sont réunies pour qu'ait lieu une réaction d'oxydation enzymatique. Comme vu précédemment, l'acide caféoylquinique et les catéchines monomères sont les plus touchés, car ce sont les substrats préférentiels de la PPO (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b).

Ces opérations sont également responsables de la biosynthèse des enzymes responsables du brunissement. A titre d'exemple, l'activité de la PPO de pommes coupées en cubes de 1,5 cm augmente de 25% pendant les trois premiers jours, puis reste constante pendant trois mois, lors d'un stockage à 4 °C (Rocha et Morais, 2001). Cette augmentation d'activité de la PPO peut être annihilée par un traitement antioxydant contenant 1% d'acide ascorbique et 3% d'acide citrique (Cocci *et al.*, 2006).

Le pelage va provoquer la perte des polyphénols préférentiellement localisés dans l'épiderme ou dans les couches sous-jacentes. Par exemple, les flavonols sont réduits de 63 à 97% (Price *et al.*, 1999). Plus généralement, le pelage entraîne en moyenne 40% de pertes en polyphénols pour la pêche, 35% dans le cas d'un pelage manuel et 49% dans le cas d'un pelage caustique (à la soude) (Asami *et al.*, 2003).

D'importantes pertes en vitamine C ont également été reportées après découpe de fruits et légumes (Lee et Kader, 2000). Le pelage entraîne également des pertes conséquentes en acide ascorbique, s'élevant à 16% pour le pelage caustique de la tomate (Marfil *et al.*, 2008).

I.3.2. Impact des traitements thermiques

A notre connaissance, aucune synthèse n'existe sur l'effet des procédés thermiques sur les antioxydants et sur leurs mécanismes de dégradation. Cette partie est focalisée sur l'impact des procédés thermiques sur l'acide ascorbique et les polyphénols dans le cas des fruits. Elle traite de la congélation et de divers traitements par la chaleur.

I.3.2.1. Sur la rétention de l'acide ascorbique

La congélation est une des méthodes les plus employées pour préserver la qualité des fruits et des légumes sur une longue période, permettant notamment de conserver, la teneur en vitamine C. Par exemple, la congélation à -20 °C affecte très peu la teneur en acide ascorbique de framboises (de Ancos *et al.*, 2000 ; Mullen *et al.*, 2002 ; Gonzalez *et al.*, 2003). Toutefois, la rétention diminue au cours du stockage à -20 °C, avec des pertes de 30 à 50% selon la variété, au bout d'un an (de Ancos *et al.*, 2000). Cette diminution semble principalement due à l'oxydation, très lente mais non stoppée à ces températures (Rickmann *et al.*, 2007).

Dans le cas de la tomate, le traitement thermique réalisé lors de la fabrication d'un jus et lors d'une cuisson, ne permet la rétention que d'un tiers de la vitamine C (Gahler *et al.*, 2003). De plus, lors d'un chauffage à 88 °C, la perte en acide ascorbique est très rapide, de 10% dès 2 min à 30% après 30 min, cette perte étant due principalement à l'oxydation de l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique, qui est lui-même hydrolysé en acide 2,3-dicétogulonique, et ce d'autant plus que la température est élevée (Dewanto *et al.*, 2002).

L'incidence de la température sur la teneur en acide ascorbique a été étudiée, en chauffant des cubes de pommes de 1,5 cm d'arête de 25 °C à 95 °C, par paliers de 10 °C, en restant 2 min à chaque palier. La teneur en acide ascorbique est stable (92,5%) jusqu'à 55 °C, température à partir de laquelle elle chute pour atteindre 57 % à 95°C (Zuo *et al.*, 2004). Une autre étude comparant la cuisson par ébullition du brocoli et un traitement par micro-ondes à 600W durant 5 min ne montre aucune différence, suggérant que le mode d'apport de la chaleur a peu d'importance ; la rétention n'est que de 30% de l'acide ascorbique initial, le restant ayant migré dans l'eau de cuisson (Zhang et Hamauzu, 2004). La même observation a été faite par Sablani (2006), qui constate que le blanchiment d'épinards à l'eau chaude entraîne plus de perte (par migration) que le blanchiment à la vapeur.

L'impact du procédé de friture a été étudié sur la banane plantain. L'acide ascorbique a été suivi lors de différents traitements menant à une même teneur finale en eau (0,8 ± 0,02 $kg.kg^{-1}$ de produit) et en graisses (0,15 ± 0,06 $kg.kg^{-1}$ de produit). Il est mieux préservé pour des traitements courts à haute température que lorsque la température est plus faible et la durée plus longue. Une rétention de 72% est enregistrée pour les couples température/temps suivants : 140 °C / 13 min, 160 °C / 7 min et 180 °C / 4 min et diminue à 55% pour la température la plus basse : 120 °C / 24 min (Rojas-Gonzalez *et al.*, 2006).

En plus de la température, le taux de dégradation de l'acide ascorbique dépend du pH, de la présence d'oxygène dissous, de métaux et des rayonnements UV (Dhuique-Mayer *et al.*, 2007). La dégradation de l'acide ascorbique lors de la fabrication de jus de fruits suit une cinétique du premier ordre (Vieira *et al.*, 2000 ; Polydera *et al.*, 2005 ; Dhuique-Mayer *et al.*, 2007) et une modélisation est disponible pour la dégradation de l'acide ascorbique et de l'acide déhydroascorbique ($60 \leq T$ (°C) ≤ 90 et $0 \leq t$ (min) ≤ 240) dans un nectar de cupuaçu (Vieira *et al.*, 2000). La dégradation de l'acide ascorbique également suit une cinétique du premier ordre lors du chauffage conventionnel et ohmique. Dans le cas de fraises, la présence d'un champ électrique pulsé ($\leq$ 20 $V.cm^{-1}$) n'affecte pas cette dégradation pour des températures comprises entre 60 et 97 °C (Castro *et al.*, 2004), confirmant que le mode d'apport de la chaleur a peu d'importance.

La perte en vitamine C dépend donc de deux phénomènes combinés : l'oxydation de l'acide ascorbique qui augmente fortement avec la température, d'où l'importance du choix du couple temps / température et l'incidence négligeable de la technologie de chauffage, et de l'entraînement vers l'eau par lessivage de la surface et diffusion interne.

Une revue dédiée aux pertes en vitamines des légumes (Leskova *et al.*, 2006) indique les mêmes tendances que celles observées ici sur les fruits.

I.3.2.2. Sur la rétention des polyphénols

Il est assez difficile de tirer une tendance générale des résultats qui ont été obtenus sur la conservation des polyphénols dans différents fruits congelés. La rétention en polyphénols totaux est très élevée lors de la congélation à -20 °C de framboises (Mullen *et al.*, 2002) 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 (de Ancos *et al.*, 2000 ; Asami *et al.*, 2003). 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, 2004). 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).

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). Cette augmentation étant 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, 2004). La rétention des polyphénols n'apparaît pas simplement corrélée à la température, ni au barême 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 conserves de pêches, 10 min de stérilisation de pêche à 105 °C, 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'au 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 de poires. 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 poires. Lors de la fabrication du jus de pommes, 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 (Price *et al.*, 1999 ; van der Sluis *et al.*, 2002 ; Alonso-Salces *et al.*, 2004), 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 procyanidines 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.*, 2004b). 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 solublité. 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 min 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 O_2, 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 min (da Silva et Moreira, 2008).

I.3.2.3. Sur l'activité enzymatique

L'inactivation de la PPO ne commence que quand la température dépasse 40 °C (Nicolas *et al.*, 1994). Confirmant ce résultat, del Valle et Leon (1998) n'ont observé aucun effet sur la PPO lors d'un blanchiment de 30 min à 40 °C. Dans sa revue, Nicolas *et al.* (1994) indiquent que, sur un extrait de PPO purifié de pomme, cette enzyme a un temps de demi-vie de 12 min à 60 °C et est complètement détruite à 80 °C (Walker, 1964).

Le temps pour inactiver les différentes enzymes : polyphénoloxydase (PPO), peroxydase (POD), est très court. Par exemple, lors de traitement thermique de jus de pomme, 50% de l'activité de la PPO est détruite au bout de 100 s à 60 °C. A 70 °C, une rétention du même ordre est obtenue, pour la PPO et la POD, lors d'une pasteurisation conventionnelle sur un temps plus court de 26 s (Krapfenbauer *et al.*, 2006 ; Riener *et al.*, 2008). L'application de champs électriques pulsés diminue fortement l'activité de ces deux enzymes et ce d'autant plus que l'intensité ou le temps d'application augmente. L'application d'un champ électrique pulsé à 40 kV/cm à 50°C durant 100 µsec diminue l'activité résiduelle à 32 et 29%, respectivement pour la PPO et la POD (Riener *et al.*, 2008).

I.3.3. Impact des procédés de déshydratation

La Figure I-21 donne un premier aperçu des variables, tels que le temps d'exposition, la température ou encore la forme du produit, qui risquent d'influencer la rétention des composés antioxydants.

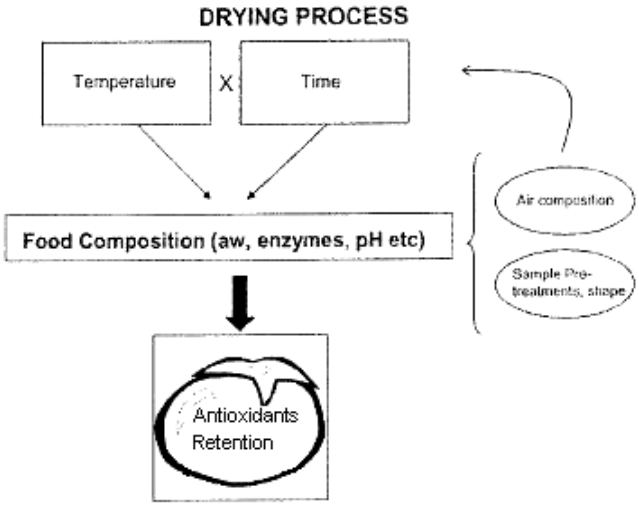


Figure I-21 : Principaux paramètres influençant la rétention des composés antioxydants dans un fruit, d'après (Santos et Silva, 2008).

En général, les enzymes sont inactivées dès 60 °C et leur activité chute dès que l'activité en eau du produit est proche de 0,2 (van den Berg, 1986). Durant le séchage, le principal facteur affectant la stabilité des micronutriments est l'oxydation, qui sera influencée par la présence d'oxygène, la température (Figure I-21) et, dans une moindre mesure, la lumière, l'activité en eau et le pH (Sablani, 2006 ; George et Cenkowski, 2009). Cette oxydation est, d'après George et Cenkowski (2009) à son maximum pour une activité en eau entre 0,5 et 0,8, mais peut être réduite par la présence d'autres antioxydants, comme par exemple, la vitamine C (DeMan, 1999).

Lors du procédé de DII, une perte par migration avec l'eau est aussi à prévoir selon la solubilité du composé (Sablani, 2006).

I.3.3.1. Sur la rétention en acide ascorbique

Si la richesse initiale en acide ascorbique du fruit influe logiquement sur la teneur après traitement, il ne semble pas que ce paramètre ait une influence sur sa perte ; Jiokap Nono *et al.* (2001a) ont comparé la DII (60 °C, 50 °B) de bananes, de mangues et de papayes et ont constaté que la perte en acide ascorbique n'est pas liée à la teneur initiale des fruits. Après avoir quantifié l'impact de différents procédés de séchage sur l'acide ascorbique, nous nous intéresserons à l'influence des paramètres opératoires propres à deux procédés de séchage : le séchage convectif et la déshydratation-imprégnation par immersion (DII).

Le Tableau I-4 présente les travaux ayant donné suffisamment de résultats pour permettre de dresser un état de l'impact de différents procédés de déshydratation sur la perte en acide ascorbique.

Tableau I-4 : Impact de différents procédés de déshydratation sur la concentration en acide ascorbique de divers fruits.

Produit (variété)	Procédé	X finale ($g.g^{-1}MS$)	AA_{MS}^{0} ($mg.100g^{-1}MS$)	AA_{MS} finale ($mg.100g^{-1}MS$)	Références
Fraises (Kent)	Lyophilisation[1]	0,05	340,2	333,7	(Wojdylo *et al.*, 2009)
	Micro-ondes sous vide 240W[1]			298,5	
	Micro-ondes sous vide 360W[1]			276,6	
	Micro-ondes sous vide 480W[1]			264,7	
	Séchage sous vide[1]			138,0	
	Séchage convectif[1]			94,7	
Pommes (Idared)	Prétraitement[2]	0,02	81,7	77,7	(Konopacka et Markowski, 2004)
	Séchage[2b]		77,7	67,9	
Tomates (Shiren)	Prétraitement[3] + séchage 40 °C	1,55	433,5	386,1	(Muratore *et al.*, 2008)
	Prétraitement[3] + séchage 80 °C			178,5	
	Séchage[3b] 40 °C	1,38		311,5	
	Séchage[3b] 80 °C			112,7	
Tomates (Cannery row)	DII[4] 4,7h	9,4	371	277	(Perez Carvajal, 1992)
	DII[4] 8h	7,6		234	
	DII[4] 11,3h	5,3		188	
Poivrons rouges			**($mg.100g^{-1}MSini$)**		(Ade-Omowaye *et al.*, 2003)
	DII[5] 25 °C	0,1	1500	287,5	
	DII[5] 35 °C			268,8	
	DII[5] 35 °C + CEP[5b] 0,5 $kV.cm^{-1}$			106,3	
	DII[5] 35 °C + CEP[5b] 2,5 $kV.cm^{-1}$			181,3	
	DII[5b] 45 °C			181,3	
	DII[5b] 55 °C			56,3	

[1] : Lyophilisation à 65 Pa, température du condenseur = -60 °C et température des plateaux = 30 °C ; Micro-ondes sous vide : Puissance de 240, 360 & 480 W pour une même pression comprise entre 4 et 6 kPa ; Séchage sous vide : Séchage à 50 °C et 100 Pa ; Séchage convectif : Séchage à 70 °C et 1 ms^{-1}.

[2] : Prétraitement dans une solution à 25 °B contenant 20% de saccharose, 5% de jus de pommes concentré, 0,25% d'acide citrique et 0,25% SO_2 pendant 2 min à 20 °C ; rapport solution / pommes=2/1. [2b] : Séchage à 2 h ; 88 °C ; 4,0 $m.s^{-1}$.

[3] : Prétraitement dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (10 $g.L^{-1}$), d'acide citrique (10 $g.L^{-1}$) et de chlorure de calcium (24 $g.L^{-1}$) pendant 20 h. [3b] : Séchage à l'air chaud jusqu'à 25% de la teneur en eau initiale.

[4] : DII : Déshydratation-Imprégnation par Immersion, à 40 °C ; 60 °B.

[5] : DII dans une solution aqueuse de saccharose (21,86 $g.100g^{-1}$) et chlorure de sodium (2,02 $g.100g^{-1}$) + séchage à 70 °C jusqu'à poids constant. [5b] : CEP : Champs Electriques Pulsés.

D'après le Tableau I-4, sur un même produit, la fraise, et pour une même teneur en eau finale, plus de 98% de l'acide ascorbique sont conservés lors d'une lyophilisation, contre en moyenne 80% lors de l'application de micro-ondes sous vide, 40% lors d'un séchage sous vide et seulement 28% lors d'un séchage convectif (Wojdylo *et al.*, 2009). Un pourcentage similaire, environ 26%, a été constaté par Muratore *et al.*, (2008) lors d'un séchage de tomates à 80 °C. Lors du séchage convectif, l'oxygène est disponible pour oxyder l'acide ascorbique, ce qui peut être limité en effectuant le séchage sous vide. L'apport de chaleur accélèrant les dommages oxydatifs, le séchage micro-ondes peut être une solution qui permet également de réduire le temps de procédé par rapport au séchage sous vide ou convectif. De plus, le séchage micro-ondes étant effectué sous vide, le produit est à l'abri de l'oxygène, permettant ainsi d'obtenir un produit de très haute qualité (Wojdylo *et al.*, 2009). Grâce à l'absence d'eau liquide et aux basses températures opératoires, ainsi qu'à la pression réduite en oxygène, la lyophilisation reste la meilleure méthode pour conserver les qualités nutritionnelles des aliments (Santos et Silva, 2008). L'oxygène est également absent lors d'un séchage en vapeur d'eau surchauffé et à basse pression. Ainsi, malgré une température élevée (75 °C) et un temps de procédé plus long que celui d'un séchage sous vide ou convectif, des groseilles et des bananes séchées ont ainsi été obtenues avec des teneurs en acide ascorbique plus importantes par ce procédé que par séchage classique (Methakhup *et al.*, 2005 ; Kongsoontornkijkul *et al.*, 2006 et Thomkapanich *et al.*, 2007), respectivement, repris par Sablani (2006) ; Santos et Silva, (2008) et George et Cenkowski (2009).

Le Tableau I-4 présente les concentrations en acide ascorbique après une DII. Dans la majorité des cas, des pertes sont enregistrées. Entre 25 et 50% de pertes sont enregistrées lors de la DII de tomates, la perte augmentant avec le temps de traitement (Perez Carvajal, 1992). Ces pertes sont beaucoup plus importantes lors de la DII de poivrons (Ade-Omowaye *et al.*, 2003) et peuvent atteindre jusqu'à 95% en augmentant la température (Tableau I-4). La principale différence pouvant expliquer cet écart est que la teneur finale en eau atteinte est plus élevée pour la première étude. Il est toutefois difficile de faire une comparaison plus détaillée car la teneur en eau fait référence à la matière sèche finale, qui comprend le sucre d'imprégnation, dans un cas et à la matière sèche initiale du produit, dans l'autre cas. Par ailleurs, en plus de l'oxydation, les pertes en acide ascorbique par entraînement par le flux d'eau sortant dépendent de la structure du produit.

L'influence des paramètres du procédé, tels que le temps, la température, la nature et la concentration de la solution osmotique, l'humidité relative et la vitesse de l'air de séchage a été largement étudiée pour les procédés de déshydratation.

Une augmentation de la température diminue de manière significative la teneur en acide ascorbique que ce soit lors de la DII (Tableau I-4 ; Figure I-22) (Heng *et al.*, 1990 ; Vial *et al.*, 1991 ; Jiokap-Nono *et al.*, 2001a ; Jiokap-Nono *et al.*, 2001b), lors du séchage convectif (Tableau I-4 ; Tableau I-5) (Zanoni *et al.*, 1999 ; da Silva *et al.*, 2005 ; Erenturk *et al.*, 2005 ; Goula et Adamopoulos, 2006 ; Mrkic *et al.*, 2006 ; Marfil *et al.*, 2008 ; Muratore *et al.*, 2008 ; Azoubel *et al.*, 2009 ; George et Cenkowski, 2009) ou lors du séchage infra-rouge (Timoumi *et al.*, 2007). Par exemple, le Tableau I-4 montre que lors d'un séchage convectif de tomate à 40 °C, plus de 70% de l'acide ascorbique est retenu et seulement 26% à 80 °C, pour une même teneur en eau finale (Muratore *et al.*, 2008). Sur une autre gamme de température, Zanoni *et al.* (1999) ont montré que pour des teneurs en eau finales proches (0,89 $g.g^{-1}$MS), la perte était totale à 100 °C alors qu'elle était de 60% à 80 °C. La même observation est réalisée lors du séchage du brocoli (Mrkic *et al.*, 2006) : une augmentation de 50 à 75 °C est peu influente, mais elle devient déterminante de 75 à 100 °C (Tableau I-5). La dégradation de l'acide ascorbique lors d'un séchage convectif peut être généralement représentée par une cinétique d'ordre 1 et la relation entre la constante de vitesse et la température est décrite par la relation d'Arrhenius (Erenturk *et al.*, 2005 ; Goula et Adamopoulos, 2006 ; Timoumi *et al.*, 2007).

Durant la DII, la perte par migration s'ajoute à la dégradation suite à l'oxydation. Ade-Omowaye *et al.* (2003) ont montré que pour des poivrons, une perte de l'ordre de 80% est mesurée dès les faibles températures (25 °C) et monte à 95% à 55 °C (Tableau I-4). D'importantes pertes sont également constatées lors de DII de fruits tropicaux. Sur le kiwi, Vial *et al.* (1991) ont montré que si 70% de l'AA sont retenus à des températures inférieures à 40 °C, il n'en reste plus que 15% à 50 °C (durée : 3,5 h ; solution de saccharose 62 °B ; rapport produit / solution : 1/10). Sur la papaye (Figure I-22) après 2 h de DII dans une solution à 45 °B, 50% de l'acide ascorbique initial sont conservés à 50 °C contre seulement 10% à 70 °C. En résumé, Heng *et al.* (1990) déconseillent de travailler au-delà de 60 °C. Tous ces résultats parfois contradictoires, dépendent du matériel végétal étudié et semblent difficilement généralisables.

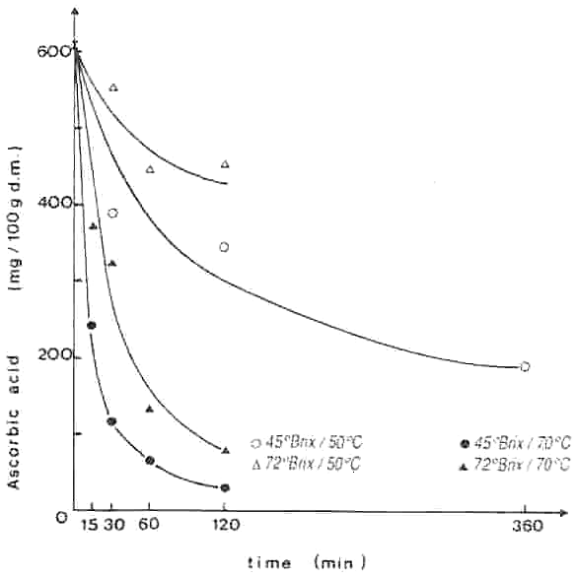


Figure I-22 : Evolution du contenu en acide ascorbique de papayes déshydratées à différentes températures et dans des solutions de saccharose à différentes concentrations (rapport produit / solution : 1/10) (Heng *et al.*, 1990).

Au niveau des paramètres de procédé propres à la DII, la nature de l'agent osmotique a peu d'influence sur la perte en acide ascorbique (Vial *et al.*, 1991). Par contre, une concentration élevée de la solution en saccharose augmente la rétention de l'acide ascorbique, comme le montre la Figure I-22 ; l'imprégnation superficielle en saccharose aurait un « effet barrière » à la migration de l'acide ascorbique du fruit plus marqué avec une solution à 72 °B.

Dans le cas du poivron, l'influence de champs électriques pulsés qui perméabilisent les membranes cellulaires réduit la rétention de l'acide ascorbique par rapport à une DII classique (Tableau I-4). Néanmoins, plus l'intensité du champ électrique est élevée, meilleure est la rétention. Ade-Omowaye *et al.* (2003) expliquent cela par une augmentation du gain en solutés qui forment là encore une couche barrière.

Tableau I-5 : Evolution des polyphénols totaux et de l'acide ascorbique, du brocoli, en fonction de la température et de la vitesse de l'air de séchage (Mrkic *et al.*, 2006).

			Acide ascorbique ($mg.g\ MS^{-1}$)	Polyphénols totaux ($mg\ GAE.g\ MS^{-1}$)
Etat frais			1,20 ± 0,26	10,3 ± 0,2
Après blanchiment (3 min à 100 °C)			0,67 ± 0,07	5,6 ± 1,0
Séchage convectif (X finale = 0,08 $g.g^{-1}$MS)				
Temp. (°C)	**Vitesse ($m.s^{-1}$)**	**Durée (min)**		
50	1,20	90	0,36 ± 0,03	8,3 ± 0,3
50	1,75	75	0,39 ± 0,02	7,7 ± 0,6
50	2,25	70	0,43 ± 0,01	9,0 ± 0,0
60	1,75	61	0,38 ± 0,07	5,3 ± 0,0
75	1,75	51	0,30 ± 0,06	4,6 ± 0,2
100	1,75	25	-	-

GAE : Equivalent acide gallique.

En séchage convectif, en plus de la température, la vitesse de l'air (Tableau I-5) et l'humidité relative de l'air jouent de façon indirecte : une durée de séchage réduite est favorable à la rétention d'acide ascorbique. Une vitesse de l'air de séchage élevée diminue donc les risques d'altération du produit (Mrkic *et al.*, 2006). L'augmentation de la perte de l'acide ascorbique causée par une augmentation de l'humidité relative de l'air n'est significative qu'à partir de 60 °C (Zanoni *et al.*, 1999).

La teneur en eau initiale a aussi une grande importance sur la perte en acide ascorbique. Goula et Adamapoulos (2006) qui ont séché des tomates ayant des teneurs en eau différentes constatent que la dégradation est maximale quand $65\% \leq X \leq 70\%$ et diminue quand $X \leq 65\%$.

L'épaisseur du produit affecte également la durée du séchage et détermine ainsi le contenu en acide ascorbique des produits séchés (Santos et Silva, 2008). Au-delà d'un simple effet sur la vitesse de séchage, la découpe détruit la compartimentation cellulaire et met en contact la PPO et les composés phénoliques (Erenturk *et al.*, 2005). L'acide ascorbique étant impliqué dans la régénération des polyphénols oxydés, sa consommation sera donc augmentée (Rouet-Mayer *et al.*, 1993 ; Nicolas *et al.*, 1994 ; Robards *et al.*, 1999 ; Erenturk *et al.*, 2005 ; Marquès *et al.*, 2006). Utiliser un autre gaz que l'air ou diminuer la proportion de l'O_2 augmente la rétention de l'acide ascorbique, le gaz ayant le meilleur effet étant le CO_2, suivi du N_2 (Hawlader *et al.*, 2006 cité par Santos et Silva, 2008).

Enfin, l'impact de prétraitements avant le séchage ou de procédés combinés a également été étudié. Un prétraitement à base de $K_2S_2O_2$ (Piga *et al.*, 2007 cité par Santos et Silva, 2008) ou d'acide citrique, de NaCl et de $CaCl_2$ (Muratore *et al.*, 2008) permet d'obtenir une meilleure rétention de l'acide ascorbique au séchage, supérieur d'environ 15% dans le second cas. Lors de la fabrication de chips de pommes, une perte de 5% a été mesurée lors du prétraitement par DII de pommes (cf conditions Tableau I-4) et le séchage de finition n'a entraîné que 10% de pertes supplémentaires contre 30% sans prétraitement (Konopacka et Markowski, 2004). (Riva *et al.*, 2005) et Marfil *et al.* (2008) ont montré la même chose sur l'abricot et la tomate, respectivement. Riva *et al.* (2005) expliquent cela par l'effet protecteur du sucre, le plus efficace étant le sorbitol. Au contraire, (Azoubel *et al.*, 2009) considèrent cet enchaînement inefficace à cause de la fuite importante d'acide ascorbique dans la solution osmotique et les dégradations oxydatives causées par le séchage de finition.

I.3.3.2. Sur la rétention en polyphénols

Moins d'études concernent la rétention des composés phénoliques lors des procédés de déshydratation. De plus, les fruits ayant des compositions phénoliques différentes, il est difficile de suivre des composés spécifiques. Certains composés polymérisés, comme les procyanidines sont aussi plus difficiles à quantifier et très peu d'études les quantifient totalement.

Deux études ont dosé simultanément l'acide ascorbique et les polyphénols : Mrkic *et al.* (2006) sur le brocoli (Tableau I-5) et Wojdylo *et al.*, (2009) sur la fraise (Tableau I-4 et Tableau I-6). Les polyphénols sont globalement mieux préservés que l'acide ascorbique. Pour une même teneur en eau finale, le séchage convectif de fraises à 70 °C conserve mieux les polyphénols, à hauteur de 70%, contre seulement 28% pour l'acide ascorbique (Wojdylo *et al.*, 2009). Une même observation est faite lors du séchage à 75 °C de brocolis où plus de 80% des polyphénols sont conservés contre 45% pour l'acide ascorbique (Mrkic *et al.*, 2006). Néanmoins, des disparités apparaissent suivant le procédé de déshydratation appliqué et les composés phénoliques considérés (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Rétention des composés phénoliques de fraises après différents traitements[1].

Pourcentage de teneur après chaque procédé (% par rapport au produit frais)										
Variétés	Alba[2]				Kent[3]					
Procédés	**DII -19 °C**	**DII 5 °C**	**DII 30 °C**	**DII + vide**	**Lyoph**	**µondes + vide 240W**	**µ ondes + vide 360W**	**µ ondes + vide 480W**	**Séch + vide**	**Sech conv**
Acide *p*-coumarique	127	215	79	79	103	76	77	88	73	75
(+)-catéchine	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	101	84	102	104	52	46
Procyanidines	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	95	95	90	91	82	67
3-O-glucoside de quercétine	29	77	47	57	118	105	114	184	82	86
3-O-glucoside de kaempferol	58	93	57	61	114	95	98	100	86	107
Polyphénols totaux	99	125	75	68	95	90	87	87	70	64

n. d. : non déterminé.

1 : Pourcentage de perte ((teneur à t final - teneur à t = 0) / teneur à à t = 0) calculé à partir des résultats de Blanda *et al.* (2009) et Wojdylo *et al.* (2009).

2 : Blanda et al. (2009). Tous les produits ont la même perte en poids (perte en eau – gain en soluté) entre 8 et 10% et sont stockés 1 mois à -18 °C. DII -19 °C: DII dans une solution à 69 °B de saccharose à -19 °C pendant 24 h (Rapport produit/solution = 1/5) ; DII 30 °C : DII dans une solution à 50 °B de saccharose à 30 °C pendant 4 h (Rapport produit / solution = 1/5) ; DII 5 °C : même conditions que DII 30 °C mais à 5 °C pendant 24 h ; DII + Vide : Mise sous pression de 100 mbar pendant 5 min puis même conditions que DII 30 °C. Teneurs exprimées en mg.100 g^{-1}.

3 : Wojdylo et al. (2009). Tous les produits sont séchés jusqu'à une teneur en eau base sèche de 0,05 kg eau.kg MS^{-1}. Lyoph : Lyophilisation à 65 Pa, température du condenseur = -60 °C et température des plateaux = 30 °C ; Séch + Vide : Séchage à 50 °C et 100 Pa ; µ ondes + vide : Puissance de 240, 360 & 480 W pour une même pression comprise entre 4 et 6 kPa ; Sech conv : Séchage à 70 °C et 1 $m.s^{-1}$. Teneurs exprimées en mg.100 g^{-1} MS.

D'après le Tableau I-6, la lyophilisation est le procédé qui conserve le mieux les composés phénoliques, avec 95% de rétention. Ensuite, avec environ 90% de rétention, vient le séchage par micro-ondes sous vide. Pour ce procédé, seules les procyanidines diminuent en réponse à une puissance croissante. En effet, elles se dépolymérisent et se convertissent en unités monomériques, expliquant la hausse de la (+)-catéchine. L'acide *p*-coumarique et, dans une plus grande mesure, les anthocyanes (3-O-glucoside de quercétine et 3-O-glucoside de kaempferol) enregistrent une forte augmentation expliquée par leur libération facilitée hors de la matrice cellulaire (Wojdylo *et al.*, 2009). Le séchage convectif est le procédé le plus défavorable, induisant 35% de pertes en polyphénols totaux. La (+)-catéchine est le composé le plus perdu, ce qui est cohérent étant donné que ce composé est un des substrats préférentiels de la PPO (Wojdylo *et al.*, 2009).

D'après Mrkic *et al.* (2006), l'augmentation de la teneur en polyphénols après blanchiment et séchage à 50°C s'explique par la rupture des liaisons entre les polyphénols et les constituants cellulaires, permettant de doser ces polyphénols. Cette explication est dépendante de la méthode de dosage car même liés aux polysaccharides pariétaux, il est possible de doser tous les polyphénols (Renard *et al.*, 2001). Toutefois, dès 60 °C, la dégradation thermique s'intensifie et provoque une diminution de la teneur en polyphénols (Mrkic *et al.*, 2006). Cette tendance n'est pas confirmée sur tous les composés phénoliques. En effet, lors d'un séchage d'abricots, la rétention de l'acide caféoylquinique est meilleure à 75 °C (74%) qu'à 55 °C (66%) du fait que ce composé est très sensible à l'oxydation par la PPO. Madrau *et al.* (2009) expliquent que l'activité de la PPO reste élevée pendant de longues périodes à 55 – 60 °C tandis qu'une courte période à 75 – 80 °C inactive l'enzyme. La même explication est apportée pour la (+)-catéchine qui, est également un bon substrat de la PPO mais pas pour la (–)-épicatéchine qui a pourtant la même sensibilité que la (+)-catéchine vis-à-vis de la PPO et dont la perte augmente avec la température, tout comme les flavonols (Madrau *et al.*, 2009). De plus, d'après le Tableau I-5 et comme pour l'acide ascorbique, une augmentation de la vitesse de l'air, pour une même température, va permettre d'obtenir une meilleure rétention des polyphénols (Mrkic *et al.*, 2006).

Les travaux réalisés sur de la poire permettent de confirmer une perte importante des polyphénols due à l'oxydation enzymatique lors d'un séchage solaire traditionnel. Après 5 j de séchage au soleil, la perte moyenne en polyphénols totaux atteint 65%, les acides hydroxycinnamiques, puis les catéchines monomères étant les composés les plus perdus. En effet, ils sont directement impliqués dans le brunissement enzymatique (Ferreira *et al.*, 2002). Lors de la DII, il est à prévoir une perte due à la fois à l'oxydation et à l'entraînement par le

flux d'eau sortant, avec des différences selon la structure chimique des polyphénols. Aucune étude n'existe, à notre connaissance, sur l'évolution des procyanidines, composés polymérisés. Toutefois, le Tableau I-6 suggère des spécificités de comportements en fonction du composé et des conditions de DII. Si celle-ci est réalisée à -19 °C, la teneur en polyphénols après DII est identique à celle du produit frais. Elle est nettement supérieure à 5 °C, ce qui est principalement dû à une augmentation de 215% de la teneur en acide *p*-coumarique. Cette hausse s'expliquerait d'après les auteurs, d'une part, par une néo-formation de composés phénoliques monomères par hydrolyse de substances polymérisées, et d'autre part, par l'induction du métabolisme de la synthèse des composés phénoliques par le choc osmotique et le froid (Blanda *et al.*, 2008 ; Blanda *et al.*, 2009). Lorsque la température augmente à 30 °C, seulement 75% des polyphénols totaux sont retenus et la perte serait due à une fuite des différents composés dans la solution.

Lorsque la DII est effectuée sous vide, les pertes atteignent environ 30%, malgré l'absence d'oxygène, valeur proche du pourcentage de perte observé lors d'une DII à 30 °C (Tableau I-6) ; cela est en faveur d'une perte par entraînement par le flux d'eau sortant vers la solution osmotique (Blanda *et al.*, 2009). Dans des conditions de DII sous vide proches (30 min ; 100 mbar ; 25 °C, rapport fruit / solution : 1/11), les pertes en polyphénols totaux mesurées pour deux variétés de pommes, Stark Delicious et Granny Smith, s'élèvent à 20 et 25% (Blanda *et al.*, 2008) et touchent principalement les flavan-3-ols (25 à 30% de pertes) et plus légèrement les acides hydroxycinnamiques (10 à 15%) (Blanda *et al.*, 2008).

L'influence de la composition de différentes solutions osmotiques à 65 °B a été testée sur la rétention des anthocyanes de cerises aigres. Pour une même teneur en eau finale (0,3 $g.g^{-1}$MS), une solution classique à base de saccharose permet une meilleure rétention que le jus de pomme concentré désacidifié ou non (Konopacka *et al.*, 2008). Les anthocyanes ont également été suivies lors d'un enchainement DII / séchage. La plus grande partie des pertes se produit pendant la DII et diminue quand le sirop est réutilisé. De plus, le séchage de finition a très peu d'effet, qu'il soit convectif ou par lyophilisation (Grabowski *et al.*, 2002 ; Grabowski *et al.*, 2007).

I.3.3.3. Sur l'activité enzymatique

Sur de la pomme (Granny Smith), la DII semble réduire l'activité de la PPO. Le rétrécissement du parenchyme et la pénétration du sucre entraînent un déplacement de l'air des méats vers l'extérieur des cellules. La concentration en oxygène devient limitée autour de l'enzyme causant la réduction de l'activité de la PPO, donc du brunissement enzymatique. Ainsi, lors d'une DII dans une solution de saccharose à 65 °B et à 25 °C (rapport

pomme / solution : 1/50), l'activité de la PPO de pommes est réduite à 56% de l'activité initiale au bout de 2 h et à seulement 12% au bout de 8 h (Quiles *et al.*, 2005).

A plus haute température, l'activité de la PPO de pommes Amasya et Golden Delicious a été suivie lors d'un séchage convectif. Pour une température de l'air de séchage fixée à 60 °C, l'activité de la PPO est réduite entre 10 et 15% de l'activité de la PPO mesurée dans la pomme fraîche au bout d'une heure et devient nulle au-delà de 2 h de séchage. De plus, aucun effet significatif de l'augmentation de la température à 70 et 80 °C n'a été constaté. Enfin, la variété semble être un paramètre important ; dans cette étude, la variété Amasya est plus susceptible au brunissement enzymatique que Golden Delicious, à cause probablement d'activités PPO différentes (Akyildiz et Ocal, 2006). Lors d'un séchage infrarouge de tranches de pommes, l'inactivation thermique de la PPO et de la POD (peroxydase) est une fonction exponentielle en fonction du temps (Zhu et Pan, 2009). L'inactivation est d'autant plus rapide que l'intensité du rayonnement est forte et que les tranches sont fines. De plus, il apparaît que la POD a une plus grande stabilité thermique que la PPO. Alors que la PPO est détruite lorsque la température au centre du produit atteint entre 60 et 80 °C, la POD est inactivé entre 70 et 90 °C, confirmant les résultats discutés dans la partie sur les traitements thermiques.

I.4. CONCLUSION DE LA SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

Cette synthèse bibliographique a permis de montrer l'importance de la pomme, autant sur le plan économique que nutritionnel. Etant donnée la fréquence de sa consommation, la pomme est reconnue comme étant la première source d'antioxydants dans le régime alimentaires des habitants des pays occidentaux. Les deux principaux composés participant à l'activité antioxydante, à savoir l'acide ascorbique et les polyphénols ont été présentés. L'acide ascorbique est la forme majoritaire biologiquement active de la vitamine C. Mais il est très sensible à l'oxygène et à la chaleur. Son premier produit de dégradation aérobie, l'acide déhydroascorbique, conserve son pouvoir antioxydant, mais pas les autres produits de dégradation. Fruit relativement pauvre en acide ascorbique, la pomme est néanmoins caractérisée par sa richesse en polyphénols, principalement en procyanidines et en acides hydroxycinnamiques. Les polyphénols appartiennent à une famille issue du métabolisme secondaire des plantes et sont caractérisés par la présence d'un cycle aromatique portant une à plusieurs substitutions par des groupes hydroxyles. Dans cette étude, nous nous intéressons aux procédés de déshydration permettant d'obtenir des produits prêts à consommer à base de pommes, et plus particulièrement à l'impact de ces traitements sur le devenir des antioxydants qu'elles contiennent.

Cette synthèse bibliographique a également permis de faire un point sur l'état de l'art en ce qui concerne l'effet de certains facteurs post-récolte et de différents procédés thermiques et de déshydratation sur la rétention de l'acide ascorbique et des polyphénols des fruits. Elle montre ainsi que le stockage affecte la rétention de l'acide ascorbique, mais moins celle des polyphénols. Elle souligne le fait que l'oxydation enzymatique débute dès la découpe, à partir du moment où les polyphénols présents dans la vacuole sont mis en contact avec les enzymes (PPO) du cytoplasme. Les composés phénoliques résistent mieux aux divers procédés de transformation que l'acide ascorbique. Néanmoins, ils sont également sensibles à une élevation de température. Les pertes peuvent être attribuées soit à des phénomènes d'oxydation, soit à de la migration quand les fruits sont en contact avec diverses solutions (DII, cuisson, appertisation) ou pressés. Néanmoins, cette perte est plus ou moins importante selon les composés ; les composés de haute masse moléculaire ne diffusant que très difficilement et certains, comme les procyanidines, ayant des propriétés de liaison aux polysaccharides des parois cellulaires, subiront moins de pertes. En ce qui concerne les pertes

par oxydation enzymatique, certains composés phénoliques tels que les acides hydroxycinnamiques ou les catéchines monomères seront plus dégradés.

Toutefois, très peu d'auteurs se sont intéressés à l'impact d'opérations de transformation en suivant ces deux composés, l'acide ascorbique et les polyphénols, et les relations qu'il peut y avoir entre leurs dégradations respectives.

L'objectif principal de ce travail est de suivre le devenir de l'acide ascorbique et des polyphénols au cours de deux procédés de déshydratation. Le premier, la déshydratation-imprégnation par immersion (DII) donne lieu à des transferts de matière entre la pomme et la solution, l'imprégnation en sucre devant être limitée pour obtenir un produit intéressant sur le plan nutritionnel, tout en permettant un taux de déshydratation suffisant. Durant ce procédé, des pertes par entraînement par le flux d'eau sortant sont à prévoir ainsi que des pertes par oxydation, les pommes étant préalablement pelées et découpées. Deux températures seront étudiées pour vérifier l'incidence de la température sur les réactions d'oxydation et éventuellement sur la migration des composés. Le deuxième procédé étudié est le séchage convectif, qui peut être envisagé seul ou à titre de finition après une DII, et qui aura alors pour objectif de stabiliser le produit. Les deux procédés seront étudiés séparément, puis une combinaison ayant comme objectif une rétention maximale des composés antioxydants de la pomme sera analysée. Les méthodes analytiques développées dans le cadre de cette étude pour doser l'acide ascorbique et les composés phénoliques dans des produits très riches en sucre seront également présentées.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1.CHOIX EXPERIMENTAUX

II.1.1.Choix et conditionnement de la matière première

L'analyse bibliographique ayant révélé des différences variétales sur la composition et la concentration en composés phénoliques, six variétés de pommes ont été choisies, dans le but de disposer d'échantillons ayant divers profils polyphénoliques :

- trois pommes à cidre, intéressantes pour leur richesse en polyphénols : Avrolles (variété aigre), Guillevic (variété acidulée) et Marie Ménard (variété amère). Marie Ménard a un profil polyphénolique relativement standard pour une pomme à cidre, tandis que ceux d'Avrolles et de Guillevic sont plus atypiques. Tous les fruits ont été récoltés dans le verger expérimental de l'Institut Français des Productions Cidricoles (IFPC, Sées, France).
- trois pommes de table : Royal Gala (que nous appellerons plus simplement Gala), pour sa consommation courante (2e variété française), Reinette grise du Canada (nommée par la suite seulement Reinette), pour sa richesse en polyphénols pour une pomme de table, et Belchard®, nom commercial pour « Belles Charentaises », dont la diffusion est encore relativement limitée. Cette dernière variété, mise au point par l'INRA d'Angers, a été créée par hybridation entre Golden Delicious et Reinette Clochard et permet d'allier les performances agronomiques de la première et les qualités gustatives et de conservation de la seconde.

Un approvisionnement unique annuel sur trois années (2006, 2007 & 2008) nous a permis de réaliser des lots les plus homogènes possibles. L'approvisionnement des pommes de tables s'est fait par l'intermédiaire du Centre Technique et Interprofessionnel des Fruits et Légumes (CTIFL, Lanxade, France). Les pommes ont été conservées jusqu'à 6 mois en chambre froide à 4 °C avant les expériences.

II.1.2.Organisation des essais

La Figure II-1 présente l'organisation générale de l'ensemble des essais, indépendamment des différents traitements appliqués aux échantillons.

Un suivi des concentrations en composés d'intérêt (sucres, acide ascorbique et polyphénols) a été réalisé au cours de chacune des expériences. Chaque expérience, consistant en une étape d'application d'un procédé (déshydratation-imprégnation par immersion et/ou séchage convectif) et une étape d'analyses chimiques, a été réalisée sur deux journées consécutives. A différents temps de traitement, des échantillons ont été prélevés et les analyses ont été effectuées (Figure II-1). Les échantillons destinés à l'analyse des antioxydants ont été protégés de l'oxydation dès le prélèvement, grâce à l'acide métaphosphorique (AMP) ou au fluorure de sodium (NaF), respectivement pour l'acide ascorbique et les polyphénols.

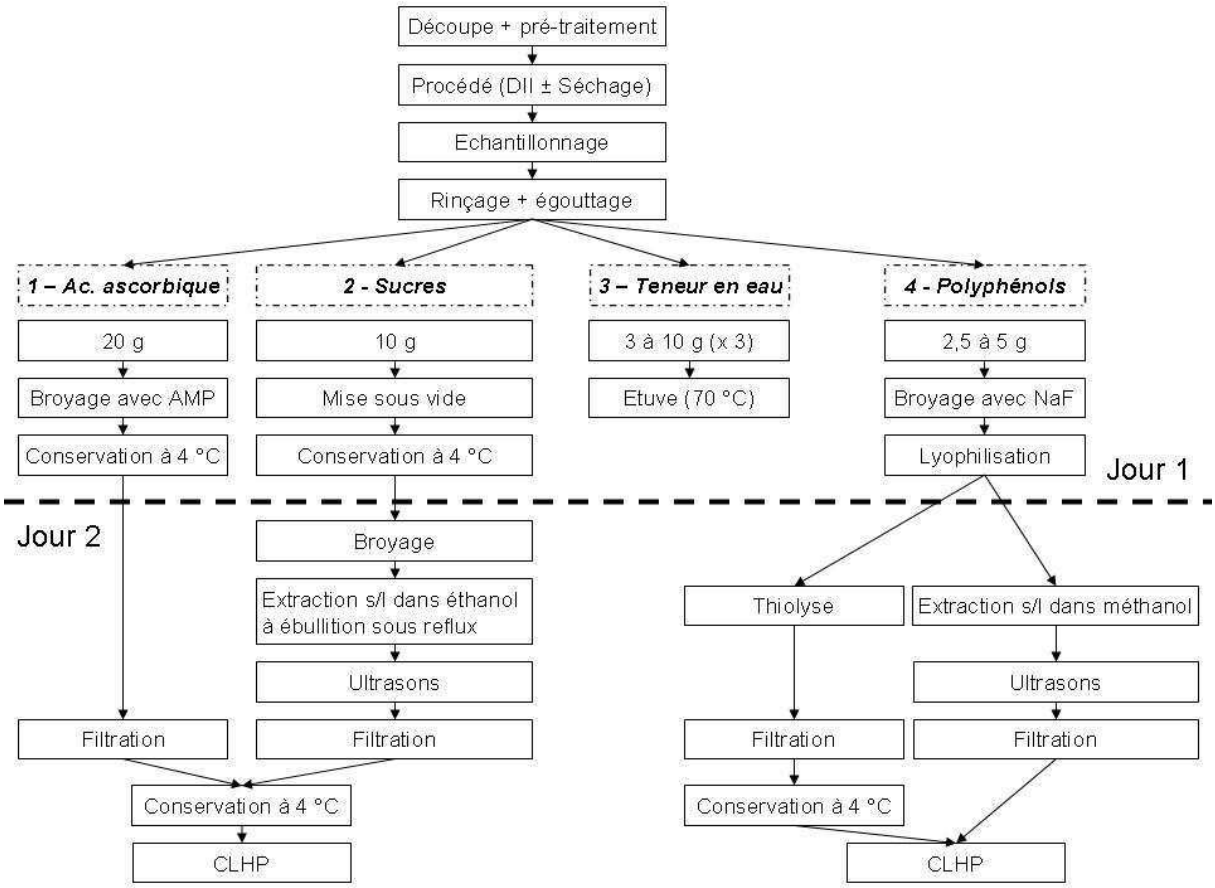


Figure II-1: Organisation des essais et des analyses.

DII : déshydratation imprégnation par immersion ; AMP : acide métaphosphorique ; NaF : fluorure de sodium ; s/l : solide/liquide ; CLHP : chromatographie liquide haute performance.

Les différentes expériences réalisées sont résumées dans le Tableau II-1. Lors des expériences en DII, l'influence de différents paramètres a été testée : année de récolte, variété de pommes, température de la solution osmotique. En séchage, les paramètres étudiés ont été l'année de récolte, la variété, la température et l'humidité relative de l'air de séchage. Enfin, lors d'une condition d'enchaînement DII / séchage convectif, déterminée comme optimale en fonction des expériences sur procédés unitaires, les effets relatifs à l'année de récolte et à la variété ont été étudiés.

Tableau II-1 : Récapitulatif des essais et des différentes analyses effectuées.

Année de récolte	Variété	Température (°C)	DII (60 °B SA)	Séchage (HR≈9%, 2 m.s^{-1})	0,5 h DII / Séchage
2006	Avrolles	45	MS, SU, AA * 4		
	Guillevic	45	MS, SU, AA * 2		
	Belchard	30	MS, SU, AA * 2		
		45	MS, SU, AA * 2		
		60	MS, SU, AA * 2		
	Gala	45	MS, SU, AA * 2		
	Reinette	45	MS, SU, AA * 2		
2007	Avrolles	45	MS, PP * 1	MS, AA, PP * 1	MS, SU[3], AA, PP * 1[4]
	Guillevic	45	MS, SU, AA, PP * 2	MS, AA, PP * 1	MS, SU[3], AA, PP * 1
		60	MS, SU, AA, PP * 2		
	Marie Ménard	45	MS, SU, AA, PP * 3	MS, AA, PP * 1	MS, SU[3], AA, PP * 1
		60	MS, SU, AA, PP * 2		
	Belchard	45		MS, AA ini & fin * 2[1]	
		60		MS, AA ini & fin * 2[2]	
	Gala	45	MS, SU, AA, PP * 2	MS, AA, PP * 1	MS, SU[3], AA, PP * 1
		60	MS, SU, AA, PP * 2		
	Reinette	45	MS, PP * 1		MS, SU[3], AA, PP * 1
2008	Marie Ménard	45		MS, AA, PP * 3	MS, S, AA, PP * 3

Expériences réalisées sur des cubes (1 cm x 1cm x 1cm) de pommes.

SA : Saccharose ; MS : Matière Sèche ; SU : Sucres ; AA : Acide Ascorbique ; PP : Polyphénols.

[1] : 1 expérience à HR ≈ 9% et 1 expérience avec HR ≈ 40%, dosage de l'acide ascorbique au début et en fin de séchage convectif.

[2] : 1 expérience à HR ≈ 9% et 1 expérience avec HR ≈ 25%, dosage de l'acide ascorbique au début et en fin de séchage convectif.

[3] : Dosage des sucres à l'état initial (t = 0) et après l'étape de DII (t = 0,5 h).

[4] : 1 expérience avec une DII de 0,5 h et 1 expérience avec une DII de 1,5 h.

II.2.REALISATION DES EXPERIENCES

II.2.1.Produits chimiques et standards

L'acide citrique, anhydre (99.5% de pureté), le chlorure de calcium, l'acide L-ascorbique, le fluorure de sodium, l'acide métaphosphorique et le chlorure de sodium, le phosphate trisodique et le phosphate de potassium, nécessaires à la réalisation du tampon phosphate, proviennent de VWR International (Fontenay-sous-Bois, France). Le benzylmercaptan, le Triton X-100 et la polyvinylpolypyrrolidone ont été obtenus chez Merck (Darmstadt, Allemagne).

L'eau distillée est obtenue avec le système de purification Milli-Q Elix 3 (Millipore Corporation, Bedford, MA).

L'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique sont de qualité HPLC (Merck).

Tous les standards commerciaux sont de qualité analytique. Le glucose, le fructose et le saccharose (99% de pureté) proviennent de Panreac (Barcelone, Espagne). L'acide L-ascorbique, la (+)-catéchine, la (−)-épicatéchine, l'acide 5'-caféoylquinique et la phloridzine sont fournis par Sigma-Aldrich, Inc (Bellefonte, PA).

L'acide *p*-coumaroylquinique est purifié (Salih *et al.*, 2000) et disponible à l'URC-BFL (INRA, Le Rheu, France).

La (−)-epicatéchine-4R-benzylthioether et la procyanidine B2 ont été fournies par Jean-Marc Souquet (UMR SPO, INRA, Montpellier, France). Les procyanidines B1 et B5 ont été préparées par hémisynthèse (Poupard, 2008) et étaient disponibles à l'URC-BFL (INRA, Le Rheu, France).

II.2.2.Préparation des échantillons

Selon le calibre, de 10 à 30 pommes sont découpées en cubes de 1 cm^3 (1 cm x 1 cm x 1 cm) à l'aide d'un appareil d'aide culinaire (Figure II-2), afin d'en obtenir environ 500g.

Figure II-2 : Photographie de l'appareil d'aide culinaire.

Seuls sont sélectionnés les cubes entiers dépourvus d'épiderme et d'endocarpe et sains (élimination des blessures), correspondant à 30 à 45% du volume de la pomme selon les variétés (Annexe A).

Comme souligné lors de l'analyse bibliographique, la découpe provoque en surface une décompartimentation cellulaire mettant en contact les polyphénols et la polyphénoloxydase (PPO). En présence d'oxygène, toutes les conditions sont alors réunies pour induire l'oxydation des composés phénoliques et le brunissement des cubes de pomme. Cette étape durant jusqu'à 3 h, une solution de prétraitement, contenant 6% d'acide citrique, 3% de chlorure de calcium et 1% d'acide ascorbique (m/v), est préparée avec de l'eau distillée et est pulvérisée sur les cubes aussitôt après découpe pour limiter le brunissement enzymatique, s'assurer que l'état initial des différents cubes de pommes est homogène et préserver la fermeté initiale du fruit (Hall, 1988 ; Robles-Sanchez *et al.*, 2009).

Avant toute expérience, les cubes de pommes sont rincés à l'eau du robinet (2 $L.min^{-1}$, 30 s) puis égouttés pour éliminer la solution de prétraitement.

II.2.3.Déshydratation-Imprégnation par Immersion

II.2.3.1.Préparation de la solution concentrée

Le soluté utilisé dans la plupart des essais est du saccharose (cristallisé blanc, CEEW02 Saint Louis). La concentration de la solution de DII a été fixée à 60 °B, soit 60 g de saccharose pour 100 g de solution. Des essais ont également été réalisés avec comme solution osmotique, du

jus de pommes (5 °B) et un mélange (50%, m/m ; 37,5 °B) de jus de pomme et de solution de saccharose à 60°B (Tableau II-1).

La solution sucrée est préparée en mélangeant à chaud (50 °C) et sous agitation, masse pour masse, le saccharose avec de l'eau déminéralisée, préalablement portée à ébullition, jusqu'à dissolution complète.

Après obtention d'un mélange homogène, la solution est passée aux ultrasons (sonicateur 5200 Branson, Rungis, France) pendant 15 min pour en éliminer l'air.

La concentration de la solution est mesurée, pour vérification, après refroidissement, à l'aide d'un réfractomètre (3T, ATAGO, Bellevue, WA), et est suivie tout au long de la cinétique de DII par chromatographie liquide haute performance (CLHP), après dilution au 1/500ème (m/v).

II.2.3.2.Dispositif expérimental de mise en contact des phases

La mise en contact des phases liquide / solide (solution concentrée / cubes de pommes) est réalisée dans des récipients en polyéthylène (650 mL de capacité, Ø base = 75 mm, H = 160 mm ; pots Sécuribox ; Fisher Scientific SAS, Illkirch, France) opaques, fermés hermétiquement et maintenus en température par immersion dans un bain-marie thermostaté et agité (22 L de capacité, Julabo SW 22, Colmar, France) (Figure II-3).

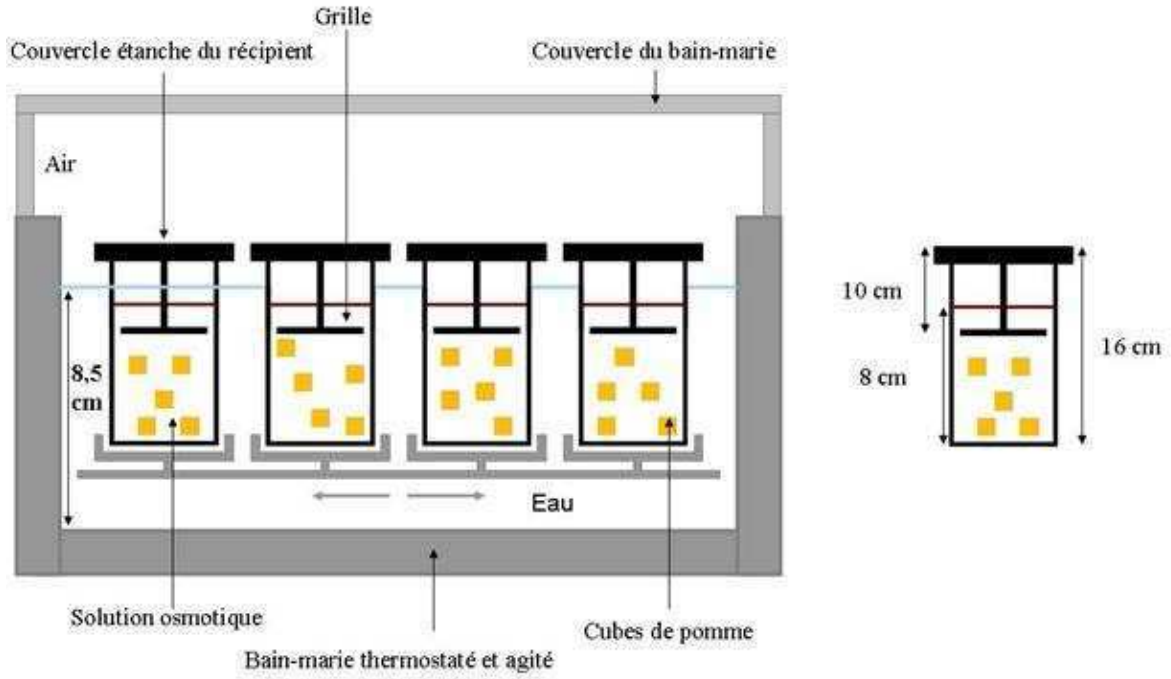


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental de Déshydratation-Imprégnation par Immersion.

Chaque récipient contient environ 22 g (± 0.5 g) (balance BP 610, ± 0,01 g, Sartorius, Palaiseau, France) de cubes de pommes, maintenus immergés par une grille plastique fixée à dix centimètres sous le couvercle (Figure II-3). La solution concentrée est utilisée en excès,

avec un rapport massique de solution par rapport aux échantillons de 20, afin de pouvoir négliger les variations de la concentration de la solution (Saurel *et al.*, 1994) ; ce point a été vérifié par réfractométrie en début d'expérience et par analyse chromatographique à chaque prélèvement, comme décrit en II.2.3.1.

Les récipients contenant produit et solution sont placés par séries de onze, au maximum, dans le bain-marie. Fixés à l'aide de pinces sur un plateau oscillant, ils subissent un mouvement linéaire horizontal et alternatif (140 rpm), le volume de solution concentrée étant totalement immergé (Figure II-3). Cette agitation, pendant toute la durée du traitement, permet de renouveler en permanence la solution concentrée au voisinage du produit et de garantir une concentration moyenne uniforme de la solution au sein des récipients (Thémelin, 1994).

Un thermostat, commandant une résistance électrique immergée sous le plateau oscillant, permet de contrôler et de réguler la température du bain de 25 à 99,9 °C, avec une précision de 0,1 °C. L'uniformité des températures a été vérifiée à l'aide de thermocouples type K plongés à différents endroits dans l'eau du bain-marie et dans les pots contenant la solution osmotique, avec ou sans cubes de pommes (Annexe B).

II.2.3.3. Conduite des essais de DII

La solution osmotique est versée dans les récipients et portée à la température souhaitée (30, 45 ou 60 °C). Au temps t = 0 de l'expérience, les cubes de pommes, prétraités et rincés, sont plongés dans les récipients contenant la solution à la température de l'expérience. A des temps déterminés (0,25 ; 0,5 ; 1,5 ; 3 et 5 h), de 2 à 5 pots sont retirés du bain-marie. Les cubes de pommes sont alors séparés de la solution par égouttage dans une passoire (10 s), puis rincés à l'eau du robinet (2 $L.min^{-1}$, 10 s) pour éliminer l'excès de solution, de nouveau égouttés (10 s), puis déposés délicatement sur du papier absorbant et roulés sur ce papier (10 s).

Comme indiqué sur la Figure II-1, à t = 0 et lors de chaque prélèvement, 20 g (balance AE 200, ± 0,0001g, Mettler-Toledo SAS, Viroflay, France) sont réservés au dosage de l'acide ascorbique, 10 g (balance BP 610, Sartorius) à ceux des sucres, fructose, glucose et saccharose, 15 g (3 x 5 g) (balance AE 200, Mettler-Toledo SAS) à la mesure de la teneur en eau (sauf à t = 0 où 3 x 10 g sont utilisés), et 5 g (balance BP 610, Sartorius) aux dosages des polyphénols.

II.2.4.Séchage

Les essais de séchage sont réalisés sur un pilote expérimental de séchage par entraînement.

II.2.4.1.Dispositif expérimental de séchage par entraînement à l'air chaud

La boucle de séchage permet de traiter différents types de produits dans des conditions contrôlées de température (20 à 160 °C), d'humidité relative (humidité ambiante jusqu'à 300 g vapeur d'eau.kg air sec^{-1}) et de vitesse (0,5 à 3 m.s^{-1}) de l'air, et de suivre en continu l'évolution de la masse des produits au cours du séchage.

Les trois propriétés de l'air sont régulées. La vitesse de l'air est régulée par un variateur de fréquence qui fixe la vitesse de rotation d'un ventilateur. L'air est chauffé par des batteries de résistances électriques (15 kW), et humidifié, si nécessaire, avec de la vapeur d'eau légèrement surchauffée produite par une chaudière électrique.

L'air passe ensuite dans l'enceinte de séchage (Figure II-4) et traverse perpendiculairement, de haut en bas, la couche de produit qui repose sur une grille (diamètre = 25 cm). Tous les séchages ont été effectués sur une monocouche de cubes de pommes afin de maîtriser la variation des propriétés de l'air au contact du produit.

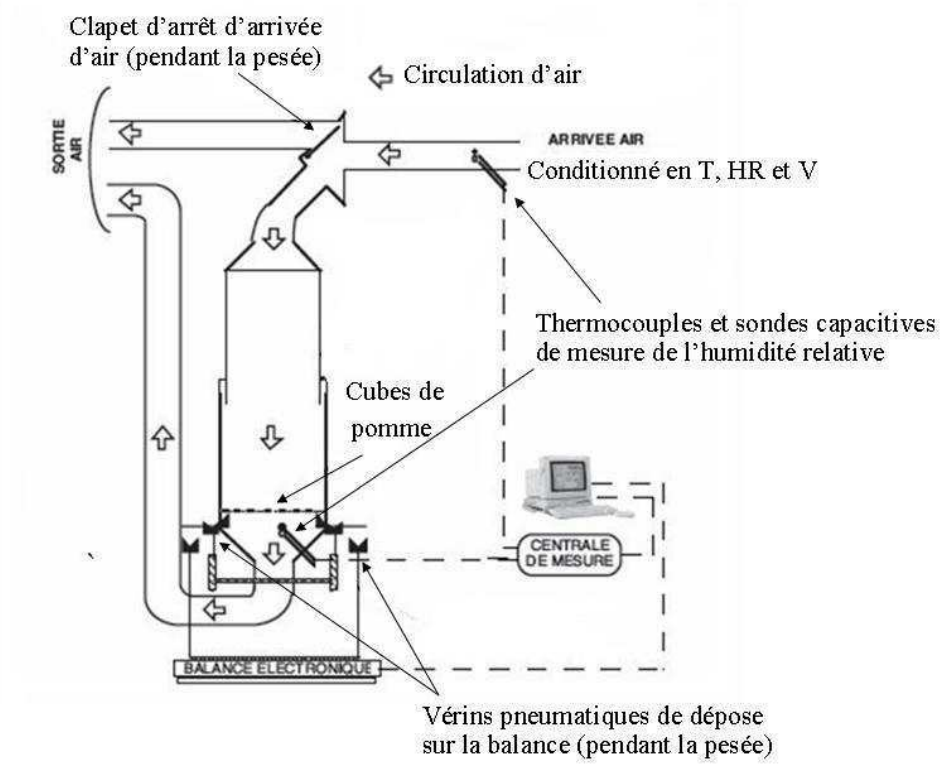


Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental de séchage par entraînement à l'air chaud (Courtois *et al.*, 2001).

T : température de l'air (°C) ; HR : humidité relative de l'air (%) ; V : vitesse de l'air (m.s^{-1}).

Lors des pesées, l'air est dévié vers l'extérieur (suppression de la poussée sur le produit) et un système de pistons fait reposer l'ensemble grille + produit sur le plateau de la balance (Figure II-4). La déviation dure environ 6 à 8 secondes. Le temps cumulé de déviation est négligeable par rapport au temps total de l'expérience.

II.2.4.2.Conduite des essais de séchage

Tous les essais de séchage ont été menés en conditions constantes de température, d'humidité relative et de vitesse de l'air. La plupart des expériences de séchage ont été réalisées à 45 °C, à humidité de l'air ambiant (≈ 9% en HR) et à une vitesse de 2 $m.s^{-1}$ (Tableau II-1).

Une heure avant le début de l'essai, le pilote est préchauffé suivant les conditions souhaitées pour l'essai. Une fois le régime stationnaire atteint, le tamis est taré, chargé de cubes de pommes et réintroduit dans le séchoir. Toutes les deux minutes, la masse de l'échantillon, ainsi que la vitesse, la température et l'humidité relative de l'air avant et après le produit (Figure II-4) sont enregistrées. Des prélèvements sont effectués à des temps déterminés : 0.5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 h. A chaque prélèvement, environ 5 g de produits sont retirés et séparés en deux aliquotes, l'une servant au dosage de l'acide ascorbique et l'autre à celui des polyphénols (Figure II-1). La teneur en eau est également mesurée sur 30 g (3 x 10 g) en début de séchage sur pommes fraîches, 15 g (3 x 5 g) de produit en début de séchage suivant une DII et sur 9 g (3 x 3 g) en fin de séchage.

La teneur en eau de l'échantillon est calculée à chaque instant à partir de la teneur en eau initiale mesurée à l'étuve et de la variation de masse enregistrée. La vitesse de séchage est déterminée en dérivant en chaque point un polynôme du second degré ajusté sur 5 points autour de ce point.

II.2.4.3.Estimation de la diffusivité apparente de l'eau

Un transfert de matière par diffusion dans un solide sous l'effet d'un gradient de concentration suit la seconde loi de Fick ; si nous admettons que la diffusivité (D) est constante, cette loi peut s'écrire :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D\nabla^2 X$$

Équation II-1

Dans le cas du séchage convectif d'un solide, divers phénomènes déterminent la migration de l'eau dans le produit et une déformation de ce dernier est souvent observée. Néanmoins, il est courant d'utiliser les solutions de l'Équation II–1 pour des systèmes géométriques élémentaires (plaque, cylindre, sphère) dans le but de comparer des conditions de séchage en s'appuyant sur l'estimation d'une diffusivité apparente (Crank, 1975 ; Sacilik et Elicin, 2006 ;

Kaya *et al.*, 2007 ; Nguyen et Price, 2007). Dans ce cas, il est possible de relier simplement la cinétique de variation de la teneur en eau moyenne en fonction du temps à la diffusivité apparente de l'eau. Par exemple, pour une plaque semi infinie et des temps suffisamment longs, la variation de la teneur en eau moyenne s'exprime suivant l'Équation II–2 (Crank, 1975):

$$\frac{\overline{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\pi^2 \frac{D_{app} t}{4H^2} \right)$$

Équation II-2

Avec : $\overline{X}$: teneur en eau moyenne à l'instant t ($g.g^{-1}$ MS) ; X_e : teneur en eau à l'équilibre ($g.g^{-1}$ MS) ; X_0 : teneur en eau moyenne initiale ($g.g^{-1}$ MS) ; D_{app} : diffusivité de l'eau apparente ($m^2.s^{-1}$) ; t : temps (s) et H : la moitié de l'épaisseur (m).

De plus, la valeur du profil de teneur en eau, peut être explicitée par l'Équation II–3, en prenant comme couramment pratiqué 6 termes pour que la convergence soit correcte pour des temps courts (Bimbenet *et al.*, 2002):

$$\frac{\Delta X}{\Delta X_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n-1)} \cos\left[\frac{(2n-1)}{2} \pi \frac{H}{\Delta H} \right] \exp\left(\left[\frac{(2n-1)}{2} \right]^2 \pi^2 Fo \right) \text{ avec } Fo = \frac{Dt}{\Delta H^2}$$

Équation II-3

Dans le cas du cube, il n'existe pas de solution simple pour calculer directement la teneur en eau moyenne. Mais il est possible de la calculer au temps t, à partir du calcul de n valeurs dans le cube, en acceptant les hypothèses suivantes :

- la diffusivité de l'eau est constante,
- le cube ne subit pas de déformation,
- il n'y a pas d'autres phénomènes impliqués dans la migration d'eau,
- la température est constante,
- dès t = 0 : la teneur en eau est homogène et la teneur en eau de surface est considérée comme teneur en eau infinie.

Ce dernier peut ainsi être vu comme une combinaison de trois plaques semi infinies et la teneur en eau réduit en un point est le produit des teneurs en eau réduites relatives à chacune des plaques, comme décrit par l'Équation II–4 :

$$\left(\frac{X_{x,y,z,t} - X_e}{X_0 - X_e} \right) = \left(\frac{X_{x,t} - X_e}{X_0 - X_e} \right) \cdot \left(\frac{X_{y,t} - X_e}{X_0 - X_e} \right) \cdot \left(\frac{X_{z,t} - X_e}{X_0 - X_e} \right)$$

Équation II-4

Il est alors possible de calculer $X_{x,y,z}$ en de nombreux points (ici mille) et de faire la moyenne pour connaître la variation de la teneur en eau moyenne en fonction du temps.

Compte tenu des trois plans de symétrie, il suffit de considérer un huitième du cube (1 cm^3) pour faire ce calcul. La diffusivité apparente de l'eau peut alors être estimée en minimisant la somme des écarts entre les valeurs de teneurs en eau moyennes mesurées expérimentalement et les valeurs estimées par ce calcul.

Les valeurs de teneurs en eau à l'équilibre ont été déterminées à partir de l'isotherme de sorption de pommes Granny Smith à 40 et 60 °C publiée par Roman *et al.* (1982). A 9% d'humidité relative, la teneur en eau à l'équilibre à 60 °C est proche de celle mesurée à 45 °C et égale à 0,025 $g.g^{-1}$ MS. Elle est égale à 0,063 $g.g^{-1}$ MS pour un séchage réalisé à 45 °C et 40 % d'humidité relative et à 0,038 $g.g^{-1}$ MS pour un séchage réalisé à 60 °C et 25% d'humidité relative. Aucune différence sur la valeur de la teneur en eau à l'équilibre n'est observée pour des pommes imprégnées en saccharose, pour des gains en solutés compris entre 0 et 1,2 $g.g^{-1}$MS ini (Thémelin, 1994). Néanmoins, les valeurs de teneurs en eau à l'équilibre déterminées à partir des isothermes à 40 et 60 °C publiées par Thémelin (1994) n'ont pas été retenues car elles étaient supérieures à certaines de nos teneurs en eau finales.

II.3. METHODES D'ANALYSES

II.3.1.Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau est mesurée par dessiccation dans une étuve ventilée (UFe 500, Memmert GmbH, Schwabach, Allemagne) à 70 °C pendant 24 h (Saurel *et al.*, 1994 ; Ade-Omowaye *et al.*, 2003). Les échantillons disposés dans leur boîte à tare sont pesés (Mettler-Toledo SAS AE 160, ± 0,0001 g) avant mise à l'étuve et après étuvage et refroidissement en dessiccateur jusqu'à la température ambiante. La différence de pesée ramenée à la prise d'essai permet de déterminer la teneur en eau de l'échantillon.

La teneur en eau est exprimée en base sèche (X), en $g.g^{-1}$ MS ; l'Équation II-5 permet de la convertir en base humide (X' ; $g.g^{-1}$ MF) :

$$X = \frac{X'}{1 - X'} \text{ et } X' = \frac{X}{1 + X}$$

Équation II-5

La répétabilité de la méthode a été évaluée sur une série de 14 échantillons issus d'un mélange de 10 pommes fraîches (Annexe C.1). Le coefficient de variation sur la mesure de la teneur en eau est de 4,9%. Ces résultats montrent également qu'une durée de 24 h est suffisante pour la détermination de la teneur en eau. En effet, les teneurs en eau mesurées après 24 h ou 48 h après dessiccation dans une étuve ventilée à 70 °C sont significativement semblables.

II.3.2.Dosages des sucres et de l'acide ascorbique par chromatographie liquide haute performance (CLHP)

II.3.2.1.Extraction des sucres

La méthode d'extraction du fructose, du glucose et du saccharose a été adaptée de celle développée par Chardonnet *et al.* (2003). Les échantillons correspondant à l'analyse des sucres peuvent être conservés à 4 °C, pendant 4 jours maximum, avant extraction et dosage, dans un sachet opaque mis sous vide (Gastrovac A-300/42, Multivac, Wolfertschwenden, Allemagne) (Détails en III.1).

Après broyage à sec des échantillons (Stomacher Lab-Blender 80, Laboratoire Humeau, La Chapelle-sur-Erdre, France), les sucres sont extraits par de l'éthanol. Ce solvant permet de solubiliser les glucides de faible masse molaire (≤ 2 $kg.mol^{-1}$), imprègne bien les échantillons, entraîne peu de protéines ou d'autres impuretés et inactive les enzymes susceptibles de dégrader les glucides pendant l'extraction (Besle et Pitot, 1976, repris par Bohuon (1995)).

La prise d'essai (environ 10 g de purée, pesée avec précision ; Mettler-Toledo SAS AE 160, ± 0,0001 g) est mélangée à 100 mL d'éthanol à 80% (v/v) et portée à ébullition sous reflux pendant 30 min. Après refroidissement, le mélange est mis dans une cuve à ultrasons pendant 10 min (modèle 5200, Branson Ultrasonic Corp., Rungis, France), puis ajusté à 500 mL avec de l'eau distillée (Figure II-1). Le mélange obtenu est passé sur filtre-papier cellulosique (1,6 µm, GF/A, Whatman, Versailles, France), puis filtré à 0,45 µm (Mini-UniPrep, Whatman). Le filtrat est conservé à 4 °C avant analyse CLHP.

II.3.2.2.Méthodes de dosage de l'acide ascorbique envisageables

La méthode de référence de dosage de l'acide ascorbique dans les aliments est décrite dans la norme AOAC (AOAC 985.33, 13th Ed., 1980). Elle comprend une extraction avec une solution d'acide oxalique à 2% (m/v) et une titration avec le 2,6-dichlorophénol indophénol qui est réduit en présence d'acide ascorbique, passant d'une couleur bleue à incolore (Sablani, 2006). Cette méthode n'est pas applicable à toutes les matrices. Par exemple, dans le cas des fruits, le dosage peut être faussé du fait de la présence en quantité de tannins et de minéraux tels que le cuivre, le fer, le manganèse ou le cobalt qui peuvent êtres oxydés par le réactif (Hernandez *et al.*, 2006). Une autre méthode de dosage AOAC (AOAC 967.22 & 984.26, 14th Ed., 1984) est basée sur la micro-fluorométrie. Elle peut être utilisée, en fixant les longueurs d'onde du spectrophotomètre à 350 et 430 nm respectivement pour l'excitation et l'émission (Sablani, 2006). Toutefois, afin d'éviter les problèmes d'interférence entre ces différentes longueurs d'ondes, Hernandez *et al.* (2006) conseillent trois techniques séparatives : l'électrophorèse capillaire, la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide. Cette dernière a été choisie pour des raisons pratiques. En ce qui concerne l'extraction, l'acide métaphosphorique a été préféré aux acides oxalique et citrique car il permet à la fois une extraction efficace et une protection vis-à-vis de l'oxydation (Hernandez *et al.*, 2006). Il est à noter que depuis la mise au point de la méthode retenue pour notre étude en fin d'année 2006, décrite en II.3.2.3 pour l'extraction et en II.3.2.4 pour le dosage, d'autres méthodes ont été développées. En 2007, une étude réalisée sur la pomme et la tomate a permis de mettre au point une méthode de quantification enzymatique de l'acide ascorbique par micro-plaques (Vermeir *et al.*, 2007). Enfin, une synthèse des différentes méthodes analytiques de quantification des vitamines hydro-solubles a été publiée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) (Blake, 2007) ; cette revue propose en particulier une méthode de détermination de la vitamine C par CLHP.

II.3.2.3. Extraction de l'acide ascorbique

La méthode d'extraction utilisée dans cette étude a été adaptée à partir de celle proposée par Cocci *et al.* (2006) pour l'extraction de l'acide ascorbique.

Environ 20 g d'échantillon, pesés avec précision, sont broyés dans 25 mL d'une solution d'acide méta-phosphorique à 4% (AMP) (Figure II-1), préparée extemporanément par dilution d'une solution mère à 40% (m/v), à l'aide d'un broyeur Stomacher® Lab-Blender 80, pendant 4 min (2 x 2 min, pause de 15 s), jusqu'à l'obtention d'une « purée » homogène. Le broyage à l'AMP et la conservation à 4 °C permettent de reporter de 2 jours maximum la suite de l'extraction et le dosage CLHP. L'extrait est ensuite ajusté à 75 mL et passé sur filtre-papier cellulosique (1,6 µm, GF/A, Whatman), puis filtré à 0,45 µm (Mini-UniPrep, Whatman). Le filtrat est conservé à 4 °C pendant 2 jours maximum avant analyse CLHP.

II.3.2.4. Conditions d'analyse simultanée des sucres et de l'acide ascorbique en CLHP

Les dosages des sucres et de l'acide ascorbique ont été réalisés à l'aide d'un système CLHP comprenant les éléments suivants : un passeur automatique / injecteur CLHP (Autosampler 465, Biotek Kontron Instruments, Colmar, France), une pompe isocratique (Gilson 321, Gilson, Roissy en France, France), couplé à un réfractomètre différentiel (Waters 410, Waters, Guyancourt, France) et à un détecteur ultraviolet à barrette de diodes de balayage de 190 à 290 nm (Waters 996, Waters). Ce système est équipé d'un logiciel Empower 2 (Build 2154) (Waters). 20 µL d'extrait sont injectés sur une colonne Organic Acid Analysis Column Aminex HPX 87H Ion Exclusion (300 × 7,8 mm d.i., 9 µm, Bio-Rad Labs., Watford, UK), munie d'une pré-colonne cation H (30 × 4,6 mm d.i., 9 µm, Bio-Rad Labs.) et thermostatée à 25 °C à l'aide d'un four Igloo-cil (Cluzeau Info Labo, Courbevoie, France), éluée en mode isocratique par une solution d'acide sulfurique à 5.10^{-4} M, à un débit de 0,5 $mL.min^{-1}$.

La mise au point des conditions d'analyses simultanées des sucres et des acides est décrite en III.1.

II.3.2.5. Caractérisation et quantification des sucres et de l'acide ascorbique

Les sucres et l'acide ascorbique ont été identifiés par comparaison avec les temps de rétention de composés étalons injectés dans les mêmes conditions. Les composés identifiés ont été quantifiés au moyen de gammes d'étalonnage de fructose, glucose et saccharose. Dans le cas de l'acide L-ascorbique, la gamme d'étalonnage a été réalisée à 242 nm, longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de ce composé. Ainsi, les facteurs de réponse

associés à chaque composé (Tableau II-2), calculés à partir de la pente de chacune des droites d'étalonnage, ont ensuite été appliqués à l'aire du pic chromatographique correspondant de manière à en déduire la concentration présente dans l'échantillon.

Ils ont été vérifiés au début de chaque série d'expériences.

Tableau II-2 : Paramètres de détection et de quantification des sucres et de l'acide ascorbique.

Composé	Temps de rétention (min)	λ max (nm)	Domaine de linéarité ($g.L^{-1}$)	Facteur de réponse ($UA.L.g^{-1}$)
Fructose	11,7		0,1 – 2	$5,92.10^{-6}$
Glucose	10,7		0,1 – 2	$5,35.10^{-6}$
Saccharose	9,1		0,4 – 8	$7,08.10^{-6}$
Acide ascorbique	12,0	242	0,001 – 0,2	$9,28.10^{-9}$

UA : unité d'absorbance

Les sucres sont détectés à l'aide d'un réfractomètre différentiel à partir des temps de rétention des composés étalons (Figure II-5). Le coefficient de variation, lié à l'analyse, est de 3% sur l'analyse du glucose et du fructose et de 7% sur celle du saccharose (Annexe C.2).

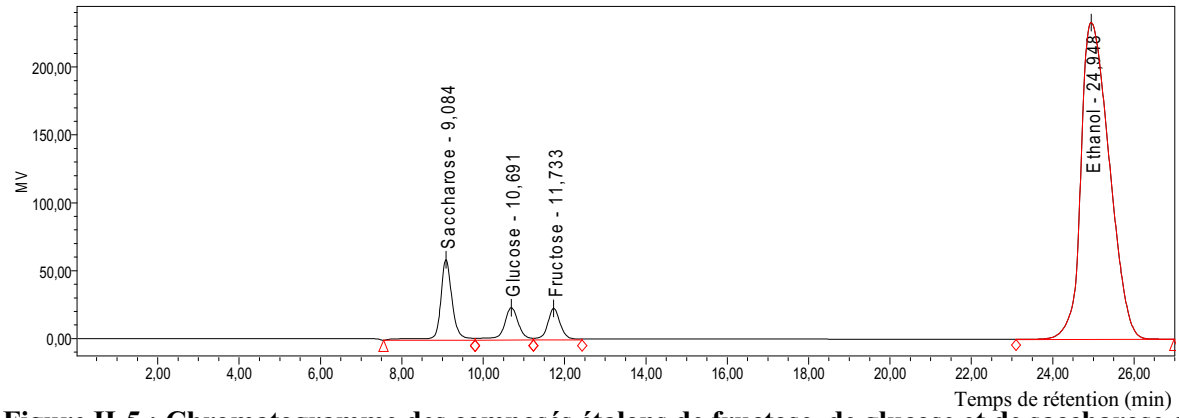


Figure II-5 : Chromatogramme des composés étalons de fructose, de glucose et de saccharose et de l'éthanol (solvant d'extraction).

MV : millivolt. Colonne Aminex HPX-87H éluée avec 5.10^{-4}M d'H_2SO_4 à 0,5 $mL.min^{-1}$. Détection par réfractomètre.

L'acide ascorbique est détecté à l'aide d'un détecteur ultraviolet à barrette de diodes à partir du temps de rétention du composé standard et de son spectre UV à 242 nm, son maximum d'absorbance (Figure II-6). Le coefficient de variation est de 10% sur le dosage de l'acide ascorbique (Annexe C.2).

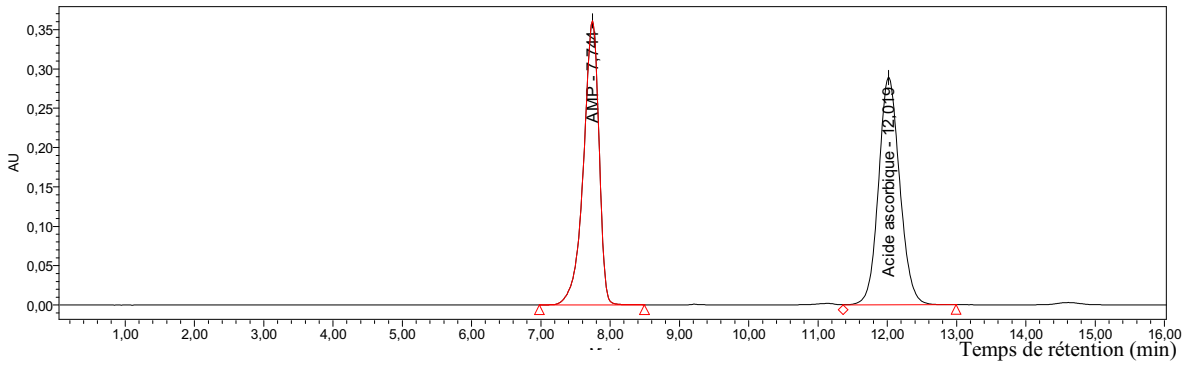


Figure II-6 : Chromatogramme du composés étalon de l'acide ascorbique à 242 nm.

AU : absorbance unit. Colonne Aminex HPX-87H éluée avec 5.10-4M d'H2SO4 à 0,5 mL.min-1. Détecteur UV à 242 nm.

II.3.3.Dosage des polyphénols

II.3.3.1.Méthodes de dosages possibles des composés phénoliques

Différentes méthodes existent pour quantifier les polyphénols. Certaines quantifient uniquement les polyphénols totaux, tandis que d'autres permettent de quantifier séparément les composés phénoliques, y compris les procyanidines.

En ce qui concerne la quantification des polyphénols totaux, la première méthode fait intervenir l'absorbance UV – visible à 280 nm. Néanmoins, la détection à une seule longueur d'onde est insuffisante, car selon les différentes substitutions conjuguées et conjugaisons du noyau phénolique, et leurs nombres respectifs, le maximum d'absorbance se déplace, et le coefficient d'extinction molaire à 280 nm change. D'autres méthodes colorimétriques ont donc été développées comme la méthode de Lowental ou le dosage de Folin-Ciocalteu. Ce dernier semble bien adapté à la quantification des polyphénols totaux dans les jus de pomme, les cidres et les extraits de pommes obtenus par solvants (hydro) organiques (Alonso-Salces *et al.*, 2004)

L'extraction des différents composés phénoliques, hors procyanidines, grâce à des solvants hydro organiques, leur quantification et leur détection, principalement par CLHP, ne posent pas de problèmes. Mais des méthodes chimiques spécifiques pour le dosage des flavan-3-ols et des procyanidines ont dû être développées. Les flavan-3-ols peuvent être dosés après des réactions de dégradation en milieu alcoolique acide chauffé. La présence d'un acide fort en milieu alcoolique chauffé a pour effet de rompre la liaison interflavane des procyanidines.

Néanmoins, cette réaction n'est pas quantitative et peu reproductible. Elle est plutôt employée comme test de présence (Sanoner, 2001). La réaction de thiolyse qui est basée sur le même principe, offre plus de facilité et de précision. Elle permet également de dépolymériser les procyanidines par rupture de la liaison interflavane en milieu acide (Annexe D.1). Cette rupture entraîne la libération de l'unité terminale sous sa forme catéchine et des unités d'extension sous forme de carbocations. Le carbocation est un intermédiaire réactif qui est piégé par un réactif nucléophile, le toluène α-thiol pour former le 4-flavanal-benzylthioéther. Les unités d'extension des procyanidines de la pomme étant toujours des unités (–)-épicatéchine, les dérivés formés sont toujours la (–)-épicatéchine-benzylthioéther. Cette technique permet donc de caractériser la sous-unité terminale et les sous-unités d'extension (sous forme benzylthioéther) du polymère. Ainsi, la réaction de thiolyse permet d'identifier la composition en unités monomériques des procyanidines. La réaction de thiolyse ne permet pas de distinguer les catéchines natives des catéchines correspondant aux sous-unités d'extension des procyanidines. De ce fait, sur chaque échantillon, une analyse directe des polyphénols doit donc être effectuée en parallèle pour doser les catéchines natives (Guyot *et al.*, 2001).

La séparation et le dosage des composés phénoliques s'effectuent par CLHP. La phase inverse est le mode de séparation le plus couramment utilisé (environ 75% des analyses), (Sanoner, 2001). Les colonnes (ou phase stationnaire) utilisées sont composées de silices greffées par des chaînes alkyl, le plus souvent de type C18. La séparation s'effectue selon un gradient appliqué à un mélange d'eau et de solvants organiques (méthanol, acétonitrile). Un gradient binaire dont la teneur en solvant organique est augmentée au cours du temps permet d'éluer d'abord les composés phénoliques les plus polaires, les acides phénoliques et les catéchines, puis les plus hydrophobes, flavonols et dihydrochalcones. Dans la plupart des cas, une détection UV-Visible à barrette de diodes est suffisante pour s'assurer d'une bonne identification et quantification des principaux composés phénoliques de la pomme dont les standards commerciaux sont généralement disponibles. La détection à 280 nm permet une observation de tous les composés phénoliques tandis que les détections à 320 nm et 350 nm permettent, respectivement, une détection plus sélective et une quantification plus précise des acides hydroxycinnamiques et des flavonols. L'identification est réalisée sur la base du temps de rétention et du spectre UV-Visible très caractéristique de la classe de polyphénols (Delage *et al.*, 1991 ; Sanoner, 2001) (Annexe D.2). De plus, les procyanidines de hauts poids moléculaires sont éluées en fonction de leur degré de polymérisation.

Le dosage de Folin-Ciocalteu permet donc la quantification totale des polyphénols, mais une surestimation peut être à craindre dans le cas d'une interférence avec les sulfites, le dioxyde de soufre, l'acide ascorbique et les sucres à forte concentration (Sanoner, 2001). Dans nos expériences, les pommes étant pulvérisées avec une solution contenant de l'acide ascorbique, puis imprégnées avec du saccharose jusqu'à des concentrations pouvant atteindre 0,59 kg de saccharose par kg de pomme, ce dosage n'a pas été retenu. La séparation et la quantification des différents composés phénoliques ont donc été réalisées par CLHP en phase inverse avec d'un détecteur à barrette de diode, les procyanidines étant quantifiées après dépolymérisation par réaction de thiolyse et les autres composés étant extraits par un mélange méthanolique acidifié (quelquefois appelé « brut »).

II.3.3.2.Préparation des échantillons

La thiolyse nécessitant que les produits à doser soient sous forme de poudre, les cubes de pommes transformées sont donc préalablement broyés et lyophilisés.

Broyage

Pour chaque essai, 2,5 g de cubes de pommes fraîches, déshydratées ou séchées, sont coupés en deux au scalpel et homogénéisés dans 15 mL d'une solution à 0,2 $g.L^{-1}$ de fluorure de sodium et à 2,5% (v/v) d'acide acétique permettant de bloquer l'oxydation des polyphénols (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990). L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'un broyeur Ultra-turrax® T25 (IKa Labortechnik, Staufen, Germany) équipé d'une tige S25N-10G, jusqu'à l'obtention d'un produit homogène (30-45 s) (Figure II-1).

Lyophilisation

Le produit obtenu est disposé en fine couche (env. 5 mm) dans une boîte de Pétri et est préalablement congelé à -80 °C avant lyophilisation dans un lyophilisateur à plateaux (Dura-Dry Corrosion Resistant Freeze Dryer, FTS Systems, Stone Ridge, NY). Le barème de température appliqué aux plateaux est le suivant : -25 / -20 °C pendant 24h, -15 / -10 °C pendant 17h, -5 / 0 °C pendant 4h, 5 / 10 °C pendant 5h et 15 / 20 °C pendant 2h.

Après lyophilisation, les échantillons sont conservés dans un sachet opaque, mis sous vide et placés dans un dessiccateur ; ils sont réduits en poudre, à l'aide d'une spatule, juste au moment de l'extraction.

Les extractions et analyses CLHP ont été effectuées à l'Unité de Recherche Cidricole – Biotransformation des Fruits et Légumes (URC – BFL) au centre INRA du Rheu (France).

II.3.3.3.Extraction des composés phénoliques (Guyot et al., 2001)

Thiolyse :

A 50 mg (± 0,0001 g) de poudre de pommes lyophilisées, sont ajoutés 800 µL de toluène α-thiol (5% (v/v) de benzylmercaptan[1] dans du méthanol anhydre) et 400 µL 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 min à 40 °C, en les agitant au vortex chaque 10 min.

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 µm, Whatman). 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 et sera présentée en III.1. 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.

Extraction méthanolique :

A 100 mg (± 0,0001 g) de poudre de pommes lyophilisées, sont ajoutés 1250 µL 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 min (Modèle 2200, Branson Ultrasonic Corp.), avant d'être filtré sur membrane PTFE (0,45µm, Wathman). Avant l'analyse CHLP, l'échantillon ne doit pas être stocké au froid pour éviter des précipitations.

II.3.3.4. Conditions d'analyse en CLHP

Les teneurs en composés phénoliques sont mesurées par CHLP sur une chaîne Waters, constituée par les éléments suivants : un système d'injection automatique (modèle 717), équipé d'un module de refroidissement fixé à 4 °C, permettant de maintenir une bonne conservation des extraits thiolysés, une pompe multi-solvants à débit constant (modèle 600E) un détecteur ultraviolet à barrette de diodes de balayage de 240 à 500nm (modèle 996) et une station d'acquisition et de retraitement des chromatogrammes (Millennium 32 version 3.20). 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 II-3.

[1] : Le benzylmercaptan doit être utilisé avec précaution car il dégage une odeur nauséabonde. Il se neutralise avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre.

Tableau II-3 : Gradient de la phase mobile utilisée pour l'analyse des polyphénols.

Temps (min)	Acide acétique (%)	Acétonitrile (%)
0	97	3
5	91	9
15	84	16
45	50	50
48	10	90
51	10	90
55	97	3

Elle est dégazée à l'hélium pendant 70% du temps d'analyse, le débit est de 1 $mL.min^{-1}$ et le volume injecté est de 10 µL.

II.3.3.5. 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 D.2) par rapport aux composés étalons correspondants. Les acides hydroxycinnamiques, l'acide caféoylquinique et l'acide para-coumaroylquinique sont détectés et quantifiés à 320 nm. En ce qui concernent les flavan-3-ols, la (+)-catéchine, la (–)-épicatéchine, les dimères de procyanidines B1, B2 et B5 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 (Tableau II-4 ; Tableau II-5) 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 5 répétitions) est de 2% 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 (annexe D.3). Ainsi pour chaque échantillon, deux chromatogrammes sont obtenus un après l'extrait méthanolique (« brut » ; Figure II-7) et un après la thiolyse (Figure II-8).

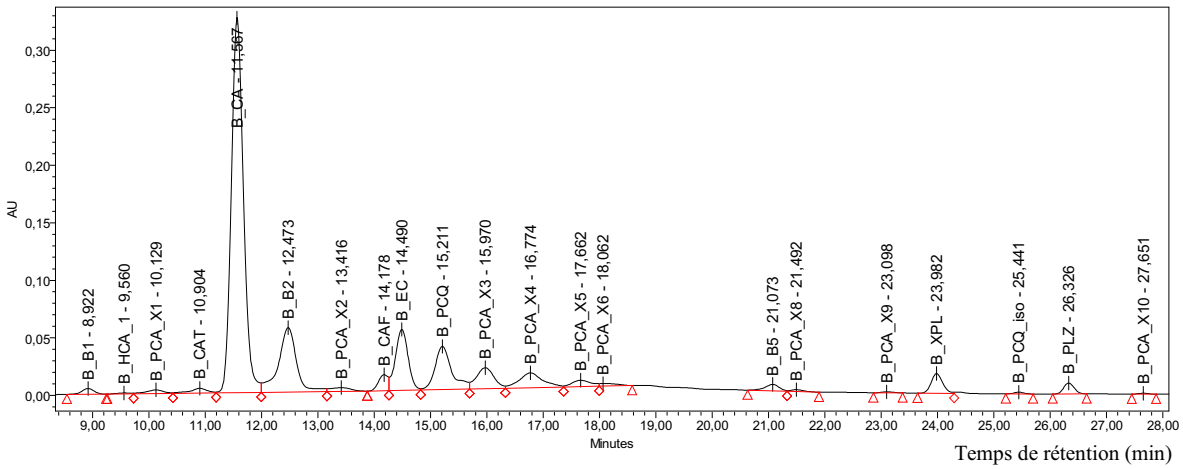


Figure II-7 : Profil chromatographique en phase inverse à 280 nm des principaux composés phénoliques d'un extrait méthanolique (B) de la variété Marie Ménard.

Signification des noms des pics dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Paramètres de détection en UV-Visible et de quantification des principaux composés phénoliques d'un extrait méthanolique (B) de la variété Marie Ménard.

Pic	Composé phénolique	Temps de rétention (min)	λmax (nm)	Facteur de réponse ($\mu g.sec^{-1}.AU^{-1}$)
B_B1	Procyanidine dimère B1	8,9	279	$1,47.10^{-6}$
B_HCAx	Acide hydroxycinnamique non identifié	9,6	312	$3,87.10^{-7}$
B_CAT	(+)-Catéchine	10,9	279	$1,46.10^{-6}$
B_CA	Acide caféoylquinique	11,6	325	$3,87.10^{-7}$
B_B2	Procyanidine dimère B2	12,5	279	$1,53.10^{-6}$
B_CAF	Acide caféique	14,2	325	$1,89.10^{-7}$
B_EC	(–)-Epicatéchine	14,5	279	$1,44.10^{-6}$
B_PCQ	Acide *p*-coumaroylquinique	15,2	312	$2,89.10^{-7}$
B_B5	Procyanidine dimère B5	21,1	279	$1,46.10^{-6}$
B_XPL	Xyloglucoside de phlorétine	24,0	284	$4,72.10^{-7}$
B_PCQ_iso	Isomère de l'acide *p*-coumaroylquinique	25,4	312	$2,89.10^{-7}$
B_PLZ	Phloridzine	26,3	284	$4,72.10^{-7}$
B_PCAx	Procyanidine non identifié	10,1 – 27,7	279	$1,44.10^{-6}$

B : Brut.

La CLHP en phase inverse après une extraction méthanolique permet une séparation satisfaisante des composés phénoliques simples et peu polymérisés (Figure II-7). Le principal pic d'un chromatogramme CLHP après extraction méthanolique est l'acide caféoylquinique (B_CA), l'autre acide hydroxycinnamique détecté, l'acide p-coumaroylquinique (B_PCQ), correspond à un pic moins important. L'élution des flavanols (catéchines, procyanidines et dihydrochalcones) s'étale sur une plage étendue du chromatogramme entre 8 et 28 minutes. Les dihydrochalcones, composés phénoliques plus apolaires, sont éluées en fin de chromatogramme. De plus, certains composés phénoliques tels que la (–)-épicatéchine

(B_EC) et certains oligomères de procyanidines donnent des pics bien résolus. Néanmoins, leur élution ne suit pas un ordre logique. En effet, on constate que les deux dimères B1 et B2 sont élués avant le monomère de (–)-épicatéchine puis à nouveau le dimère B5. Par ailleurs, une zone d'absorbance est présente au centre du chromatogramme (entre 15 et 25 min), représentant une surface chromatographique importante ; elle est due à la présence de multiples formes isomères de procyanidines plus ou moins polymérisées (B_PCAx). Sur la Figure II-7, les pics correspondants aux oligomères de procyanidines sont bien résolus, ce qui n'est pas toujours le cas. La caractérisation et la quantification des formes polymérisées de procyanidines correspondant à cette surface sont donc difficilement réalisables avec ce type d'analyse.

De ce fait, la thiolyse est appliquée dans le but de dépolymériser les procyanidines par rupture de la liaison interflavane et donc de les caractériser en fonction de leurs unités libérées. Sur le chromatogramme CHLP obtenu après une thiolyse (Figure II-8), l'amas des pics figurant sur le chromatogramme obtenu après une extraction méthanolique (Figure II-7) a complètement disparu, rendant le chromatogramme plus net, ce qui facilite l'intégration des composés phénoliques à 280 nm, notamment les procyanidines ; le dernier pic (Figure II-8) correspond à l'élution du solvant de thiolyse.

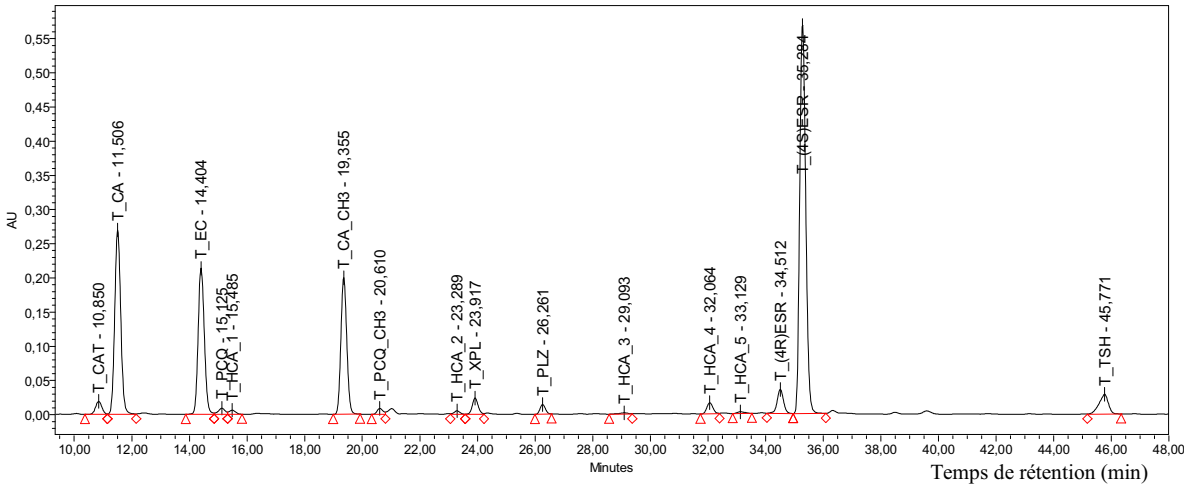


Figure II-8 : Profil chromatographique en phase inverse à 280 nm des principaux composés phénoliques d'un extrait de thiolyse (T) de pomme à cidre de la variété Marie Ménard.
Signification des noms des pics dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Paramètres de détection en UV-Visible et de quantification des principaux composés phénoliques d'un extrait de thiolyse (T) de pomme à cidre de la variété Marie Ménard.

Pic	Composé	Temps de rétention (min)	λmax (nm)	Facteur de réponse ($\mu g.sec^{-1}.AU^{-1}$)
T_CAT	(+)-Catéchine	10,9	279	$1,46.10^{-6}$
T_CA	Acide caféoylquinique	11,5	325	$3,87.10^{-7}$
T_EC	(–)-Epicatéchine	14,4	279	$1,44.10^{-6}$
T_PCQ	Acide *p*-coumaroylquinique	15,1	312	$2,89.10^{-6}$
T_CA_CH3	Ac. caféoylquinique méthylé	19,4	325	$3,87.10^{-7}$
T_PCQ_CH3	Ac. *p*-coumaroylquinique méthylé	20,6	312	$2,89.10^{-6}$
T_XPL	Xyloglucoside de phlorétine	23,9	284	$4,72.10^{-7}$
T_PLZ	Phloridzine	26,3	284	$4,72.10^{-7}$
T_HCAx	Acide hydroxycinnamique non identifié	15,5 – 33,1	312	$3,87.10^{-7}$
T_(4R)ESR	4R-(–)-Epicatéchine-benzylthioether	34,5	279	$1,46.10^{-6}$
T_(4S)ESR	4S-(–)-Epicatéchine-benzylthioether	35,3	279	$1,46.10^{-6}$
T_TSH	Toluène-α-thiol	45,7	284	

T : Thiolyse.

Une distinction est faite entre les unités de procyanidines libérées par la thiolyse. Les deux isomères benzylthioéther de la (–)-épicatéchine (T_(4RouS)ESR) correspondent aux unités d'extension des procyanidines, tandis que la (–)-épicatéchine (T_EC) correspond en partie aux unités terminales libérées par thiolyse, une partie de la (–)-épicatéchine (T_EC) provenant également de la (–)-épicatéchine libre initialement présente dans l'échantillon avant réaction de dépolymérisation par thiolyse. De plus, la (+)-catéchine (T_CAT) est aussi présente, en plus faible concentration, sous forme libre et aussi en tant qu'unité terminale d'une petite partie des procyanidines. Les autres composés peuvent aussi être détectés et quantifiés à partir du chromatogramme CLHP après thiolyse (Tableau II-5). Les dihydrochalcones ne subissent pas de modifications et peuvent être directement quantifiés. Toutefois, les acides hydroxycinnamiques subissent une modification suite à la thiolyse. L'acide caféoylquinique (T_CA) et l'acide p-coumaroylquinique (T_PCQ) ont respectivement une aire plus faible que ceux correspondants aux mêmes composés sur le chromatogramme CLHP après une extraction méthanolique. En effet, après thiolyse, ces deux composés sont méthylés (T_CA_CH3 & T_PCQ_CH3). Ainsi, les quantifications respectives de l'acide caféoylquinique et de l'acide p-coumaroylquinique sont la somme des deux pics, celui correspondant au composé natif et celui correspondant au composé méthylé.

Ainsi, l'exploitation conjointe des chromatogrammes des milieux de thiolyse et des chromatogrammes des extraits méthanoliques sans thiolyse permet une caractérisation

relativement complète du profil polyphénolique natif de l'échantillon. Le dosage des procyanidines nécessite l'exploitation des deux chromatogrammes. En effet, elles sont quantifiées en faisant la somme de toutes les unités flavanols dosées dans le milieu de thiolyse et en soustrayant la somme des monomères de catéchines libres la (–)-épicatéchine et, en quantité moindre, la (+)-catéchine, dosés dans les extraits méthanoliques. L'identification et la quantification des unités terminales et des unités d'extension permettent de calculer un degré moyen de polymérisation (DPn) de l'ensemble des procyanidines de l'échantillon (Équation II-6), caractéristique déterminant les propriétés physico-chimiques et biologiques de ces molécules.

$$DPn^{t} = \frac{[\text{Flavan}-3-\text{ols}]^{t}_{\text{Thiolyse}} - [\text{Catéchines monomères}]^{t}_{\text{Extrait méthanolique}}}{[\text{Catéchines monomères}]^{t}_{\text{Thiolyse}} - [\text{Catéchines monomères}]^{t}_{\text{Extrait méthanolique}}}$$

Équation II-6

II.3.4.Expression des résultats

II.3.4.1.Perte en eau et gain de soluté des produits

Les principaux descripteurs relatifs aux transferts de matière étudiés sont la perte en eau et le gain en soluté du produit, ce dernier pouvant être calculé seulement lors de la DII. Ils sont exprimés en gramme par gramme de matière sèche initiale ($g.g^{-1}$ MS ini).

La perte en eau (PE^t) de l'échantillon est obtenue par l'Équation II-7 :

$$PE^{t} = X^{0} - X^{t}.\frac{MS^{t}}{MS^{0}}$$

Équation II-7

Le gain en soluté (GS^t) est calculé par l'Équation II-8 :

$$GS^{t} = \frac{MS^{t} - MS^{0}}{MS^{0}}$$

Équation II-8

Avec : MS : masse de matière sèche (g MS) ; X : teneur en eau base sèche ($g.g^{-1}$ MS) ; 0 : au temps t = 0 ; t : au temps t (h).

Il peut-être calculé d'une autre façon, selon l'Équation II-9, à partir des concentrations en saccharose, glucose et fructose obtenus par CLHP (voir paragraphe suivant), les concentrations en acides étant ignorées en raison de leur faible importance.

$$GS_{CLHP}{}^{t} = \left(SA_{MS}{}^{t} - SA_{MS}{}^{0}\right) + \left(G_{MS}{}^{t} - G_{MS}{}^{0}\right) + \left(F_{MS}{}^{t} - F_{MS}{}^{0}\right)$$

Équation II-9

Avec : F_{MS}, G_{MS}, SA_{MS} : teneur en fructose, glucose et saccharose, respectivement, ramenée à la matière sèche initiale pendant la DII et à la matière sèche pendant le séchage convectif ($g.g^{-1}$ MS (ini)) ; 0 : au temps t = 0 ; t : au temps t (h).

II.3.4.2. Teneur en sucres des produits

L'analyse par CHLP fournit des concentrations (C_{SU}^t) en fructose (F), en glucose (G) et en saccharose (SA) exprimées en $g.L^{-1}$ qui, multipliées par le volume de l'extrait (v_{SU} = 500 mL) et divisées par la masse de l'échantillon (m_{SU}^t ~ 10 g) utilisé pour l'extraction, (Équation II-10) donnent les teneurs en sucres ($[SU]^t$) exprimées en $g.100\ g^{-1}$.

$$[SU]^t = \frac{v_{SU} \cdot C_{SU}^t \cdot 100}{m_{SU}^t}$$

Équation II-10

Ces teneurs peuvent être exprimées en $g.g^{-1}$ MS ini (SU_{MS}^t) en utilisant l'Équation II-11.

$$SU_{MS}^t = \frac{[SU]^t \cdot \overline{R^t}}{MS^0} \text{ avec } \overline{R^t} = \sum \frac{m^t}{m^0} \Big/ n$$

Équation II-11

$\overline{R^t}$ étant la moyenne des rapports massiques calculés sur chacun des n pots ayant fait l'objet d'un prélèvement, en divisant la masse de pommes à l'instant t (m^t) par la masse initiale de pommes (m^0).

II.3.4.3. Teneur en acide ascorbique des produits

En utilisant les mêmes conventions et le même raisonnement que dans le cas des sucres, les concentrations en acide ascorbique (C_{AA}^t), exprimées en $g.L^{-1}$, sont obtenues après analyse par CHLP. L'Équation II-12 et l'Équation II-13 permettent d'exprimer les teneurs correspondantes en $mg.100g^{-1}$ ($[AA]^t$) et $mg.g^{-1}$ MS ini (AA_{MS}^t), respectivement.

$$[AA]^t = \frac{v_{AA} \cdot C_{AA}^t \cdot 10^5}{m_{AA}^t}$$

Équation II-12

$$AA_{MS}^t = \frac{[AA]^t \cdot \overline{R^t}}{MS^0} \text{ avec } \overline{R^t} = \sum \frac{m^t}{m^0} \Big/ n$$

Équation II-13

II.3.4.4. Teneur en polyphénols des produits

Le terme polyphénols totaux (PP) représente la somme de tous les composés phénoliques (CP) dosés dont :

- l'acide caféoylquinique (AC) et l'acide *p*-coumaroylquinique (PCQ), composés qui font partie de la famille des acides hydroxycinnamiques (AH),
- la procyanidine B1 (B1), la procyanidine B2 (B2), la procyanidine B5 (B5), dimères de procyanidines (PC),
- la (+)-catéchine (CAT) et la (–)-épicatéchine (EC), qui représentent les catéchines monomères (CM),
- la phloridzine (PLZ) et le xyloglucoside de phlorétine (XPL), composés majoritaires de la famille des dihydrochalcones (DHC).

L'analyse par CHLP fournit les concentrations relatives à chaque composé phénolique (C_{CP}) exprimées en $mg.g^{-1}$ de poudre lyophilisée que nous assimilerons à des $mg.g^{-1}$ MS. Les teneurs correspondantes exprimées en $mg.100\ g^{-1}$ ($[CP]^t$) et en $mg.g^{-1}$ MS ini (CP_{MS}^t) sont calculées par les Équation II-14 et Équation II-15, respectivement :

$$[CP]^t = C_{CP}^t . MS^t$$

Équation II-14

$$CP_{MS}^t = \frac{[CP]^t . \overline{R^t}}{MS^0} \text{ avec } \overline{R^t} = \sum \frac{m^t}{m^0} \Big/ n$$

Équation II-15

II.3.4.5. Expression du gain en saccharose et des pertes en composés propres

De façon à éliminer la variabilité de la concentration initiale des composés suivis et, faciliter ainsi la comparaison des expériences entre elles, le gain en saccharose (SA_{MS}) et les pertes en composés propres (I_{MS}) de la pomme, à savoir le fructose, le glucose, l'acide ascorbique et les composés phénoliques, sont exprimés en % par rapport au composé initial, selon les Équation II-16 et Équation II-17, respectivement :

$$\text{Pourcentage de saccharose gagné : } G_{SA}^t = \frac{SA_{MS}^t - SA_{MS}^0}{SA_{MS}^0}$$

Équation II-16

$$\text{Pourcentage de composés propres perdus : } P_I^t = \frac{I_{MS}^0 - I_{MS}^t}{I_{MS}^0}$$

Équation II-17

II.3.5.Expériences en solutions aqueuses

En DII, les pertes peuvent être causées principalement par deux mécanismes : l'oxydation et la migration par le flux d'eau. Afin de faire la part entre ces mécanismes, des expériences complémentaires ont été réalisées sur des solutions aqueuses à la chaire de biochimie du CNAM-Paris, aux mêmes températures que celles des essais de DII (Billaud et Chow, 2010).

Des solutions aqueuses d'acide caféoylquinique et de polyphénoloxydase ont été préparées dans les conditions décrites ci-dessous.

La concentration en acide caféoylquinique a été fixée pour être égale à la concentration moyenne initiale (à t = 0) dans une pomme de la variété Marie Ménard, choisie pour sa richesse en acide caféoylquinique, soit de 3 mM pour la solution d'acide caféoylquinique. L'obtention de l'extrait brut enzymatique est décrite en annexes (Annexe E).

Le pH final du milieu réactionnel a été fixée à 3,8 (pH moyen de la pomme) en mélangeant, dans des tubes Eppendorf de 1,5 mL, 1,4 mL de solution de tampon malate 20 mM (pH 3,6) et 100 µL d'extrait brut enzymatique ou de solution d'acide caféoylquinique.

A t = 0, quinze tubes Eppendorf sont homogénéisés et placés dans un bloc métallique chauffant (régulé à 45 ou à 60 °C). Le traitement dure 5 h. A des temps définis, trois tubes Eppendorfs sont prélevés et refroidis dans un bain de glace (2-3 min) avant de doser, par CLHP, la concentration en acide caféoylquinique, et par polarographie, l'activité PPO résiduelle (% de l'activité mesurée à t = 0) dont le protocole de dosage est présenté également en annexes (Annexe E).

III.RESULTATS

III.1.ADAPTATION DES PROTOCOLES D'ANALYSES

Le but de cette étude étant d'établir des cinétiques de pertes en composés nutritionnels en fonction du temps et des conditions de déshydratation, les protocoles d'analyses ont dû être optimisés afin de minimiser les temps d'extraction et d'analyse, de vérifier la possibilité de différer certaines analyses et de valider leur faisabilité pour des produits riches en sucre.

III.1.1.Analyses des sucres et de l'acide ascorbique

Nous souhaitions pouvoir extraire et doser simultanément l'acide ascorbique et les sucres (fructose, glucose et saccharose). En partant de protocoles disponibles dans la littérature, nous avons testé la faisabilité d'une extraction simultanée des acides et des sucres et de leur dosage simultané par CLHP. Des études de conservation des échantillons avant ou en cours d'extraction ont également été effectuées dans le but de pouvoir reporter les extractions ou les analyses.

III.1.1.1.Extraction des sucres

L'extraction des sucres selon le protocole de référence (Chardonnet *et al.*, 2003) comprenait une étape de mélange du produit broyé (10 g) avec de l'éthanol (100 mL à 80%, v/v) de 2 h, à température ambiante, suivie d'une centrifugation. Dans un premier temps, la durée du mélange a été réduite à 1 h et le mélange porté à ébullition sous reflux (Bohuon, 1995). Par ailleurs, les sucres étant suffisamment concentrés dans la pomme, l'étape de centrifugation a été remplacée par une étape de dilution (ajustement du volume à 500 mL), de manière à ce que la concentration en éthanol soit au maximum de 5% pour préserver l'intégrité de la colonne de CLHP.

Ainsi différentes durées de l'étape d'extraction ont été testées (Tableau III-1). Les conditions d'analyse par CLHP sont décrites en annexe F.

Tableau III-1 : Mise au point de l'extraction des sucres.

n°	Condition d'extraction	Teneur ($g.kg^{-1}$ MF)		
		Fructose	Glucose	Saccharose
1	1 extraction (30 min)	52,1	14,1	16,3
2	2 extractions (2 x 30 min)	54,2	16,5	19,4
3	1 extraction (60 min)	53,9	15,8	18,4
4	1 extraction (30 min) + ultrasons (10 min)	60,9	17,5	25,8

Extractions réalisées et analysées la même semaine sur un lot homogène d'Avrolles, récolte 2006. Injections doublées dont la moyenne est présentée. Colonne CLHP : Aminex HPX-87C. Détection IR. Temps de rétention (min) : fructose ~ 13,1 ; glucose ~ 9,9 ; saccharose ~ 8,1. Incertitude de mesure de 3% sur le fructose et le glucose et de 7% sur le saccharose.

D'après le Tableau III-1, l'extraction du fructose, du glucose et du saccharose est d'autant plus efficace que le temps d'extraction est long. De plus, l'utilisation d'ultrasons permet d'intensifier significativement l'extraction, l'incertitude sur les mesures étant de 3% pour le glucose et le fructose et de 7% pour le saccharose (comme discuté en II.3.2.5). Ceci serait dû à une fragilisation des membranes cellulaires (Vinatoru *et al.*, 1997 ; Toma *et al.*, 2001), une intensification des transferts de matière, ainsi qu'à une amélioration de la pénétration du solvant dans les tissus par capillarité permettant une meilleure extraction des composés (Toma *et al.*, 2001). Un traitement de 10 min aux ultrasons suite à une extraction de 30 min à ébullition et sous reflux a montré des résultats très satisfaisants pour une durée opératoire acceptable. Cette condition a donc été retenue comme protocole d'extraction des sucres.

III.1.1.2.Extraction de l'acide ascorbique

L'extraction de l'acide ascorbique selon le protocole de référence (Cocci *et al.*, 2006) comprenait un mélange de pommes lyophilisées avec de l'acide métaphosphorique à l'aide d'un homogénéiseur Ultra-Turrax®, à température ambiante, suivi d'une centrifugation. L'étape de lyophilisation préalable proposée par ces auteurs étant trop contraignante à mettre en œuvre, nous avons testé différents moyens d'homogénéisation directe, présentés dans le Tableau III-2, en évitant d'utiliser un homogénéiseur Ultra-Turrax® qui favorise l'incorporation d'oxygène lors du mélange. A chaque fois, 20 g de cubes de pommes ont été mélangés à 25 mL d'une solution d'acide métaphosphorique (AMP) à 4% (v/v), préparée extemporanément. Comme pour l'extraction des sucres, la centrifugation a été remplacée par une étape de dilution (ajustement du volume à 75 mL), ce qui permet également de préserver la colonne CLHP, le groupement phosphorique pouvant modifier sa composition.

Les conditions d'analyse CLHP sont décrites en annexe G.

Tableau III-2 : Mise au point de l'extraction de l'acide ascorbique.

n°	Conditions d'extraction	Teneur ($mg.kg^{-1}$ MF)
1	Broyage au mortier + agitation magnétique à froid, dans un bain d'eau glacée, et à l'obscurité (30 min)	55,6
2	Broyage au mortier + agitation magnétique à froid, dans un bain d'eau glacée, et à l'obscurité (60 min)	57,2
3	Broyage dans un broyeur Stomacher ® (2 min)	59,6
4	Broyage dans un broyeur Stomacher ® (2 x 2 min)	63,9
5	Reprise du mixat obtenu en 4 dans 25 mL d'AMP + broyage dans un broyeur Stomacher ® (2 x 2 min)	64,2

Extractions réalisées et analysées sur le même jour sur un lot homogène de Gala, récolte 2006. Injections doublées dont la moyenne est présentée. Colonne : Aminex HPX-87H. Détection UV. Temps de rétention : acide ascorbique ~ 11,3 min. Incertitude de mesure de 10% sur l'acide ascorbique.

Le broyage des pommes au mortier et l'agitation avec un barreau aimanté permettent une bonne extraction de l'acide ascorbique. Néanmoins, les temps opératoires sont assez longs et les précautions pour éviter la dégradation de l'acide ascorbique sont assez lourdes : agitation dans un bain d'eau glacée et à l'obscurité. De plus, les teneurs sont significativement inférieures aux trois autres conditions, étant donné l'incertitude de mesure sur la teneur en acide ascorbique de 10% (déterminée en II.3.2.5). Le broyage dans un sachet clos à l'aide d'un broyeur Stomacher® protège le produit de la lumière tout en étant rapide. La seule précaution à prendre est de limiter le temps de broyage à 2 min pour éviter un échauffement de l'appareil pouvant endommager le produit. Ainsi, dans les conditions 4 et 5, une pause de 15 s sépare les deux broyages de 2 min. La condition 4 a été choisie car elle permet une meilleure extraction tout en étant d'une mise en œuvre plus facile que la condition 5.

III.1.1.3.Analyse simultanée des sucres et des acides

Pour un gain de temps maximal et pour des conditions de praticité, nous aurions souhaité n'avoir qu'une seule et même méthode d'extraction pour les sucres et les acides, ainsi qu'une seule méthode d'analyse CLHP.

La méthode d'extraction des sucres ne peut pas être appliquée pour l'extraction de l'acide ascorbique, car elle nécessite que le milieu réactionnel soit porté à ébullition ce qui n'est pas compatible avec la thermo-sensibilité de l'acide ascorbique en solution. Nous avons donc testé d'extraire les sucres avec le protocole d'extraction mis au point pour l'acide ascorbique. L'extrait a d'abord été analysé selon les conditions relatives à l'analyse des sucres (Annexe F). Le chromatogramme issu de cette analyse n'était pas exploitable car les temps de rétention du solvant (AMP) et du glucose étaient proches. L'extrait a ensuite été analysé selon les conditions relatives à l'analyse de l'acide ascorbique (Annexe G) sans meilleur résultat. Nous avons donc renoncé à une extraction simultanée des sucres et des acides.

Le temps de mise en équilibre des colonnes CLHP Aminex HPX-87C ou HPX-87H (Biorad) étant d'environ une demi-journée, nous avons cherché à n'avoir qu'une colonne à équilibrer. Sachant qu'il est préférable d'analyser les sucres sur une colonne Aminex HPX-87H plutôt que l'acide ascorbique sur une colonne Aminex HPX-87C, c'est la première que nous avons gardée. Le Tableau III-3 montre que les teneurs sont similaires pour les trois sucres dosés quelle que soit la colonne utilisée, les conditions opératoires étant les mêmes que celles décrites dans les annexes F et G. De plus, les pics des différents sucres sur le chromatogramme suite à l'analyse sur la colonne Aminex HPX-87H sont bien résolus (Figure II–5), permettant une intégration satisfaisante de ces composés.

Tableau III-3 : Changement de colonne CLHP pour l'analyse des sucres.

n°	Type de colonne	Teneur ($g.kg^{-1}$ MF)		
		Fructose	Glucose	Saccharose
1	Colonne CLHP Aminex HPX-87C (réf.)	60,9	17,5	25,8
2	Colonne CLHP Aminex HPX-87H	64,5	18,7	25,8

Extractions réalisées sur un lot homogène d'Avrolles, récolte 2006. Analyses réalisées sur le même extrait. Injections doublées dont la moyenne est présentée.
Colonne Aminex HPX-87C : temps de rétention (min) : fructose ~ 13,1 ; glucose ~ 9,9 ; saccharose ~ 8,1.
Colonne Aminex HPX-87H : temps de rétention (min) : fructose ~ 12,1 ; glucose ~ 11,0 ; saccharose ~ 8,6.
Détection IR. Incertitude de mesure de 3% sur le fructose et le glucose et de 7% sur le saccharose.

Nous avons également cherché à travailler avec une phase mobile unique : celle utilisée pour l'analyse de l'acide ascorbique qui est une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4). La concentration de la phase mobile du protocole de référence du dosage des acides, décrit en annexe G, était de 8.10^{-3} M. Or à cette concentration des problèmes de co-élution entre l'acide ascorbique et l'acide L-malique à 242 nm sont apparus faussant les intégrations relatives à l'acide ascorbique. De manière à corriger ce problème, la concentration de la phase mobile a été abaissée. Une concentration en acide sulfurique de 5.10^{-4} M permet de séparer les pics d'acide L-malique (élué à 11 min) et d'acide ascorbique (élué à 12 min). Enfin, l'analyse de référence des sucres à 85 °C et avec de l'eau Ultra-pure comme phase mobile a été comparée à celle effectuée dans les conditions optimisées pour l'analyse de l'acide ascorbique, à savoir à 25 °C et avec une phase mobile constituée d'acide sulfurique à 5.10^{-4} M. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Effet d'une modification de la température et de la nature de la phase mobile sur l'analyse des sucres par CLHP.

n°	Conditions d'analyse CLHP	Teneur ($g.kg^{-1}$ MF)		
		Fructose	Glucose	Saccharose
1	Eau / 85 °C	81,7	19,5	19,8
2	H_2SO_4 5.10^{-4} M / 25 °C	74,3	23,4	22,1

Extractions réalisées sur un lot homogène de Reinette, récolte 2006. Analyses réalisées sur le même extrait. Injections doublées dont la moyenne est présentée. Colonne Aminex HPX-87H. Détection IR. Temps de rétention (min) : fructose ~ 12,1 ; glucose ~ 11,0 ; saccharose ~ 8,6. Incertitude de mesure de 3% sur le fructose et le glucose et de 7% sur le saccharose.

Malgré une quantification inférieure du fructose d'environ 10% (significativement supérieure à l'incertitude de mesure de 3%), la condition d'analyse 2 permet une meilleure détermination du glucose et du saccharose. Elle offre en outre un gain de temps considérable en permettant d'analyser simultanément les sucres et les acides.

III.1.1.4. Validation de la méthode développée

Les temps de rétention, la longueur d'onde d'absorbance, le cas échéant, et le facteur de réponse des droites d'étalonnage pour chaque composé sont présentés en II.3.2.5 (Tableau II–B). Le coefficient de variation relatif à chaque composé, présenté également dans cette partie, a été déterminé à partir de 4 expériences, extractions suivies d'une analyse CLHP, présentées en annexe G.2.

Le Tableau III-5 présente les limites de détection, de quantification et le domaine de linéarité déterminés à partir de composés étalons.

Tableau III-5 : Limites de détection et de quantification et domaine de linéarité de la méthode d'analyse développée pour l'analyse des sucres et de l'acide ascorbique.

Composé	Limite de détection ($g.L^{-1}$)	Limite de quantification ($g.L^{-1}$)	Domaine de linéarité ($g.L^{-1}$)
Fructose	$4,81.10^{-3}$	$1,60.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$- 2,17
Glucose	$4,81.10^{-3}$	$1,60.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$- 2,04
Saccharose	$4,81.10^{-3}$	$1,60.10^{-2}$	$1,60.10^{-2}$ - 8,03
Acide ascorbique	$9,85.10^{-6}$	$3,28.10^{-5}$	$1,00.10^{-3}$ - 0,27

La limite de détection a été déterminée en multipliant l'aire moyenne du bruit de la ligne de base par 3 et en multipliant ce résultat par le facteur de réponse spécifique de chaque composé. La limite de quantification a été déterminée de la même manière, mais en multipliant l'aire moyenne du bruit de la ligne de base par 10. Elle se situe à 16 $mg.L^{-1}$ pour les sucres et 32,8 $\mu g.L^{-1}$ pour l'acide ascorbique, qui correspond à l'analyse la plus précise. Le domaine de linéarité étudié a été choisi pour avoir la valeur moyenne du composé d'une pomme fraîche au centre du domaine. La valeur inférieure de ce domaine correspond à la limite de quantification, sauf pour l'acide ascorbique où la valeur a été fixée à 1 $mg.L^{-1}$, borne inférieure de la gamme d'étalonnage. Pour le saccharose, la limite supérieure pour déterminer le domaine de linéarité a été choisie pour correspondre à la valeur maximale atteignable dans des morceaux de pomme après un traitement par DII dans une solution à 60 °Brix.

III.1.1.5. Tests de conservation

La totalité des extractions et analyses ne pouvant pas être effectuée directement après chaque prélèvement, des tests de conservation des échantillons ont été effectués en vue de reporter les extractions ou les analyses.

Dans le cas des sucres, les échantillons ont été stockés dans des sachets opaques mis sous vide juste après chaque prélèvement. Néanmoins, l'impact de la température de stockage et de l'état des échantillons a dû être analysé. Deux états, en cubes ou en purée, deux températures,

+4 °C et -20 °C, et trois durées de stockage, ont été testés sur pommes fraîches (Gala). Les résultats sont présentés sur la Figure III-1.

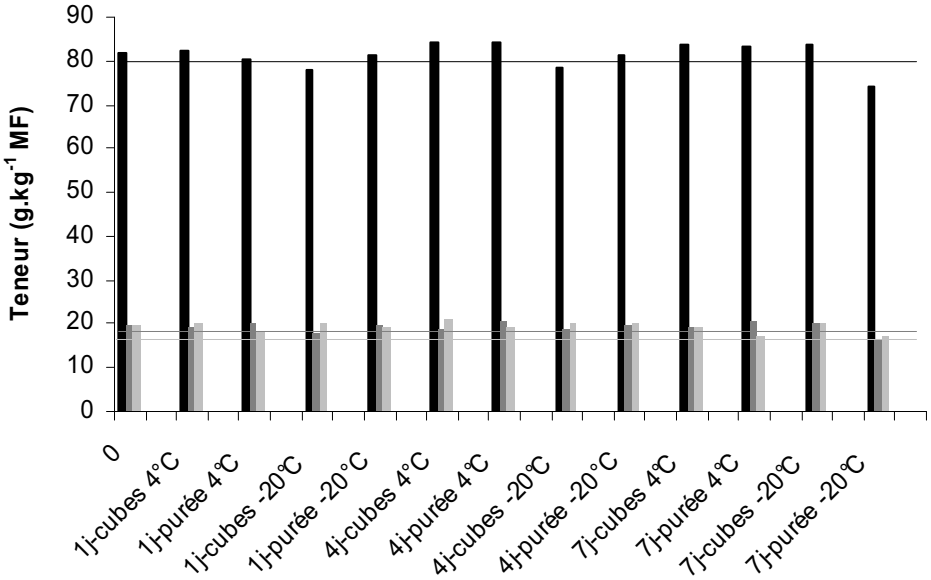


Figure III-1: Conservation des échantillons en vue du report de l'extraction des sucres.

Moyennes de 2 injections d'un même échantillon sur la colonne HPX-87H, détection IR. **noir : fructose** ; **gris : glucose ; gris clair : saccharose**. j : jour. Variété : Gala, récolte 2006. Incertitude de mesure de 3% sur le fructose et le glucose et de 7% sur le saccharose, droite représentant la teneur initiale – l'écart-type.

D'après la Figure III-1, en tenant compte des incertitudes de mesures qui sont respectivement de 3% pour le fructose et le glucose et de 7% pour le saccharose, deux conditions de stockage entraînent des teneurs significativement différentes de la teneur initiale en sucres. Les produits ne pourront donc pas être stockés pendant 7 jours réduits en purée, quelle que soit la température. De plus, la teneur en glucose est également significativement différente lorsque les cubes de pommes sont conservés à -20°C, quelle que soit la durée, ou stockés en purée durant 4 jours (Figure III-1). Ainsi en fonction de ces résultats et pour des raisons de praticité, les échantillons ont été conservés sous leur forme initiale de cubes, à 4 °C pendant une durée maximale de 4 jours.

Dans le cas de l'acide ascorbique, il est impératif de broyer l'échantillon dès son prélèvement dans l'acide métaphosphorique pour bloquer toute réaction d'oxydation. Nous avons testé deux moyens de reporter l'analyse de 1 ou de 2 jours : d'une part, finaliser l'extraction et conserver l'extrait à 4 °C (Tableau III-6, « Extraction immédiate ») et d'autre part, conserver l'échantillon à 4 °C une fois le broyage effectué et reporter à la fois l'extraction et l'analyse (Tableau III-6, « Extraction reportée »).

Tableau III-6 : Conservation des échantillons à 4 °C en vue du report de l'analyse CLHP de l'acide ascorbique.

Durée de conservation (j)	Teneur en acide ascorbique ($mg.kg^{-1}$ MF)	
	« Extraction immédiate »	« Extraction reportée »
0	27,9	27,9
1	28,2	28,4
2	27,6	28,1

Moyennes de 2 injections d'un même échantillon sur la colonne HPX-87H, détection UV. j : jour. Variété : Gala, récolte 2006. Incertitude de mesure de 10% sur l'acide ascorbique.

Les deux modes de conservations envisagés permettent une excellente conservation du contenu en acide ascorbique durant 2 jours. Par commodité, la conservation après broyage (« Extraction reportée ») a été choisie.

III.1.2.Analyses des composés phénoliques

Pour la suite du manuscrit, l'acide caféoylquinique fera référence à l'acide 5'-caféoylquinique et l'acide para-coumaroylquinique à l'acide 4'-para-coumaroylquinique.

Comme décrit en II.3.3, la mesure du profil polyphénolique complet d'une pomme nécessite deux extractions en parallèle : la thiolyse et l'extraction méthanolique. Ces deux protocoles nécessitent que les produits à doser soient sous forme de poudre. Sur pommes fraîches, les fruits peuvent être congelés dans de l'azote liquide avant lyophilisation et broyés à l'aide d'un broyeur à billes dans une enceinte close pour éviter la réhydratation (Guyot *et al.*, 2001). La poudre peut ensuite être conservée dans un dessiccateur. Ce protocole n'a pu être transposé à des échantillons de pommes imprégnées en sucre, le broyage des cubes lyophilisés s'avérant impossible. En effet, au cours de la DII, la teneur en saccharose des échantillons augmente, ce qui rend les produits lyophilisés de plus en plus hygroscopiques. Par ailleurs, l'hydratation des poudres peut avoir un impact sur la thiolyse et diminuer son rendement (Matthews *et al.*, 1997). Il a donc été nécessaire de modifier le protocole d'obtention d'une poudre lyophilisée et de vérifier l'impact de teneurs croissantes en saccharose sur la thiolyse.

III.1.2.1.Préparation des échantillons

Le broyeur à billes n'étant utilisable que sur pomme fraîche lyophilisée, le broyage des cubes de pommes a été réalisé à l'homogénéiseur Ultra-Turrax® dans une solution d'acide acétique à 2,5% (v/v), ce qui a permis d'obtenir un mélange homogène qui était ensuite disposé en couche fine (env. 5 mm) dans une boîte de Pétri, congelé à -80 °C et lyophilisé. L'impact de ces deux types de broyages sur les teneurs en composés phénoliques a pu être comparé sur un même échantillon de Reinette fraîche (Tableau III-7).

Tableau III-7 : Mise au point d'un protocole de broyage des échantillons pour l'analyse des composés phénoliques.

	Teneur ($mg.g^{-1}$ MS)	
	Ultra-Turrax	**Broyeur à billes**
Procyanidine B1	0,39	0,41 ± 0,03
Procyanidine B2	0,96	1,04 ± 0,01
Procyanidine B5	0,18	0,15 ± 0,01
Procyanidines	**6,28**	**6,40 ± 0,19**
Degré de polymérisation moyen	**2,47**	**2,64 ± 0,02**
Acide caféoylquinique	**2,30**	**2,76 ± 0, 04**
Acide para-coumaroylquinique	0,17	0,20 ± 0,01
Acides hydroxycinnamiques	**2,49**	**3,00 ± 0,01**
(+)-catéchine	0,29	0,30 ± 0,01
(–)-épicatéchine	1,53	1,51 ± 0,07
Catéchines monomères	**1,82**	**1,81 ± 0,08**
Phloridzine	0,11	0,10 ± 0,01
Xyloglucoside de phlorétine	0,13	0,16 ± 0,01
Dihydrochalcones	**0,24**	**0,26 ± 0,01**

1 expérience pour le broyage homogénéiseur Ultra-Turrax® et 3 expériences pour le broyage à billes dont la moyenne et l'écart-type sont présentés sur un même échantillon de la variété Reinette – récolte 2006. Poudres traitées par thiolyse et extraction méthanolique avant dosage CLHP.

Les teneurs en dihydrochalcones, catéchines monomères et procyanidines sont semblables et la différence entre les deux broyages est du même ordre de grandeur que l'écart-type calculé à partir de trois expériences sur le broyage à billes. Néanmoins, les teneurs en acides hydroxycinnamiques, en particulier en acide caféoylquinique, sont significativement inférieures après un broyage à l'homogénéiseur Ultra-Turrax® par rapport à celles obtenues après un broyage à billes (Tableau III-7). Lors du broyage et après, il est possible que le mélange se soit légèrement oxydé, d'autant plus que l'acide caféoylquinique est le substrat préférentiel de la polyphénoloxydase (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b). De manière à bloquer toute réaction de brunissement enzymatique, du fluorure de sodium a été ajouté à la solution d'acide acétique utilisée pour broyer les échantillons (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990a). Enfin, le broyage a été effectué directement après le prélèvement, le mélange étant ensuite congelé à -80 °C, lyophilisé, conservé dans un dessiccateur et réduit en poudre à l'aide d'une spatule, juste avant l'analyse.

La répétabilité (sur 5 expériences) du protocole ainsi mis au point est présentée en annexe D.3. Le coefficient de variation est de 2% 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.

III.1.2.2. Vérification du rendement de thiolyse en fonction de la quantité de sucre

De manière à vérifier si le rendement de thiolyse n'est pas modifié par l'hygroscopicité croissante des produits enrichis en sucre, une gamme d'étalonnage a été réalisée et triplée. A une même quantité de pommes (5 g, Marie Ménard, récolte 2007), des quantités croissantes de saccharose ont été ajoutées, jusqu'à la plus haute teneur atteinte en DII (0,58 $g.g^{-1}$ MF). Les échantillons ont ensuite été traités comme décrit en II.3.3 ; ils ont été broyés dans du fluorure de sodium et soumis à une thiolyse avant dosage CLHP. Le Tableau III-8 indique les moyennes des teneurs en différents composés phénoliques dosés. Rappelons que la totalité des flavan-3-ols ne peut être quantifiée qu'après dépolymérisation des procyanidines par thiolyse. L'influence du taux de sucre sur les dosages des autres composés après thiolyse a également été étudiée (Tableau III-8). Par ailleurs, certains composés (dihydrochalcones, acides hydroxycinnamiques) peuvent être dosés soit après thiolyse, soit après une extraction méthanolique. Les teneurs issues des deux dosages étant identiques sur pommes fraîches et lors des procédés, l'influence du sucre sur l'extraction méthanolique n'a pas été étudiée.

Tableau III-8 : Influence de la teneur en saccharose sur les mesures des teneurs en composés phénoliques, (mg.g^{-1} MS de pomme initiale) mesurées après thiolyse.

	Teneur en saccharose (en g.g^{-1} MF)								
	0,02	**0,15**	**0,24**	**0,32**	**0,39**	**0,48**	**0,59**	**Moyenne**	**Ecart-type**
(+)-catéchine	0,94	0,91	0,82	0,81	0,72	0,82	0,82	0,83	0,13
(–)-épicatéchine	9,54	9,84	9,24	9,24	7,44*	8,52	8,12	8,85	0,95
4(R)-(–)-épicatéchine benzylthioether	1,55	1,71	1,27	1,41	0,97*	1,14	1,06*	1,30	0,17
4(S)-(–)-épicatéchine benzylthioether	24,76	26,17	25,52	26,45	23,61	23,49	22,10	24,59	3,21
Flavan-3-ols	**36,79**	**38,63**	**36,85**	**37,91**	**32,74**	**33,97**	**32,10**	**35,57**	**4,06**
Acide caféoylquinique	6,09	4,88	3,53	3,59	3,16	2,96	2,91	3,87	0,49
Acide caféoylquinique méthylé	4,42	5,93	6,51	6,11	6,39	6,25	6,10	5,96	1,06
Acide caféoylquinique total[1]	*10,51*	*10,81*	*10,03*	*9,69*	*9,55*	*9,41*	*9,25*	*9,83*	*1,09*
Acide para-coumaroylquinique	0,15	0,12	0,08	0,09	0,07	0,08	0,08	0,09	0,01
Acide para-coumaroylquinique méthylé	0,12	0,18	0,17	0,17	0,18	0,16	0,17	0,16	0,02
Acide para-coumaroylquinique total[2]	*0,27*	*0,30*	*0,25*	*0,26*	*0,25*	*0,24*	*0,24*	*0,25*	*0,03*
Acides hydroxycinnamiques	**10,98**	**11,37**	**10,61**	**10,25**	**10,04**	**9,71**	**9,52**	**10,36**	**1,13**
Phloridzine	0,16	0,17	0,19	0,17	0,16	0,15	0,16	0,17	0,03
Xyloglucoside de phlorétine	0,31	0,32	0,31	0,29	0,29	0,29	0,28	0,30	0,05
Dihydrochalcones	**0,47**	**0,49**	**0,50**	**0,47**	**0,45**	**0,44**	**0.44**	***0,46***	***0,07***

[1]acide caféoylquinique total : somme de l'acide caféoylquinique et de l'acide caféoylquinique méthylé.

[2]acide para-coumaroylquinique total : somme de l'acide para-coumaroylquinique et de l'acide para-coumaroylquinique méthylé.

Moyennes et écarts-types calculés à partir de 3 expériences pour chaque teneur en sucre sur Marie Ménard-2007. * : valeurs significativement différentes (en fonction de l'écart-type calculé).

La teneur en flavan-3-ols, présentée dans le Tableau III-8, correspond à la somme des teneurs en quatre composés ; les deux isomères de (–)-épicatéchine benzylthioether résultent du clivage des liaisons interflavaniques des procyanidines par la réaction de thiolyse (Annexe D.1) et correspondent aux adduits formés entre l'α-toluène-thiol et les unités d'extension des procyanidines. La (+)-catéchine et la (–)-épicatéchine correspondent à la somme des unités terminales des procyanidines (principalement composées de (–)-épicatéchine) et des catéchines monomères.

Les teneurs mesurées en (+)-catéchine et en 4(S)-(–)-épicatéchine benzylthioether sont stables quelle que soit la quantité de saccharose. Concernant la 4(R)-(–)-épicatéchine benzylthioether et la (–)-épicatéchine, une légère diminution est observée lorsque la teneur en saccharose augmente, mais cette réduction est du même ordre de grandeur que celui de l'écart-type (sauf pour les trois valeurs, marquées d'un * dans le Tableau III-8). De plus, les variations de la teneur en flavan-3-ols sont comprises dans l'intervalle définit par la moyenne ± l'écart-type quelle que soit la teneur en saccharose. Une régression linéaire a été effectuée et l'hypothèse d'une pente nulle a été testée, par un test de Student, pour savoir si l'augmentation de la teneur en sucres avait un effet significatif sur la teneur en flavan-3-ols (Tableau III-9).

Tableau III-9 : Test de Student (hypothèse nulle) sur la modification de la mesure de la teneur en flavan-3-ols par des teneurs croissantes en saccharose.

Paramètres	Valeurs
Coefficient de régression ($\hat{\beta}$)	-10,42
Ecart-type sur $\hat{\beta}$	3,72
Intervalle de confiance à 95%	[-19,97 ; -0,87]
Intervalle de confiance à 98%	[-22,91 ; 2,07]

D'après le Tableau III-9, étant donné que l'intervalle de confiance sur l'estimation du coefficient de régression contient zéro pour un niveau de confiance de 98%, nous avons considéré, dans ces conditions, que le saccharose avait un effet négligeable sur la mesure de la teneur en flavan-3-ols. En conclusion, pour une gamme de teneur en saccharose entre 0,02 et 0,59 g saccharose.g^{-1} MF, la thiolyse peut être utilisée pour la quantification des flavan-3-ols dans les pommes imprégnées en saccharose, sans qu'il soit nécessaire de modifier le protocole ou d'appliquer un terme correctif.

Des teneurs croissantes de saccharose ne modifient pas de manière significative le dosage des dihydrochalcones. Néanmoins, des teneurs croissantes en saccharose diminuent les teneurs mesurées en acide para-coumaroylquinique et en acide caféoylquinique et augmentent celles de leurs isomères méthylés respectifs. Le saccharose intensifierait donc la méthylation des acides hydroxycinnamiques. La quantification de la totalité de l'acide

para-coumaroylquinique et de l'acide caféoylquinique totaux étant la somme du composé natif et du composé méthylé (Tableau III-8), l'influence du saccharose semble s'annuler. En effet, les teneurs en acide para-coumaroylquinique total, en acide caféoylquinique total et en acides hydroxycinnamiques sont comprises dans l'intervalle moyenne ± écart-type. Les acides hydroxycinnamiques peuvent donc être également dosés après une thiolyse effectuée sur des produits sucrés, jusqu'à 0,59 g de saccharose.g^{-1} MF.

Les protocoles qui ont ainsi été mis au point nous ont permis de doser les composés au cours des procédés, y compris sur un produit enrichi en sucre, avec une certaine flexibilité. Ils ont été utilisés pour caractériser l'état initial des pommes (chapitre III.2), puis pour suivre les cinétiques de teneur en eau, de teneur en fructose, glucose et saccharose, en acide ascorbique et en composés phénoliques au cours de la DII (chapitre III.3), du séchage convectif (chapitre III.4), et d'une condition d'enchaînement DII / Séchage (chapitre III.5).

III.2.CARACTERISATION DE LA MATIERE PREMIERE

Pour la suite du manuscrit, l'état frais, abrégé PF pour pomme fraîche, fera référence à la composition naturelle de la pomme tandis que l'état initial, fera référence à la composition des échantillons en début d'expérience, c'est-à-dire après pulvérisation de la solution d'anti-brunissement et rinçage de cette dernière ; elle sera notée 0 en référence au temps t = 0 d'un essai ou point initial. Cette distinction n'a de signification que pour les antioxydants, donc pour l'acide ascorbique et les composés phénoliques.

Pour la suite du manuscrit, le terme de « polyphénols totaux » fera référence à la somme des composés phénoliques natifs détectés et quantifiés par CLHP et non à la totalité des polyphénols contenus dans l'échantillon, quantifiable, par exemple, par le dosage de Folin-Ciocalteu. Les polyphénols oxydés, n'ayant pas été quantifiés, ils ne feront pas non plus l'objet de cette étude.

Les teneurs seront exprimées en g ou $mg.g^{-1}$ de MS afin de comparer les variétés ainsi que les années de récolte sur une même base alors que la teneur en eau initiale peut varier. Néanmoins, dans la plupart des études antérieures exprimant la composition des pommes ramenée à la matière fraîche, les teneurs seront également exprimées en g ou $mg.kg^{-1}$ de MF ; les tableaux et figures correspondants sont regroupés en annexe H.

Différents facteurs de variabilité de la matière première sont discutés dans les prochains paragraphes, à savoir la variété, l'année de récolte et l'influence du prétraitement d'anti-brunissement.

Le Tableau III-10 contient les teneurs en composés mesurées à l'état frais en fonction des variétés de pommes et des années de récolte. Pour chaque lot (une année et une variété), les valeurs présentées sont des moyennes sur toutes les expériences réalisées.

Tableau III-10 : Teneurs moyennes (en mg ou g.g^{-1} MS) à l'état frais dans le parenchyme des pommes pour les trois années de récolte étudiées.

Variété	Année de récolte	Composition					
		Eau (g.g^{-1} MS)	Fructose (g.g^{-1} MS)	Glucose (g.g^{-1} MS)	Saccharose (g.g^{-1} MS)	Acide ascorbique (mg.g^{-1} MS)	Polyphénols totaux (mg.g^{-1} MS)
Avrolles	**2006** (n=4)	6,6 ± 0,5	0,44 ± 0,04	0,22 ± 0,02	0,18 ± 0,06	0,08 ± 0,02	n. d.
	2007 (n=3)	7,5 ± 0,4	n. d.	n. d.	n. d.	0,08 ± 0,01	19,2 ± 4,1
Belchard	**2006** (n=6)	7,0 ± 0,6	0,46 ± 0,08	0,16 ± 0,03	0,32 ± 0,06	0,02 ± 0,01	n. d.
	2007 (n=4)	6,3 ± 0,8	n. d.	n. d.	n. d.	0,02 ± 0,002	n. d.
Gala	**2006** (n=2)	7,5	0,56	0,14	0,15	0,05	n. d.
	2007 (n=6; SU: n=4)	7,7 ± 0,3	0,60 ± 0,06	0,12 ± 0,01	0,22 ± 0,04	0,04± 0,02	4,6 ± 1,0
Guillevic	**2006** (n=2)	6,4	0,38	0,10	0,23	0,19	n. d.
	2007 (n=6; SU: n=4)	6,7 ± 0,9	0,40 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,01	11,3 ± 1,0
Marie Ménard	**2007** (n=7; SU: n=5)	7,4 ± 0,6	0,42 ± 0,05	0,17 ± 0,02	0,16 ± 0,04	0,19 ± 0,05	30,9 ± 11,4
	2008 (n=6; SU: n=3)	4,7 ± 0,2	0,51 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,20 ± 0,02	48,0 ± 3,4
Reinette	**2006** (n=2)	6,3	0,47	0,15	0,13	0,10	n. d.
	2007 (n=2)	7,3	n. d.	n. d.	n. d.	0,15	10,1

n : nombre d'expériences pour le calcul de la moyenne ; SU : sucres ; n. d : non déterminé.

III.2.1.Influence de la variété

Quelle que soit la variété, l'eau est le composé principal des pommes et représente environ 87% de la masse du fruit, teneur comparable à celles mesurées dans d'autres études (Demigné *et al.*, 2001 ; Klewicki et Uczciwek, 2008). Gala est la variété étudiée la plus riche en eau, avec une teneur moyenne de 7,6 $g.g^{-1}$ MS, alors que celle des autres variétés se situe plutôt entre 6,5 et 7,0 $g.g^{-1}$ MS (Tableau III-10).

Les variétés présentent peu de différences de teneur en sucre total (Tableau III-10) qui se situe entre 0,75 et 0,94 $g.g^{-1}$ MS. Comme précédemment constaté (Demigné *et al.*, 2001 ; Demigné *et al.*, 2003 ; Wu *et al.*, 2007 ; Klewicki et Uczciwek, 2008), le fructose est le sucre principal avec une teneur de l'ordre de 0,5 $g.g^{-1}$ MS, suivi dans la majorité des cas par le saccharose et le glucose. Très peu de données ont pu être trouvées concernant les variétés étudiées ici. Lors d'une précédente étude sur la variété Belchard, des teneurs inférieures d'environ 30% en glucose et fructose et une teneur similaire en saccharose ont été mesurées (Demigné *et al.*, 2001). Des analyses réalisées par nos partenaires du projet ISAFRUIT (Technical University of Lodz) sur des pommes issues des mêmes lots que pour nos expériences ont confirmé ces proportions, même si les teneurs en sucres mesurées sont supérieures à nos résultats (annexe H).

Les pommes ne sont pas réputées pour leur richesse en acide ascorbique. Néanmoins, des variétés de pommes de table telles que Reinette ou les pommes à cidre ont une teneur moyenne de 0,1-0,2 $mg.g^{-1}$ MS (Tableau III-10) et constituent une source non négligeable d'acide ascorbique ; une pomme de 150 g couvre 25% du besoin journalier d'un adulte. Vrhovsek *et al.* (2004) ont rapporté des valeurs similaires aux nôtres pour la variété Gala et des teneurs trois et quatre fois plus concentrées pour la variété Reinette grise du Canada, mais l'écart-type sur les mesures était, dans ce dernier cas, très élevé comme le montre le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Comparaison des teneurs en acide ascorbique (mg.kg^{-1} MF) des variétés Gala et Reinette aux valeurs trouvées dans la littérature.

Références	Variété	
	Gala	Reinette
2006[1]	*5 ± 2 (n = 4)*	*14 (n = 2)*
2007[1]	*5 ± 2 (n = 6)*	*18 ± 3 (n = 6)*
Vrhovsek *et al.*, (2004)[2]	4 ± 3 (n = 7)	54 ± 27 (n = 6)

n : nombre de expériences pour le calcul de la moyenne.
[1] : mêmes valeurs que dans le Tableau III-10 mais exprimées en base humide.
[2] : pommes récoltées en 2001. Extraction et dosage de l'acide ascorbique dans des conditions similaires aux nôtres : extraction dans de l'acide métaphosphorique (6%) et dosage CLHP-UV.

Les polyphenols sont la principale source du potentiel antioxydant de la pomme (Eberhardt *et al.*, 2000). De plus, de par l'importance de sa consommation, la pomme est la première source de composés phénoliques (Brat *et al.*, 2006). Néanmoins, d'importantes différences existent entre les variétés (Tableau III-10). En effet, avec 30,9 mg.g^{-1} MS de polyphénols totaux (mesuré en 2007) Marie Ménard est environ cinq fois plus concentrée que Gala qui n'en contient que 4,6 mg.g^{-1} MS. Comme décrit dans la littérature, les pommes à cidre (Avrolles, Guillevic, Marie Ménard) sont plus riches en polyphénols que les pommes de table (Gala, Reinette). Des différences de teneurs en polyphénols totaux existent également à l'intérieur de ces deux groupes, la variété la plus concentrée renfermant le double de polyphénols que la variété la moins riche, que ce soit pour les pommes de table ou pour les pommes à cidre (Tableau III-10). Pour ces dernières, les différences entre Marie Ménard, Avrolles et Guillevic sont en accord avec la classification de ces variétés comme étant respectivement amères, aigres et acidulées (Lea, 1995). Nous observons néanmoins que Reinette, variété de pomme de table, et Guillevic, variété de pomme à cidre, ont des teneurs en polyphénols totaux très voisines (Tableau III-10). Le Tableau III-12, compare ces valeurs à celles relevées dans la littérature. Elles sont semblables pour Gala et Guillevic. Pour la variété Avrolles, elles sont similaires à celles publiées par Sanoner *et al*. (1999) mais inférieures de 30% par rapport à l'étude de Guyot *et al.* (2003). Dans le cas de la variété Reinette, nos valeurs sont environ 40% plus faibles que celles de Vrhovsek *et al.* (2004).

Tableau III-12 : Comparaison des teneurs en polyphénols totaux (g.kg^{-1} MF) mesurées sur les variétés Gala et Reinette aux valeurs trouvées dans la littérature.

Références	Variété			
	Avrolles	**Gala**	**Guillevic**	**Reinette**
2007[1]	*2,3 ± 0,4 (n°=°3)*	*0,6 ± 0,1 (n = 6)*	*1,5 ± 0,2 (n = 6)*	*1,3 (n = 2)*
Guyot *et al.*, (2003)[2]	3,2 ± 0,3 (n = 9)	-	-	-
Sanoner *et al.*, (1999)[2]	2,8 ± 0,3 (n = 3)	-	1,7 ± 0,2 (n = 3)	-
Vrhovsek *et al.*, (2004)[3]	-	0,8 ± 0,1 (n = 7)	-	2,1 ± 0,2 (n = 6)

n : nombre d'expériences pour le calcul de la moyenne.
[1] : Mêmes valeurs que dans le Tableau III-10 mais exprimées en base humide.
[2] : Protocoles d'analyses identiques à celui utilisé pour cette étude.
[3] : Protocole d'extraction inconnu et dosage CLHP dans des conditions similaires aux nôtres.

Le Tableau III-13 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 partagé par Avrolles et Guillevic qui ne contiennent pas de catéchines monomères et des procyanidines très polymérisées, et d'autre part, celui commun à Gala, Marie Ménard et Reinette, variétés possédant un profil polyphénolique plus classique. Les procyanidines représentent le principal groupe de polyphénols présents dans la pomme, comme largement observés par différents auteurs. Ici, elles représentent de 58% à 86% du total des polyphénols. La teneur la plus faible a été mesurée sur Reinette (5,89 mg.g^{-1} MS) et la plus élevée sur Marie Ménard (34,06 mg.g^{-1} MS, en 2008). Le composé principal mesuré est la procyanidine B2, avec une teneur entre 0,09 mg.g^{-1} MS pour Avrolles et 4,8 mg.g^{-1} MS pour Marie Ménard. Les procyanidines B1 et B5 sont présentes en plus faible proportion. Le Tableau III-14 décrit la caractérisation des procyanidines. Confirmant la littérature (Sanoner *et al.*, 1999 ; Guyot *et al.*, 2002 ; Guyot *et al.*, 2003), la structure des procyanidines est assez homogène avec principalement de la (–)-épicatéchine en unité d'extension, représentant 75 à 98% des unités selon la variété, et de la (+)-catéchine et de la (–)-épicatéchine en unités terminales. Concernant les unités terminales, la (–)-épicatéchine est largement prédominante (69 à 92%) ; les variétés Gala et Reinette ont une proportion plus importante de (+)-catéchine (23 à 31%), que les variétés de pommes à cidre (8 à 16%). De plus, le degré de polymérisation moyen (DPn) des procyanidines se situe entre 4,0 et 5,2, à l'exception d'Avrolles et Guillevic, variétés pour lesquelles il est très élevé et vaut respectivement 43,0 et 57,3 (Tableau III-14), comme déjà décrit par différents auteurs (Guyot *et al.*, 1997 ; Guyot *et*

al., 1998 ; Sanoner *et al.*, 1999 ; Guyot *et al.*, 2003). Cette différence structurale pourrait avoir des conséquences organoleptiques, déjà observées sur le cidre. En effet, les molécules de faibles DPn (de l'ordre de 2 à 5) contribuent à l'amertume tandis que les molécules de DPn plus élevés (de 6 à 10) sont plutôt responsables de l'astringence (Lea et Arnold, 1978). De plus, il se pourrait que les procyanidines hautement polymérisées, comme dans Avrolles et Guillevic, aient la capacité d'inhiber la polyphénoloxydase (Le Bourvellec *et al.*, 2004a), réduisant ainsi la sensibilité de la pomme au brunissement enzymatique.

Le deuxième groupe en termes d'importance est celui des acides hydroxycinnamiques qui représentent entre 11% (pour Avrolles) et 26% (pour Marie Ménard) du total des polyphénols. Le composé prédominant de ce groupe est l'acide caféoylquinique (Tableau III-13). Il représente plus de 97% des acides hydroxycinnamiques pour Marie Ménard. Ce composé étant le substrat préférentiel de la polyphénoloxydase (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b), une pomme de la variété Marie Ménard sera plus sensible au brunissement enzymatique que celles des autres variétés, à cause de sa richesse en acide caféoylquinique. Le rapport acide caféoylquinique / acide para-coumaroylquinique est également important lorsque les pommes sont transformées. Etant donné que l'acide para-coumaroylquinique agit comme un inhibiteur compétitif de la polyphénoloxydase (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990a), plus ce rapport est élevé, plus la pomme est sensible à l'oxydation enzymatique. Il est environ égal à 2 pour les variétés Avrolles et Guillevic, les variétés les moins sensibles, à 5 pour Gala, à 7 pour Reinette et atteint 36 pour Marie Ménard confirmant la sensibilité de cette variété au brunissement enzymatique.

Les catéchines monomères représentent environ 10% du total des polyphénols, avec des teneurs allant de 0,42 $mg.g^{-1}$ MS pour Gala jusqu'à 3,48 $mg.g^{-1}$ MS pour Marie Ménard sur la récolte 2007 (Tableau III-13), principalement sous la forme (–)-épicatéchine. Les faibles teneurs en catéchines monomères dans les pommes de table peuvent être expliquées par la sélection des variétés effectuée de façon à favoriser une faible sensibilité au brunissement enzymatique pouvant affecter leur valeur commerciale ; ce qui est différent pour les pommes à cidre pour lesquelles une couleur orangée du jus peut être souhaitée (Sanoner *et al.*, 1999). Comme décrit dans la littérature (Sanoner *et al.*, 1999 ; Guyot *et al.*, 2003), les variétés Avrolles et Guillevic sont caractérisées par l'absence de catéchines monomères, un facteur supplémentaire de réduction de leur sensibilité au brunissement enzymatique.

Le groupe de composés phénoliques le moins concentré, mais qui serait caractéristique des pommes, est celui des dihydrochalcones. Il représente seulement entre 0,9% (Guillevic) et 4,1% (Reinette) des polyphenols totaux. Le composé majoritaire de ce groupe est le

xyloglucoside de phlorétine dont les teneurs varient entre 0,06 $mg.g^{-1}$ MS (Gala) et 0,38 $mg.g^{-1}$ MS (Avrolles). Cette faible teneur est en partie due à l'élimination des pépins, riches en dihydrochalcones, lors de la préparation des cubes de pommes qui ont été analysés.

Tableau III-13 : Teneurs en composés phénoliques moyennes (mg.g^{-1} MS) des pommes fraîches en fonction de la variété et de l'année de récolte.

Composé phénolique mg.g MS^{-1}	Avrolles (n = 3)	Gala (n = 6)	Guillevic (n = 6)	Marie Ménard 2007 (n = 7)	Marie Ménard 2008 (n = 6)	Reinette (n = 2)
Polyphénols totaux	**19,2 ± 4,1**	**4,6 ± 1,0**	**11,3 ± 1,0**	**30,9 ± 11,4**	**48,0 ± 3,4**	**10,1**
Procyanidine B1	non détecté	0,06 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,23 ± 0,05	0,31 ± 0,05	0,27
Procyanidine B2	0,09 ± 0,03	0,29 ± 0,07	0,12 ± 0,04	4,00 ± 1,14	4,80 ± 0,42	1,26
Procyanidine B5	0,06 ± 0,05	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,28 ± 0,06	0,34 ± 0,04	0,10
Procyanidines	**16,54 ± 3,25**	**2,99 ± 0,81**	**9,62 ± 0,93**	**18,80 ± 5,75**	**34,06 ± 2,95**	**5,89**
Acide 5'-caféoylquinique	1,12 ± 0,39	0,85 ± 0,24	0,85 ± 0,17	7,36 ± 1,11	10,02 ± 1,58	1,90
Acide 4'-para-coumaroylquinique	0,77 ± 0,26	0,16 ± 0,05	0,44 ± 0,26	0,27 ± 0,07	0,28 ± 0,04	0,28
Acides hydroxycinnamiques	**2,04 ± 0,61**	**1,09 ± 0,27**	**1,60 ± 0,31**	**8,12 ± 1,25**	**10,34 ± 1,61**	**2,54**
(+)-catéchine	-	0,08 ± 0,02	-	0,21 ± 0,05	0,31 ± 0,03	0,24
(–)-épicatéchine	-	0,34 ± 0,04	-	3,28 ± 0,59	2,83 ± 0,50	1,03
Catéchines monomères	**-**	**0,42 ± 0,04**	**-**	**3,48 ± 0,58**	**3,14 ± 0,52**	**1,27**
Phloridzine	0,18 ± 0,10	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,16 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,17
Xyloglucoside de phlorétine	0,38 ± 0,15	0,06 ± 0,01	0,07 ±0,01	0,19 ± 0,05	0,31 ± 0,07	0,25
Dihydrochalcones	**0,56 ± 0,24**	**0,10 ± 0,02**	**0,10 ± 0,02**	**0,37 ± 0,09**	**0,46 ± 0,08**	**0,41**

n : nombre d'expériences pour le calcul de la moyenne.

Tableau III-14 : Caractérisation des procyanidines sur pommes fraîches en fonction de la variété et de l'année de récolte.

	Avrolles (n = 3)	Gala (n = 6)	Guillevic (n = 6)	Marie Ménard 2007 (n = 7)	Marie Ménard 2008 (n = 6)	Reinette (n = 2)
Unité terminale (+)-catéchine (%)	0,2 ± 0,03	6,1 ± 0,3	0,3 ± 0,1	2,2 ± 0,7	2,0 ± 0,5	5,9
Unité terminale (–)-épicatéchine (%)	2,2 ± 0,4	13,3 ± 1,5	1,6 ± 0,5	19,7 ± 2,5	19,3 ± 1,8	19,4
Unité d'extension (–)-épicatéchine (%)	97,6 ± 0,5	80,6 ± 1,7	98,1 ± 0,5	78,1 ± 2,7	78,8 ± 2,3	74,7
Degré de polymérisation moyen	**43,0 ± 7,5**	**5,2 ± 0,5**	**57,3 ± 16,3**	**4,7 ± 0,5**	**4,8 ± 0,5**	**4,0**

n : nombre d'expériences pour le calcul de la moyenne.

III.2.2.Influence de l'année de récolte

Nous avons comparé les teneurs mesurées sur pommes fraîches issues de récoltes différentes pour estimer la variabilité qui existe entre lots d'une même variété et la comparer à celle analysée précédemment entre variétés sur des lots homogènes.

Le composé, hors antioxydants, dont la teneur varie le plus d'une récolte à l'autre est la teneur en eau (Tableau III-10). Ces variations ont atteint 35% pour les deux lots de Marie Ménard, et sont dans les autres cas du même ordre de grandeur que les différences entre variétés.

A l'inverse, les teneurs en sucres et en acide ascorbique sont assez stables d'une année sur l'autre.

Les teneurs en polyphénols totaux ont été comparées sur la variété Marie Ménard ; elles ont augmenté de 50% entre la récolte 2007 et la récolte 2008 (Tableau III-10). Ceci est principalement dû à l'augmentation de la teneur en procyanidines (Tableau III-13), sans que leur degré moyen de polymérisation ne soit modifié (Tableau III-14). Dans la littérature, les observations relatives à la stabilité du profil phénolique d'une année sur l'autre sont parfois contradictoires. Les travaux de van der Sluis *et al.* (2001), confirmés par Guyot *et al.* (2003) sur différentes variétés, montrent une stabilité d'une année à l'autre, sur les années 1996, 1997 et 1998. Au contraire, un effet lié à l'année de récolte, entre les années 2003 et 2004 a été mis en évidence (Lata *et al.*, 2005). Dans une étude sur 56 variétés de pommes, les teneurs en polyphénols étaient généralement plus élevées en 2003 qu'en 2004, y compris pour des variétés étudiées par Van der Sluis *et al.* (2001), comme Golden Delicious ou Cox Orange's. L'effet de l'année de récolte est donc bien réel mais semble être influencé par des paramètres externes au fruit. Les conditions climatiques avant récolte apparaissent comme un facteur important. Lata *et al.* (2005) expliquent la diminution de teneur en polyphénols mesurée dans leur étude, par un climat plus sec et plus froid ayant entraîné un allongement de 1 à 2 semaines de la maturation avant récolte. D'autres facteurs sont également décrits dans la littérature comme agissant sur la teneur initiale en polyphénols. Alors que l'exposition accrue à la lumière du soleil entraîne une augmentation de la teneur en flavonoïdes (Watzl & Rechkemmer, 2001, repris par Causse *et al.*, 2007), aucune différence n'est observée sur les teneurs en phloridzine, en acide caféoylquinique et en catéchines monomères entre le côté du fruit exposé au soleil et celui à l'ombre (Awad *et al.*, 2000). Enfin, une teneur supérieure en polyphénols totaux peut être obtenue par une charge de l'arbre moins importante (Causse *et al.*, 2007).

III.2.3.Influence du prétraitement « anti-brunissement »

De manière à avoir un lot homogène, environ 500 g de cubes de pommes doivent être découpés pour chaque expérience. Le temps de découpe pouvant atteindre trois heures pour les variétés de pommes de plus petit calibre, une solution visant à limiter au maximum l'oxydation enzymatique des polyphénols a été pulvérisée sur les cubes de pommes juste après découpe. Or, cette solution contient de l'acide ascorbique qui va diffuser dans les morceaux de pomme pendant la durée totale de coupe d'un lot et s'additionner à l'acide ascorbique contenu à l'état frais dans les pommes, sans être totalement éliminée lors du rinçage des cubes avant expérience. Cette différence de teneur en acide ascorbique, entre l'état frais (PF) et l'état initial (0) est illustrée dans le Tableau III-15. Nous avons également vérifié que ce prétraitement permet de bien conserver une teneur en polyphénols totaux identique entre la pomme fraîche et le temps t = 0 (Tableau III-15).

Tableau III-15 : Comparaison des teneurs moyennes en acide ascorbique et en polyphénols dans le parenchyme des pommes entre l'état frais (PF) et de l'état initial (0), selon les variétés et les années de récolte.

Variété	Année de récolte	Composition			
		Acide ascorbique ($mg.g^{-1}$ MS)		Polyphénols totaux ($mg.g^{-1}$ MS)	
		PF	0	PF	0
Avrolles	**2006** (n=4)	0,08 ± 0,02	1,7 ± 0,6	n. d.	n. d.
	2007 (n=7; PP: n=3)	0,08 ± 0,01	1,6 ± 0,7	19,2 ± 4,1	20,5 ± 4,7
Belchard	**2006** (n=6)	0,02 ± 0,01	0,7 ± 0,1	n. d.	n. d.
	2007 (n=4)	0,02 ± 0,002	1,6 ± 0,8	n. d.	n. d.
Gala	**2006** (n=4)	0,05 ± 0,01	0,5 ± 0,3	n. d.	n. d.
	2007 (n=6)	0,04 ± 0,02	0,7 ± 0,2	4,6 ± 1,0	4,3 ± 0,7
Guillevic	**2006** (n=2)	0,19	1,2	n. d.	n. d.
	2007 (n=6)	0,14 ± 0,01	1,1 ± 0,3	11,3 ± 1,0	17,6 ± 2,2
Marie Ménard	**2007** (n=7)	0,19 ± 0,05	1,2 ± 0,4	30,9 ± 11,4	31,9 ± 13,3
	2008 (n=6)	0,20 ± 0,02	2,3 ± 1,0	48,0 ± 3,4	50,5 ± 3,0
Reinette	**2006** (n=2)	0.10	0,9	n. d.	n. d.
	2007 (n=6; PP: n=2)	0,15 ± 0,02	0,7 ± 0,3	10,1 ± 1,0	10,9

n : nombre de expériences pour le calcul de la moyenne ; PP : polyphénols totaux.

D'après le Tableau III-15, aucune variation significative de la teneur en polyphénols totaux entre les pommes fraîches, juste après découpe, et les pommes découpées, pulvérisées, rincées, n'est observée, ce qui prouve l'efficacité de la solution de prétraitement employée. La légère différence observée entre ces deux instants est vraisemblablement due à un démarrage très rapide de l'oxydation par la PPO lors de la découpe des pommes qui ont servi à la caractérisation de l'état frais. Concernant les teneurs en acide ascorbique, le temps de découpe

étant très variable selon les variétés (Annexe A), principalement à cause des différences de calibre entre les pommes étudiées, le temps entre la pulvérisation et le rinçage des cubes a été très variable : de 0,5 h à 3 h. L'acide ascorbique de la solution s'imprègne d'autant plus et diffuse d'autant plus profondément vers le centre du cube que le temps de découpe est long. Ainsi, l'augmentation de teneur en acide ascorbique entre l'état frais et l'état initial est plus importante (600 à 1700 %) pour les pommes à cidre, de calibre plus petit et moins homogène, qui sont donc plus longue à être découpées en cubes, que pour les pommes de table, plus facile à couper en cubes, pour lesquelles cette augmentation est tout de même de 350 à 900 % (sauf pour Belchard).

La composition (eau, sucres, acide ascorbique et composés phénoliques) a été caractérisée pour l'état frais et pour l'état initial des pommes, ce dernier correspondant aux débuts des expériences de déshydratation. Il a été montré que la variété est un paramètre important influençant principalement la teneur en acide ascorbique et en polyphénols. Des différences de profils polyphénoliques entre variétés ont également été mises en évidence. L'année de récolte a aussi montré son importance sur la composition de la matière fraîche, certainement modulée par les conditions climatiques, voire de culture.

Cette variabilité biologique a sérieusement compliqué l'organisation des essais et l'analyse de l'impact des procédés de déshydratation sur le devenir des composés nutritionnels. En effet, cette étude repose sur des comparaisons entre des essais qui auraient dû être réalisés la même année, mais ceci ayant été impossible, l'effet de l'année de récolte sera considéré dans l'étude relative à chaque procédé.

III.3.ETUDE DE LA DESHYDRATATION - IMPREGNATION PAR IMMERSION (DII)

Dans cette section, l'influence du procédé de déshydratation osmotique sur les transferts de matière et sur la rétention de l'acide ascorbique et des composés phénoliques sera discutée. Les incidences liées à la matière première, à l'année de récolte et à la variété, seront examinées avant celle relative à la température de la solution osmotique.

Pour chaque variable, une première partie traitera de l'analyse des transferts de matière : perte en eau, en fructose et en glucose, et imprégnation en saccharose. Une deuxième partie s'intéressera à l'effet de la DII sur les composés antioxydants : l'acide ascorbique et les composés phénoliques.

III.3.1.Allure des courbes et répétabilité

La répétabilité des mesures des cinétiques relatives aux transferts de matière et à la perte des composés antioxydants a été évaluée par la réalisation de quatre expériences de DII, à 45 °C, dans une solution de saccharose à 60 °B, sur la variété Avrolles, récolte 2006, et trois expériences dans les mêmes conditions opératoires, sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (Tableau II-A). Ces essais permettent aussi d'appréhender l'allure des cinétiques des pertes ou gains en composés suivis.

L'incertitude sur les différentes expériences est à la fois liée à la répétabilité de la mise en œuvre du procédé et à celle relative aux analyses effectuées (discutée en II.3.2.5 et II.3.3.5). De manière à calculer une incertitude de mesure qui ne dépende pas du temps de prélèvement, l'écart-type indiqué sur chaque figure ou tableau a été calculé sur la moyenne des expériences d'un même lot (3 ou 4 expériences), en prenant la racine carrée de la moyenne des variances calculées à chaque prélèvement. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III-16 pour l'eau, les sucres et l'acide ascorbique et dans le Tableau III-17 et le Tableau III-18 pour les composés phénoliques.

III.3.1.1.Transferts de matière

Les deux principaux transferts de matière qui ont lieu lors d'une DII sont la perte en eau et le gain en solutés. Ils sont présentés en fonction du temps sur la Figure III-2 et la Figure III-3, respectivement. Les cinétiques d'évolution des teneurs en sucres sont présentées en fonction du temps et complétées par une représentation en fonction de la perte en eau, sur la Figure

III-5 pour le saccharose, sur la Figure III-6 pour le glucose et sur la Figure III-7 pour le fructose.

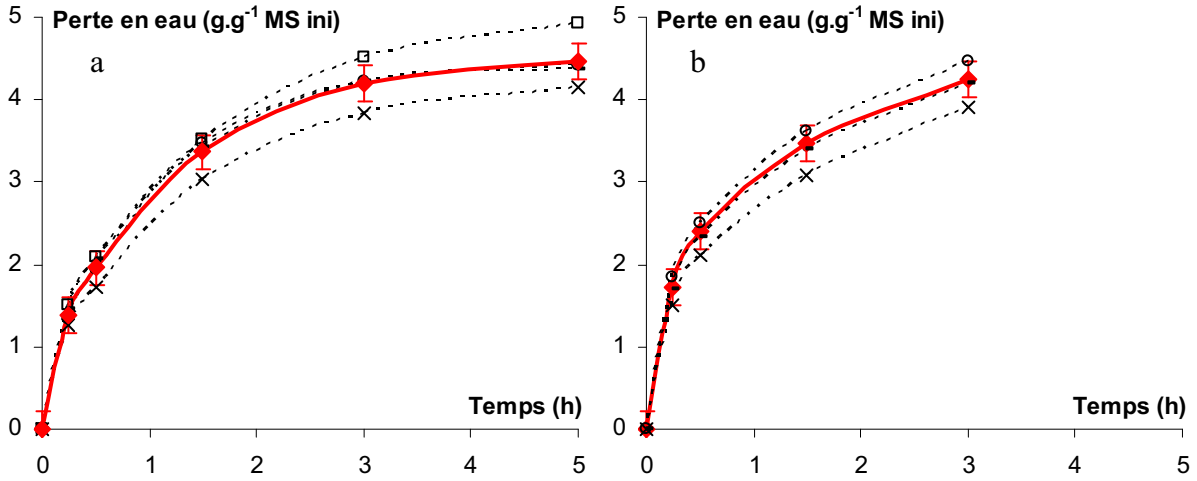


Figure III-2 : Cinétiques de perte en eau en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 expériences sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a) et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (b). **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

D'après la Figure III-2, la perte en eau augmente avec une allure « logarithmique » avec le temps de DII. Pour les deux variétés étudiées, trois heures de DII à 45 °C permettent d'atteindre une perte en eau moyenne de 4,2 $g.g^{-1}$ MS ini, perte qui augmente moins vite par la suite pour atteindre 4,5 $g.g^{-1}$ MS ini au bout de 5 h. 50 à 55% de l'eau initiale est ainsi éliminée au bout 3 h, dont la moitié l'est seulement au bout de 0,5 h. Ces résultats sont en accord avec la littérature ; les transferts de matière ont lieu essentiellement dans les deux premières heures du procédé avec une intensité maximale lors de la première demi-heure de DII, (Raoult-Wack *et al.*, 1991 ; Saurel *et al.*, 1994 ; Kowalska et Lenart, 2001). La Figure III-4a compare ces résultats avec des résultats publiés obtenus dans des conditions similaires aux nôtres. Logiquement, la perte en eau dans nos essais est comprise entre celles observées par Saurel (1993) et Thémelin (1994) sur des pommes de la variété Granny Smith, à 50 et 41 °C, respectivement. A noter également que dans les essais de Thémelin, le rapport surface / volume était deux fois faible (3 cm^{-1} contre 6cm^{-1}, dans nos expériences), induisant des pertes en eau beaucoup plus lentes.

La répétabilité sur la mesure de la perte en eau est satisfaisante dans les deux cas et les cinétiques sont proches et bien ordonnées. L'écart-type pour ces deux lots est le même et s'élève à 0,20 $g.g^{-1}$ MS ini (Tableau III-16).

Outre l'analyse de la répétabilité, la Figure III-3 permet de comparer les deux modes de calcul du gain en solutés, à l'étuve (Équation II–3) ou par CHLP (Équation II–4).

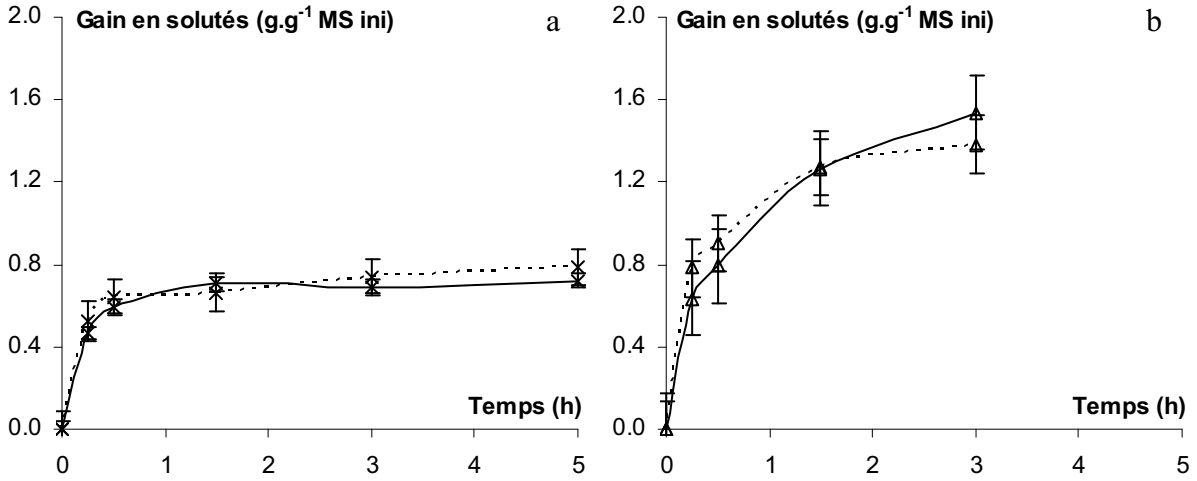


Figure III-3 : Cinétiques de gain en solutés en fonction du temps lors d'une DII et comparaison de deux méthodes de mesures.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). **Gain en solutés calculé après une mesure à l'étuve : trait pointillé ou après analyse des sucres par CLHP : trait plein.** Moyenne ± écart-type (sur 4 expériences présentées en annexe I) sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a) et (sur 3 expériences présentées en annexe I) sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (b).

La Figure III-3 montre que les deux moyens de mesurer le gain en solutés sont équivalents quel que soit le temps de DII, confirmant l'hypothèse que l'essentiel des transferts de solutés est quantitativement représenté par l'imprégnation en saccharose et les pertes en fructose et en glucose.

Le gain en solutés est quantitativement beaucoup moins important (d'un facteur de 3 à 6) que la perte en eau (Figure III-2). Dans le projet ISAFRUIT, cet effet était recherché et avait conditionné le choix de la nature de la solution osmotique. Alors que sur la Figure III-3a, le gain en solutés atteint un plateau vers 0,7 $g.g^{-1}$ MS ini, dès 0,5 h, la Figure III-3b, révèle un gain en solutés qui augmente continuellement pendant 3 h et atteint 1,4 $g.g^{-1}$ MS ini, la moitié de la perte étant atteinte dès la première demi-heure. Cette différence entre lots, faisant intervenir des années de récoltes et des variétés différentes sera traitée par la suite. La Figure III-4b, compare ces résultats avec la littérature. Les résultats relatifs à notre condition B sont proches des résultats publiés mais ceux de notre condition C sont nettement supérieurs pour le gain en solutés.

Les écarts-types montrent une bonne répétabilité des mesures. Ils sont plus faibles quand les gains en solutés finaux sont plus faibles (Tableau III-16). Néanmoins, calculés en valeurs relatives, ces écarts-types sont similaires et compris entre 10 et 12%. Par la suite, le gain en

solutés fera référence au gain en solutés calculé à partir des teneurs en matière sèche mesurées à l'étuve.

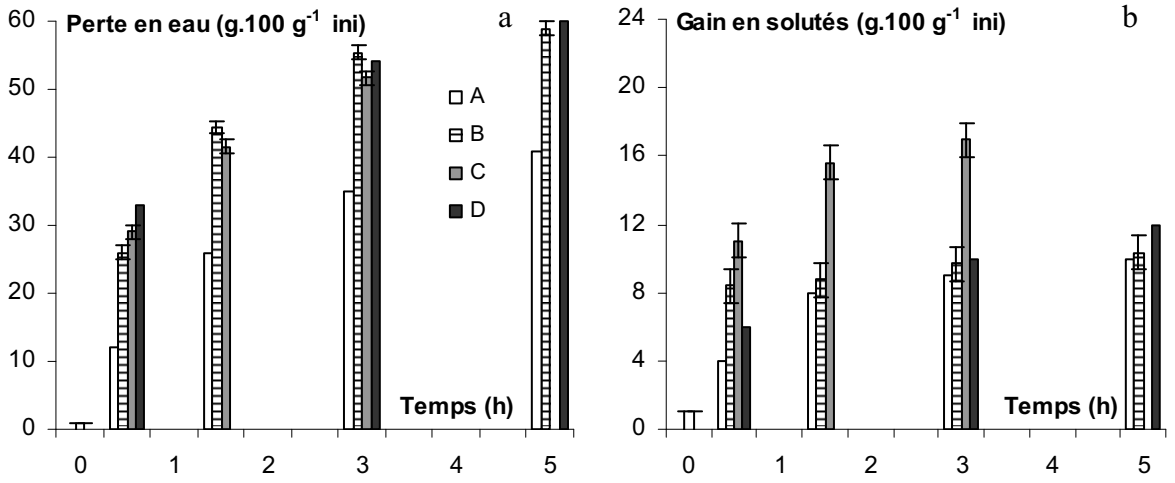


Figure III-4 : Comparaison des données obtenues avec la bibliographie pour la perte en eau (a) et le gain en solutés (b).

A : DII réalisée sur des rondelles (diamètre : 20 mm, épaisseur : 10 mm) de Granny Smith, à 41 °C, dans une solution de saccharose à 59 °B, avec un rapport produit / solution : 1/17 (Thémelin, 1994).

B : Résultats présentés en Figure III-2 et Figure III-3, a : Avrolles, cubes 1 cm^3, 45°C, 60 °B, rapport produit / solution : 1/20.

C : Résultats présentés en Figure III-2 et Figure III-3, b : Marie Ménard, cubes 1 cm^3, 45°C, 60 °B, rapport produit / solution : 1/20.

D : DII réalisée sur des cubes (arête : 0,9 cm) de Granny Smith, à 50 °C, dans une solution de saccharose à 60 °B, avec un rapport produit / solution : 1/20 (Saurel, 1993).

Le saccharose, seul composé de la solution osmotique, a été suivi en fonction du temps de DII et les cinétiques sont présentées sur la Figure III-5.

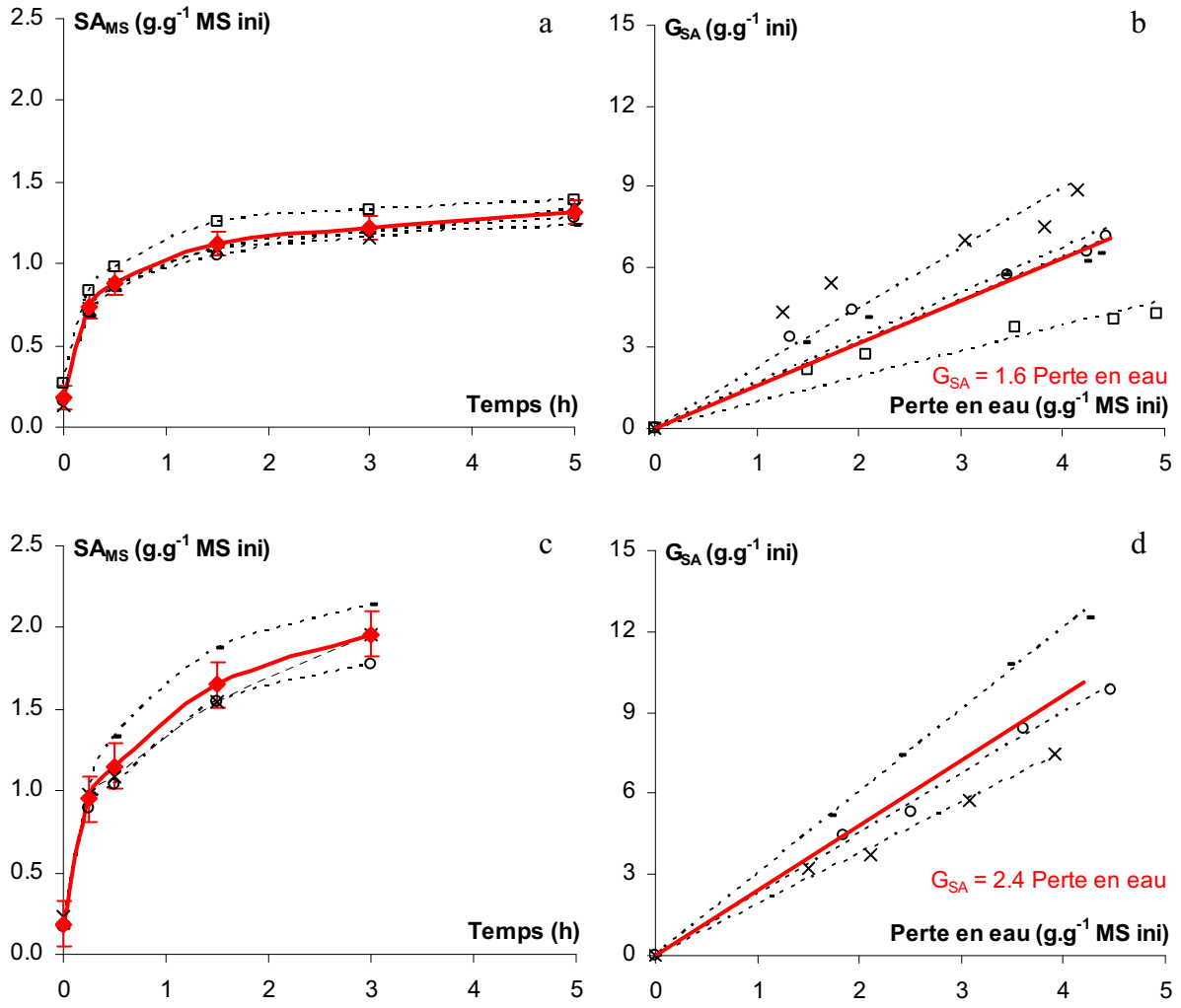


Figure III-5 : Cinétiques d'évolution des teneurs en saccharose (SA_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des gains correspondants (G_{SA}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 expériences sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a, b) et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (c, d). **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

Partant d'une concentration initiale de 0,18 $g.g^{-1}$ MS ini, la teneur en saccharose croît rapidement dès 0,25 h puis plus doucement (Figure III-5a, c). Au bout de 3 h, la teneur est multipliée par un facteur de 7 à 11 et se stabilise dès 3 h. D'après la Figure III-5b et d, le gain en saccharose (Équation II–11) augmente relativement linéairement avec la perte en eau, avec des coefficients de régression très satisfaisants. Pour des teneurs en eau finales similaires, le gain en saccharose atteint des valeurs comprises entre 6,7 et 10,0 $g.g^{-1}$ ini.

La répétabilité des cinétiques de teneur en saccharose est satisfaisante. Néanmoins, l'écart-type de la Figure III-5a, est plus faible que celui de la Figure III-5c avec 0,07 contre 0,14 $g.g^{-1}$ MS ini (Tableau III-16).

Les valeurs de pentes de régression linéaires entre les gains ou pertes des trois sucres en fonction de la perte en eau, figurant sur les Figure III-5, Figure III-6 et Figure III-7, b et d, sont calculées en faisant la moyenne, pour chaque composé, des pentes des différentes expériences d'un même lot. A partir de ces mêmes pentes, les écarts-types sur ces pentes moyennes ont été calculés et sont présentés pour chaque composé dans le Tableau III-16.

Les cinétiques d'évolution des teneurs en fructose et en glucose, composés propres de la pomme susceptibles de migrer dans la solution sont présentées sur la Figure III-6, pour le fructose et Figure III-7, pour le glucose.

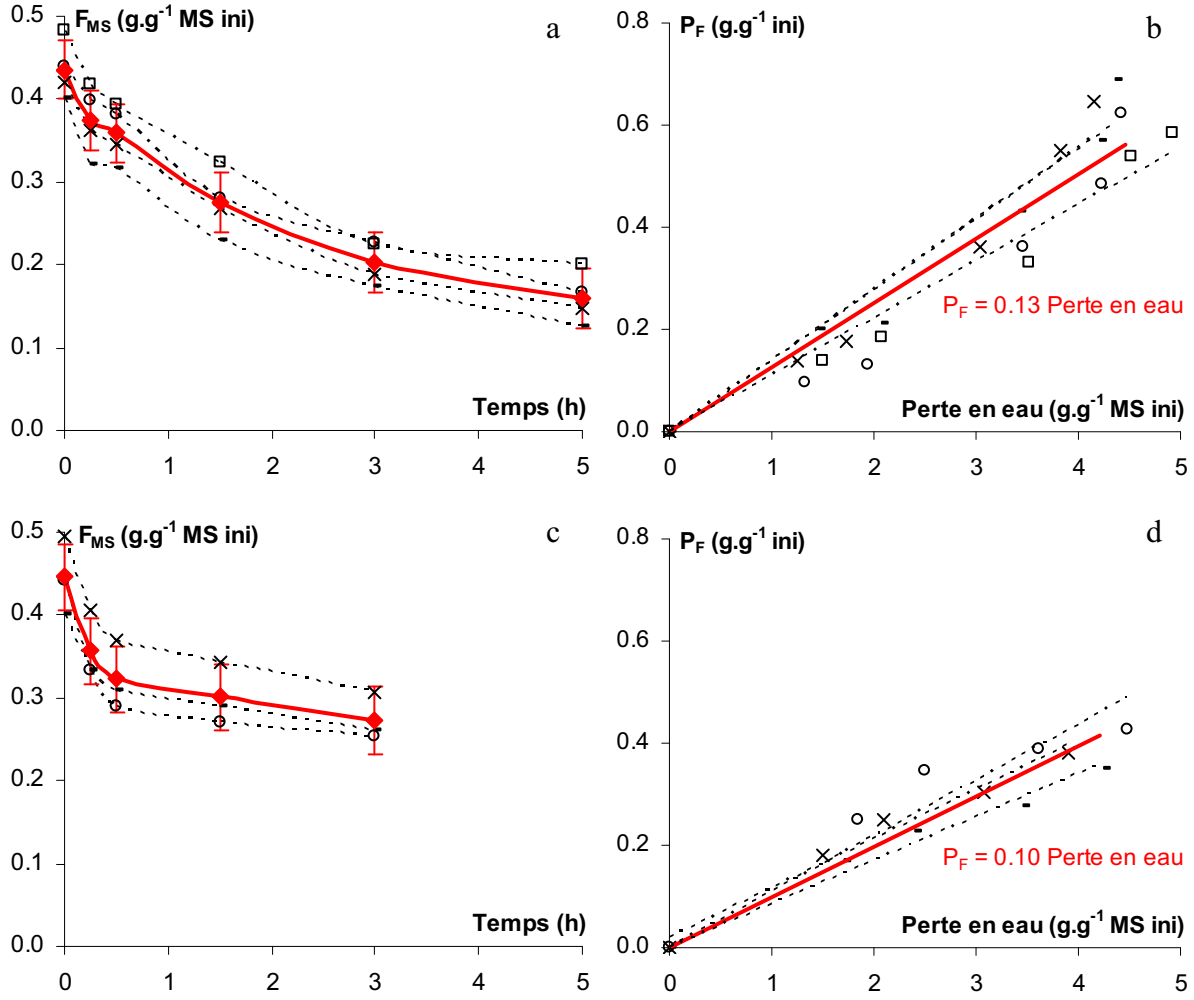


Figure III-6 : Cinétiques d'évolution des teneurs en fructose (F_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_F) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 expériences sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a, b) et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (c, d). **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

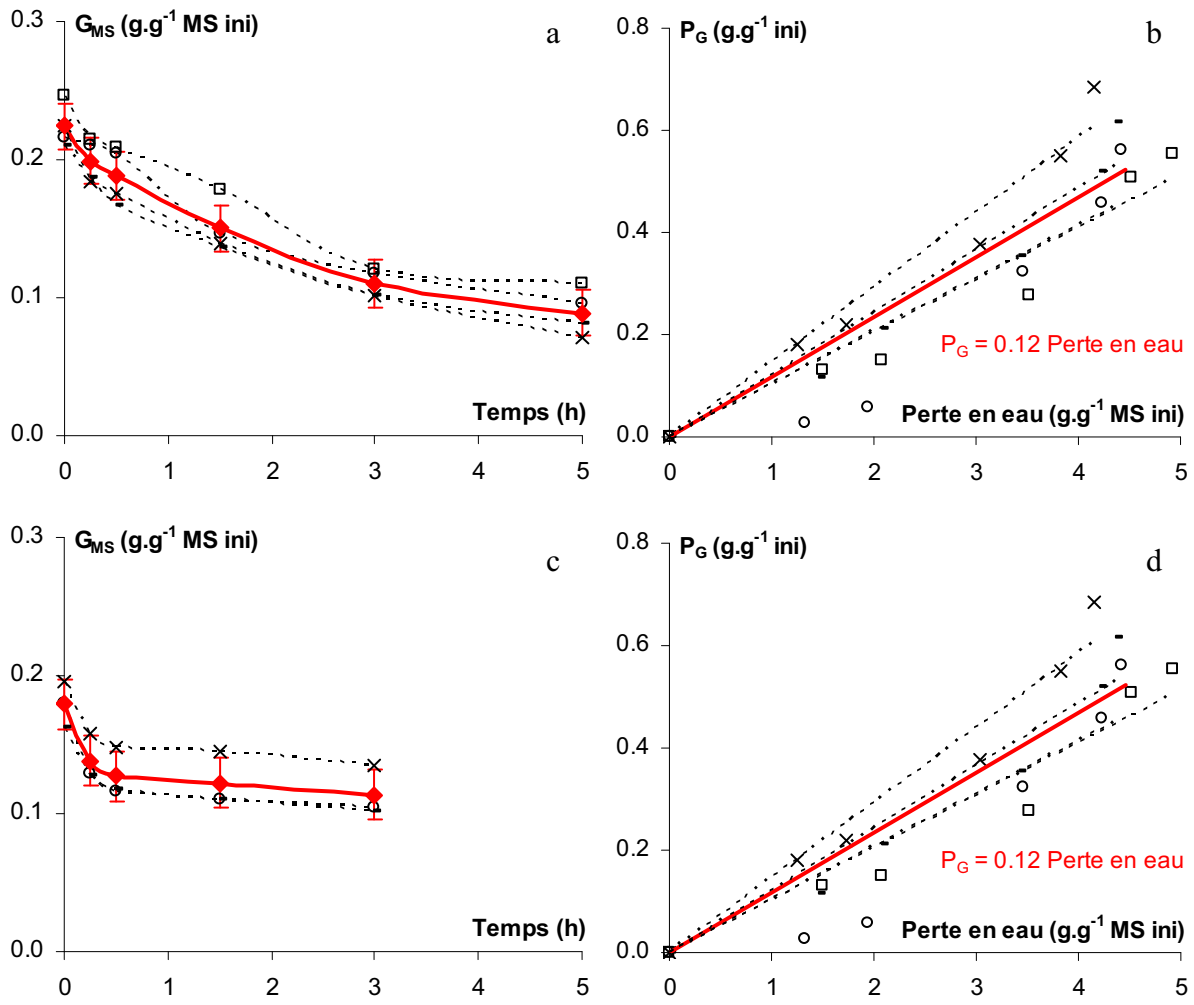


Figure III-7 : Cinétiques d'évolution des teneurs en glucose (G_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_G) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 expériences sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a, b) et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (c, d). **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

Les teneurs initiales en fructose et en glucose sont légèrement différentes d'un essai à l'autre pour un même lot. De plus, la teneur en fructose est environ le double de celle en glucose (0,44 contre 0,20 g.g^{-1} MS ini). Malgré cette différence initiale, les allures des cinétiques de teneurs en fructose (Figure III-6) et en glucose (Figure III-7) au cours du temps sont similaires avec une décroissance continue de type « exponentiel ». Dans le cas de Marie Ménard (2007), la décroissance est plus accentuée durant la première heure. De manière à examiner les résultats en valeurs relatives pour réduire l'effet des différences de teneurs initiales, les pertes en fructose et en glucose ont été calculées (Équation II–12 ; Figure III-6b, d et Figure III-7b, d). Dans les deux cas, elles sont corrélées linéairement à la perte en eau et atteignent pour une perte en eau de 4,2 g.g^{-1} MS ini, une perte comprise entre 40 et 50% de la valeur initiale. Le fait que les pertes en monosaccharides soient linéaires avec la perte en eau

suggère que ces derniers sont probablement majoritairement perdus par le flux d'eau sortant du produit confirmant ainsi l'hypothèse relative au fructose émise par Saurel (1993) qui décrivait le transfert de fructose du produit vers la solution comme la résultante d'un phénomène de diffusion propre de ce soluté et d'un phénomène d'entraînement par le flux d'eau sortant. Des expériences à visée technologique vont nous permettre d'émettre des hypothèses quant à la nature de la migration du fructose dans la solution osmotique. La Figure III-8 compare la perte en eau et la teneur en fructose par rapport au temps pour deux natures de solution osmotique, la première étant une solution de saccharose à 60 °B et la deuxième étant un mélange à 50% (m/m) de pur jus de pommes et de solution de saccharose à 60 °B, de concentration égale à 37,5 °B.

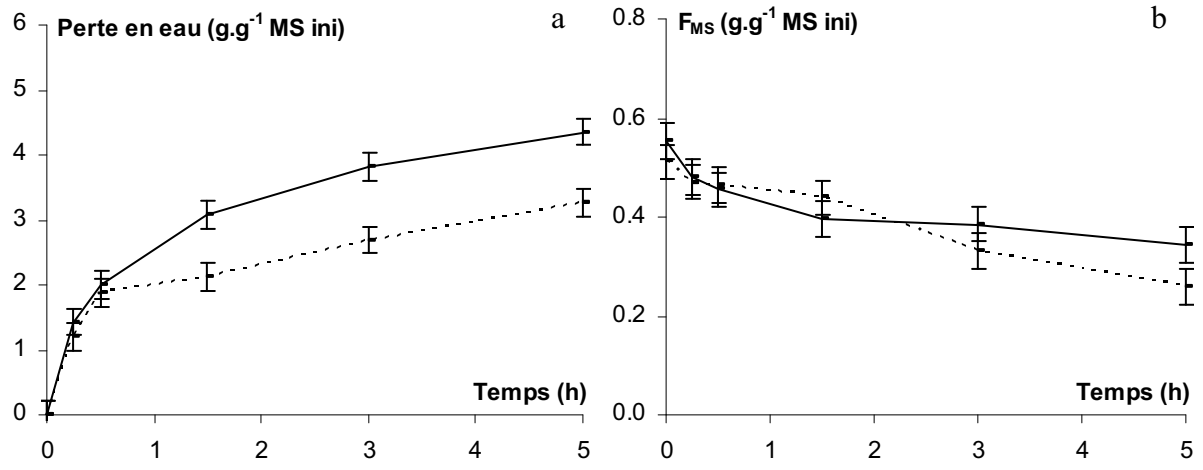


Figure III-8 : Incidence de la nature et de la concentration de la solution osmotique sur les cinétiques de perte en eau (a) et de teneur en fructose (F_{MS}, b) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 sur la variété Gala (-), récolte 2006. **Trait pointillé** : une expérience dans une **solution à 37,5 °B composée à 50% (m/m) de jus de pommes et d'une solution à saccharose à 60 °B**. **Trait plein** : moyenne de deux expériences dans une **solution de saccharose à 60 °B**. Ecart-type issu de l'étude de répétabilité réalisée sur Avrolles, récolte 2006 (Tableau III-16).

Alors qu'il n'y a pas de fructose dans la solution à 60 °B, du fructose, venant du jus de pomme, est présent dans la solution à 37,5 °B ; il n'y a donc a priori pas les mêmes écarts de concentration en fructose entre le produit et la solution osmotique pour les deux solutions, l'écart étant plus grand pour la solution à 60 °B. Pour une même teneur initiale, si le fructose diffusait de la pomme vers la solution, la diminution de la teneur serait plus importante pour la solution à 60 °B. Or d'après la Figure III-8b, les évolutions des teneurs en fructose sont significativement similaires. L'hypothèse d'un transport purement diffusif n'est donc pas envisageable. De plus, la même perte en eau est atteinte au bout de 1,5 h pour la solution à 60 °B et au bout de 5 h pour la solution à 37,5 °B (Figure III-8b) pour des teneurs en fructose très proches. Ainsi, quelle que soit la concentration de la solution, les pertes en fructose

semblent fortement corrélées à la perte en eau favorisant l'hypothèse de l'entraînement du fructose par le flux d'eau sortant.

Dans les deux cas, les courbes relatives aux différents essais sont ordonnées en fonction de la teneur initiale, sans qu'elles ne se croisent, ce qui suggère une répétabilité, de la procédure expérimentale et des dosages, meilleure que celle donnée par l'écart-type calculé et présenté dans le Tableau III-16.

Le fructose et le glucose ayant des comportements similaires, une même précision sur les cinétiques et une même masse molaire (180,2 $g.mol^{-1}$), seules les cinétiques relatives au fructose, composé le plus concentré, seront présentées pour la suite du manuscrit ; les cinétiques relatives au glucose sont présentées en annexes (annexe I).

III.3.1.2.Acide ascorbique

Les résultats relatifs à l'acide ascorbique sont présentés sur la Figure III-9.

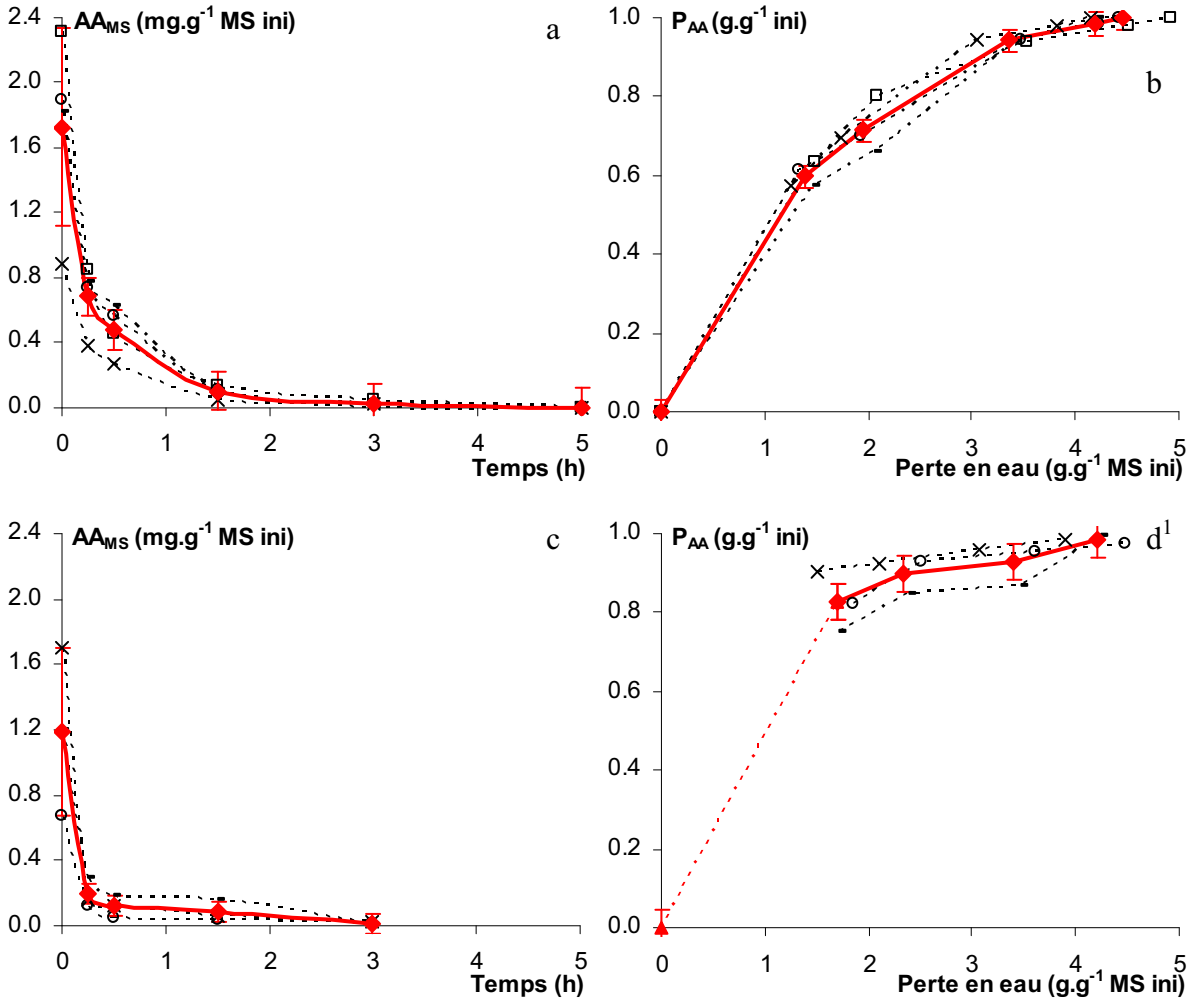


Figure III-9 : Cinétiques d'évolution des teneurs en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a, c), et des pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 expériences sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a, b) et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (c, d). **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

[1] : La perte étant très importante pour cette condition et n'ayant pas de points intermédiaires pour une perte en eau entre 0 et 1,7 $g.g^{-1}$ MS ini, le lissage entre les deux premiers points est très hypothétique.

Comme nous avons vu en III.1, la teneur initiale des expériences est la somme de l'acide ascorbique de la pomme et de l'acide ascorbique provenant de la solution d'anti-brunissement pulvérisée qui sera localisé principalement dans les couches externes des cubes de pommes.

L'allure générale de ces courbes fait apparaître deux phases (Figure III-9). La première, correspond à une décroissance très rapide de la teneur moyenne : pour une perte en eau d'environ 1,5 $g.g^{-1}$ MS ini (équivalent à 0,25 h de DII), une perte d'au minimum 0,6 $g.g^{-1}$ ini d'acide ascorbique est enregistrée. Ensuite, la perte se poursuit plus lentement jusqu'à être

totale en fin de procédé (Figure III-9b, d). Lors d'une étude de DII de kiwi (en tranches de 4 mm) à 40 °C (solution de saccharose à 62 °B, rapport produit / solution : 1/10), la perte n'était que de 0,3 $g.g^{-1}$ ini au bout de 3,5 h (Vial *et al.*, 1991). Deux raisons peuvent expliquer la différence entre ce résultat et le nôtre : une plus faible température (de 5 °C) et une teneur en acide ascorbique de 25 à 150 fois plus élevée dans le kiwi (sans prétraitement) qui semble plus vraisemblable.

Avrolles ayant un plus petit calibre que Marie Ménard, son temps de découpe est nettement plus long. Pendant sa préparation en 2006, une quantité d'acide ascorbique moyenne beaucoup plus importante a pénétré dans les cubes de pommes par rapport à celle de Marie Ménard en 2007 (Tableau III-15). Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la diffusion, vers l'intérieur des cubes, a été plus profonde lors de la préparation des essais Avrolles, 2006. Il est alors logique que la phase de décroissance rapide pendant le début de la DII, induisant une diffusion vers la solution, s'étende sur 1 h pour Avrolles et sur 20 min pour Marie Ménard (Figure III-9a, c).

Si nous ne prenons pas en compte le point initial pour lequel la variabilité est due au prétraitement, les cinétiques d'évolution des teneurs en acide ascorbique sont très répétables, avec un écart-type de 0,1 $g.g^{-1}$ MS ini.

Globalement, l'essentiel de l'acide ascorbique disparaît très rapidement et la quantité résiduelle en fin de traitement est négligeable. Quand l'ensemble des données relatives à ce composé est examiné, aucune incidence de l'année de récolte, de la variété de pommes ou de la température de la solution osmotique n'a pu être mise en évidence (annexe J). La température doit pourtant théoriquement avoir un impact ; celui a été évalué lors d'études sur des fruits tropicaux (Heng *et al.*, 1990 ; Vial *et al.*, 1991 ; Jiokap-Nono *et al.*, 2001a ; Jiokap-Nono *et al.*, 2001b), où sans prétraitement utilisant de l'acide ascorbique, la teneur en acide ascorbique était homogène dans le fruit permettant d'observer une incidence. Par exemple, une augmentation de 40 à 50 °C a eu pour conséquence de tripler la perte en acide ascorbique observée lors de la DII de kiwi (Vial *et al.*, 1991).

Tableau III-16 : Ecarts-types calculés pour la perte en eau et les teneurs et les pertes respectives en sucres et en acide ascorbique pour les deux essais de répétabilité, lors d'une DII.

	Ecart-type	
	Avrolles 2006 (n = 4)	**Marie Ménard 2007** (n = 3)
Perte en eau (PE ; $g.g^{-1}$ MS ini)	0,21	0,22
Gain en solutés « étuve » ($g.g^{-1}$ MS ini)	0,09	0,14
Gain en solutés « CLHP » ($g.g^{-1}$ MS ini)	0,03	0,18
Teneur en saccharose (SA_{MS} ; $g.g^{-1}$ MS ini)	0,07	0,14
Pente du gain en saccharose (G_{SA}) en fonction de la perte en eau	0,5	0,6
Teneur en glucose (G_{MS} ; $g.g^{-1}$ MS ini)	0,02	0,02
Pente de la perte en glucose (P_G) en fonction de la perte en eau	0,01	0,01
Teneur en fructose (F_{MS} ; $g.g^{-1}$ MS ini)	0,04	0,04
Pente de la perte en fructose (P_F) en fonction de la perte en eau	0,02	0,01
Teneur en acide ascorbique (AA_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,12	0,06
Perte en acide ascorbique (P_{AA} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,03	0,05

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 expériences sur la variété Avrolles, récolte 2006 et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. n = nombre d'expériences.

Les écarts-types présentés dans le Tableau III-16 seront ceux figurant sur les figures représentées, respectivement en fonction de l'année, pour évaluer l'incidence de l'année de récolte, de la variété de pommes et de la température de la solution osmotique.

III.3.1.3.Polyphénols

La répétabilité des mesures des cinétiques relatives aux composés phénoliques a été étudiée uniquement sur les trois essais réalisés sur Marie Ménard (récolte 2007).

Les cinétiques d'évolution des teneurs et des pertes en polyphénols totaux sont présentées sur la Figure III-10.

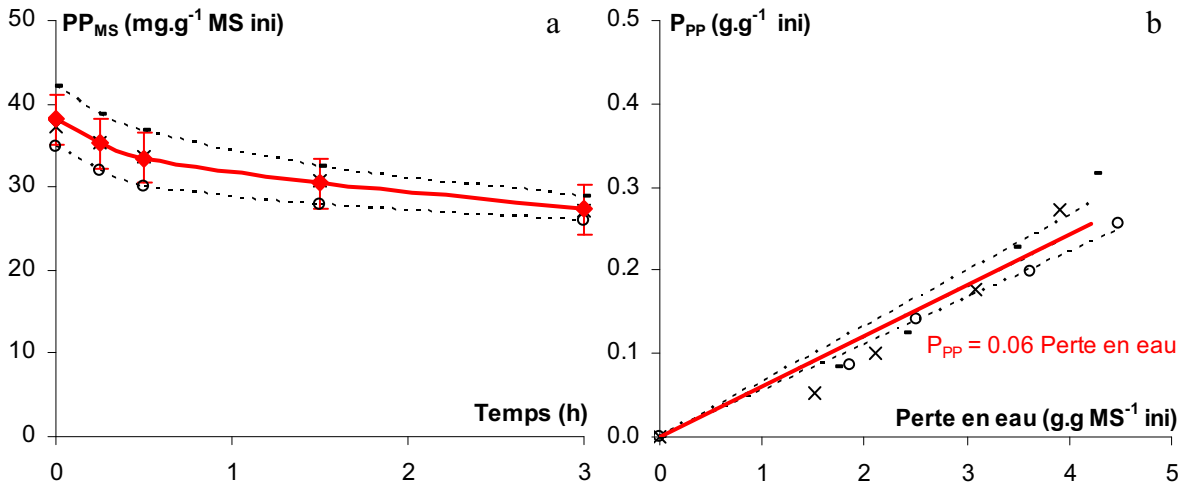


Figure III-10 : Cinétiques d'évolution des teneurs en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

D'après la Figure III-10a, la diminution de la teneur en polyphénols totaux est relativement limitée. Elle est plus importante lors de la première demi-heure : la teneur initiale moyenne de 38 $mg.g^{-1}$ MS ini est réduite à 33 $mg.g^{-1}$ MS ini au bout de 0,5 h pour finir à 27 $mg.g^{-1}$ MS ini, soit une perte finale d'environ 28%, bien moindre que celle de l'acide ascorbique. Comme dans le cas des sucres, la perte est linéairement avec la perte en eau (Figure III-10b).

L'écart-type sur la teneur en polyphénols totaux est d'environ 3 $mg.g^{-1}$ MS ini (Tableau III-18). La répétabilité sur la mesure d'une cinétique est probablement bien meilleure car les courbes sont ordonnées en fonction des teneurs initiales. L'écart-type sur la moyenne de la pente de la perte en polyphénols totaux en fonction de la perte en eau est présenté dans le Tableau III-18.

Afin d'appréhender le comportement des différents composés phénoliques, les figures suivantes présentent, par ordre de teneur décroissante dans la pomme, les cinétiques relatives

aux familles de composés phénoliques et de leurs représentants majoritaires ; les écarts-types sur ces mesures étant résumés dans le Tableau III-18.

La Figure III-11 présente les cinétiques d'évolution des teneurs en procyanidines, composés polymérisés qui représentent 61% des polyphénols de Marie Ménard, récolte 2007 (Tableau III-13).

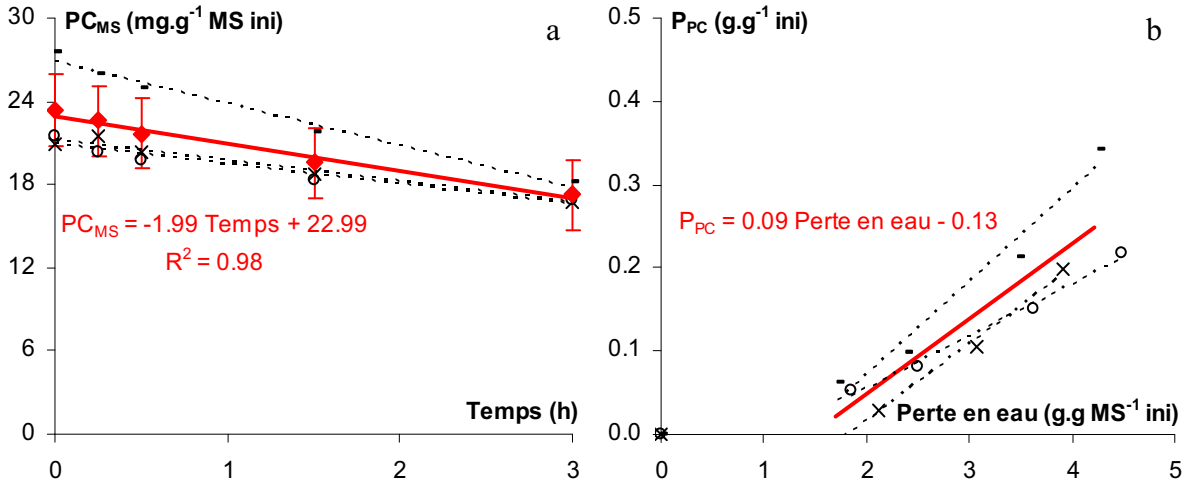


Figure III-11 : Cinétiques d'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PC}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

Alors que les allures des cinétiques des teneurs en polyphénols totaux avaient plutôt des allures exponentielles, celles des procyanidines sont linéaires en fonction du temps de DII. Au bout de 3 h, la teneur initiale de 23 $mg.g^{-1}$ MS ini est réduite à 17 $mg.g^{-1}$ MS ini (Figure III-11a). Contrairement aux polyphénols totaux, la perte en procyanidines n'est corrélée linéairement à la perte en eau que pour des valeurs supérieures à 1,7 $g.g^{-1}$ MS ini (Figure III-11b). De plus, la perte finale est 0,26 $g.g^{-1}$ MS ini, soit à peu près égale à celles en polyphénols totaux. Elle est toutefois inférieure à la perte en acides hydroxycinnamiques (Figure III-12b) et en catéchines monomères (Figure III-13b). La différence de masse molaire entre ces composés pourrait expliquer cette différence : environ 1500 $g.mol^{-1}$ pour les procyanidines de Marie Ménard contre 354 $g.mol^{-1}$et 290 $g.mol^{-1}$, respectivement pour l'acide caféoylquinique et la (–)-épicatéchine. En effet, les procyanidines sont des composés polymérisés ce qui limiterait leur entraînement par le flux d'eau sortant par rapport à des composés monomériques. Une autre hypothèse serait que les procyanidines peuvent s'adsorber aux polysaccharides pariétaux par des liaisons hydrogène ou des interactions

hydrophobes (Renard *et al.*, 2001 ; Renard, 2005 ; Oszmianski *et al.*, 2008), ce qui limiterait également leur éventuelle migration. L'existence d'un seuil à partir duquel une perte en procyanidines est observée pourrait s'expliquer par une perte de sélectivité des membranes cellulaires, permettant à ces composés de migrer plus facilement hors du produit.

Comme pour les polyphénols totaux, les cinétiques d'évolution des teneurs en procyanidines sont ordonnées en fonction de la teneur initiale. L'écart-type sur la teneur en procyanidines est de 2,5 $mg.g^{-1}$ MS ini (Tableau III-18).

Le Tableau III-17 résume l'évolution des unités constitutives des procyanidines ainsi que celle de leur degré de polymérisation moyen.

Tableau III-17 : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'une DII.

Temps	% CAT_{term}		% EC_{term}		% EC_{ext}		DPn	
(h)	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type
0	1,6		19,5		78,9		5,0	
0,25	1,8		18,2		80,0		5,0	
0,5	2,1	0,3	16,9	2,8	80,9	3,0	5,5	0,5
1,5	2,4		15,9		81,7		5,5	
3	2,4		16,8		81,4		5,5	

% CAT_{term} : % d'unité terminale (+)-catéchine, % EC_{term} : % d'unité terminale (–)-épicatéchine, % EC_{ext} : % d'unité d'extension (–)-épicatéchine.

DII réalisée à 45 °C, dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20) sur des cubes de pommes de 1 cm^3 sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. Moyenne ± écart-type sur 3 expériences présentées en annexe K.

Une légère augmentation du pourcentage d'unités terminales (+)-catéchine au profit du pourcentage d'unités terminales (–)-épicatéchine est observée dès 0,5 h de DII, probablement due à une épimérisation, alors que le pourcentage d'unités d'extension (–)-épicatéchine ne change pas. Ce léger changement structurel n'a pas de conséquences évidentes sur la structure des procyanidines étant donné que le degré de polymérisation reste significativement stable tout au long du procédé.

L'écart-type sur le degré de polymérisation calculé, sur Marie Ménard, dans le Tableau III-17 sera celui présenté sur les tableaux montrant son évolution, en fonction de la variété de pommes et de la température de la solution osmotique.

Les acides hydroxycinnamiques représentent 26% des polyphénols totaux de Marie Ménard. Le composé principal de cette famille (~ 91%) est l'acide caféoylquinique. Les cinétiques relatives aux acides hydroxycinnamiques et à son composé majoritaire sont présentées sur la Figure III-12.

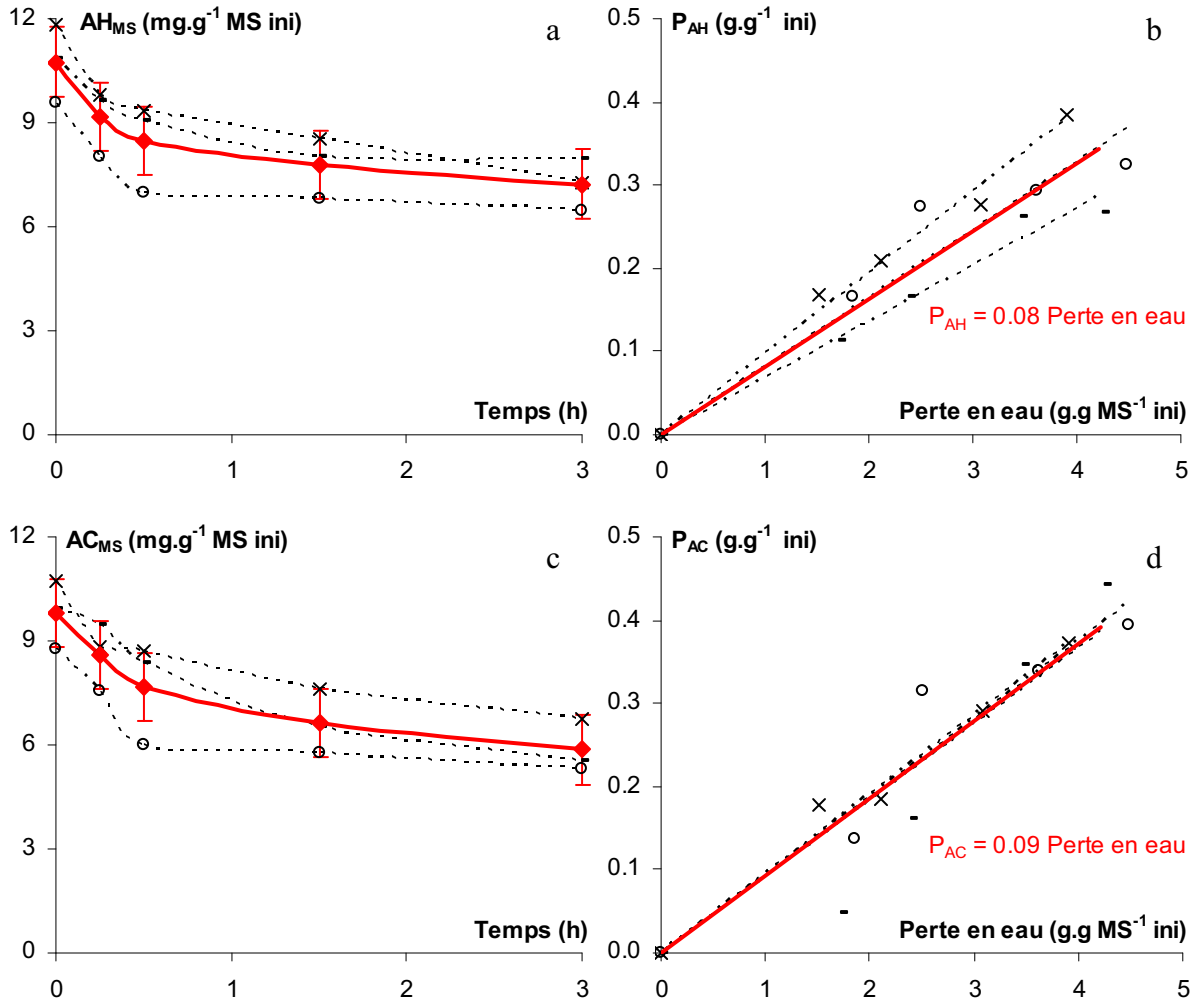


Figure III-12 : Cinétiques d'évolution des teneurs en acides hydroxycinnamiques (AH_{MS}) et en acide caféoylquinique (AC_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_{AH} ; P_{AC}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

Les allures des courbes sont très semblables. Les teneurs diminuent assez rapidement durant la première demi-heure de DII, puis ont tendance à se stabiliser vers la fin du procédé (Figure III-12a, c). De plus, les pertes en ces deux composés sont linéaires en fonction de la perte en eau (Figure III-12b, d). Notons que, la perte finale en acide caféoylquinique est légèrement supérieure à celle enregistrée pour les acides hydroxycinnamiques, 0,40 $g.g^{-1}$ ini contre

0,33 $g.g^{-1}$ ini, respectivement. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'acide caféoylquinique est le substrat préférentiel de la polyphénoloxydase (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b), ainsi sa perte par oxydation sera supérieure à celle des autres composés de la famille. Les écarts-types calculés sur les teneurs en acides hydroxycinnamiques et en acide caféoylquinique sont du même ordre de grandeur : 1,0 $mg.g^{-1}$ MS ini (Tableau III-18).

Leurs évolutions étant similaires (Figure III-12) et leurs écarts-types proches (Tableau III-18), l'acide caféoylquinique sera considéré comme le représentant des acides hydroxycinnamiques pour la suite de l'étude.

Les catéchines monomères comptent pour 11% du total des composés phénoliques de Marie Ménard. La (–)-épicatéchine est le composé majoritaire des catéchines monomères (94%). Les cinétiques d'évolution des teneurs et des pertes correspondantes sont représentées sur la Figure III-13.

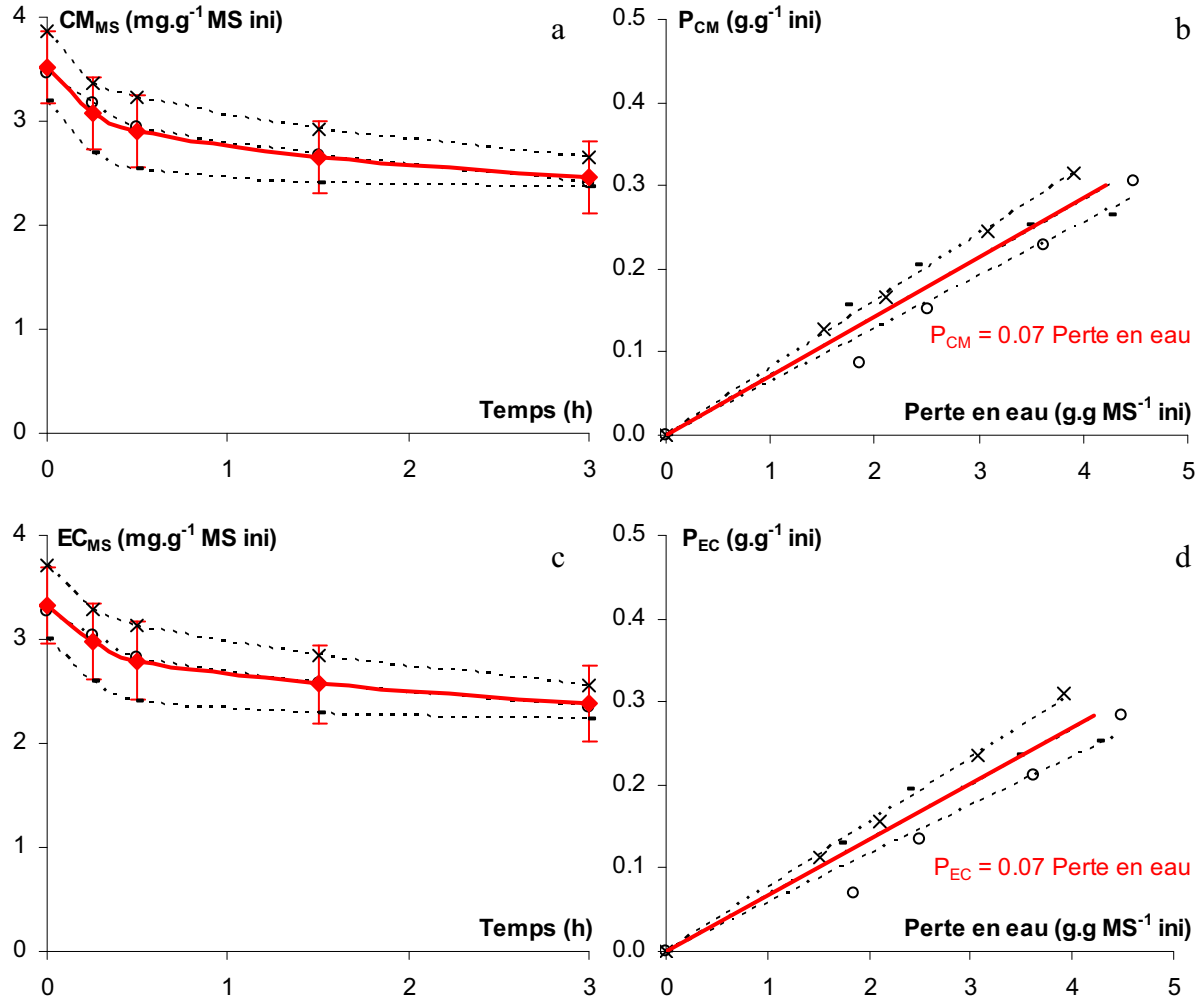


Figure III-13 : Cinétiques d'évolution des teneurs en catéchines monomères (CM_{MS} ; a) et en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps et des pertes correspondantes (P_{CM} ; P_{EC}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge: moyenne.**

Les allures de ces courbes sont tout à fait semblables à celles de la famille précédente, avec une perte finale inférieure, égale à 0,29 $g.g^{-1}$ ini.

Les écarts-types correspondant à ces cinétiques sont présentés dans le Tableau III-18. Ils s'élèvent à environ 0,3 $mg.g^{-1}$ MS ini pour les teneurs en catéchines monomères et 0,4 $mg.g^{-1}$ MS ini pour celles (–)-épicatéchine.

Par la suite, la (–)-épicatéchine sera suivie au titre des catéchines monomères.

Enfin, les cinétiques d'évolution des teneurs et des pertes correspondantes en dihydrochalcones, qui ne représentent que 1% des composés phénoliques, pour Marie Ménard, sont présentées sur la Figure III-14.

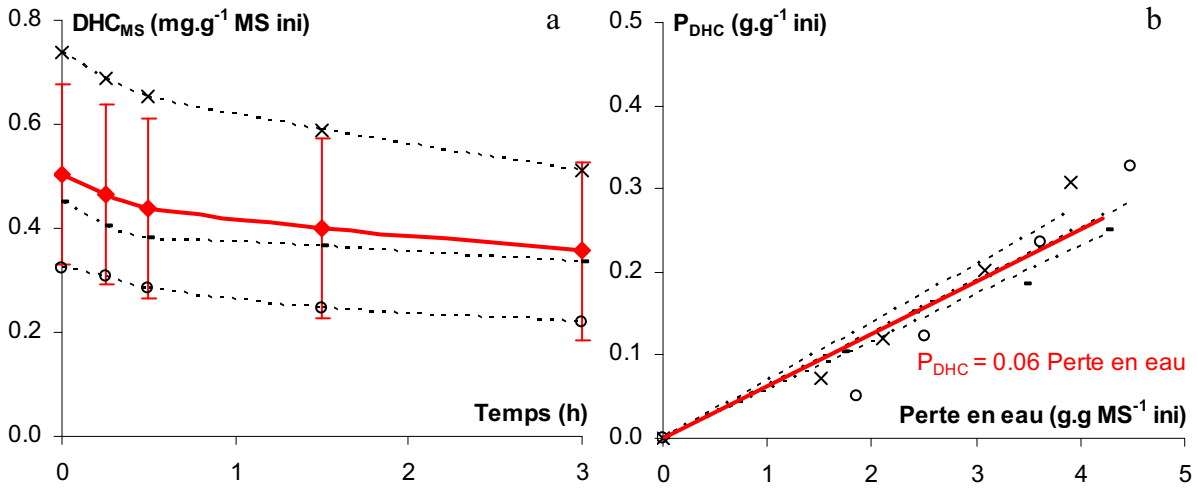


Figure III-14 : Cinétiques d'évolution des teneurs en dihydrochalcones (DHC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{DHC}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge: moyenne.**

Les allures de ces courbes sont similaires à celles rencontrées pour les composés phénoliques simples, avec une perte finale de 0,29 $g.g^{-1}$ ini.

La mesure de la teneur en dihydrochalcones n'est pas imprécise, mais la valeur importante de l'écart-type (0,2 $mg.g^{-1}$ MS ini) au regard de la valeur initiale (0,5 $mg.g^{-1}$ MS ini) est due à la variabilité de cette dernière.

Etant donné la faible teneur initiale en dihydrochalcones, la valeur de l'écart-type mesuré sur la teneur au cours de la DII et le fait que les molécules de cette famille ne sont pas directement impliquées dans l'oxydation enzymatique, les résultats les concernant seront, par la suite, proposés en annexes (annexe L).

Tableau III-18 : Ecarts-types pour les teneurs et pertes respectives en composés phénoliques, calculés sur Marie Ménard (n = 3), récolte 2007, lors d'une DII.

	Ecart-type
Teneur en polyphénols (PP_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	3,0
Pente de la perte en polyphénols (P_{PP}) en fonction de la perte en eau	0,01
Teneur en procyanidines (PP_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	2,5
Pente de la perte en procyanidines (P_{PC}) en fonction de la perte en eau	0,02
Teneur en acides hydroxycinnamiques (AH_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	1,0
Pente de la perte en acides hydroxycinnamiques (P_{AH}) en fonction de la perte en eau	0,01
Teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	1,0
Pente de la perte en en acide caféoylquinique (P_{AC}) en fonction de la perte en eau	0,01
Teneur en catéchines monomères (CM_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,3
Pente de la perte en catéchines monomères (P_{CM}) en fonction de la perte en eau	0,01
Teneur en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,4
Pente de la perte en (–)-épicatéchine (P_{EC}) en fonction de la perte en eau	0,01
Teneur en dihydrochalcones (DHC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,2
Pente de la perte en dihydrochalcones (P_{DHC}) en fonction de la perte en eau	0,02

Les écarts-types présentés dans le Tableau III-18 seront ceux qui figureront dans la suite du document sur les figures représentant l'incidence de la variété de pommes et de la température de la solution osmotique sur les composés phénoliques.

III.3.2.Incidence de l'année de récolte sur les transferts de matière

Les expériences s'étant déroulées sur deux années consécutives, l'influence de l'année de récolte a été étudiée, sur Guillevic, une pomme à cidre, et sur Gala, une pomme de table, récoltées dans les mêmes vergers en 2006 et en 2007. De manière à simplifier notre discours, cet effet sera repris sous le terme d'effet « année ». Les expériences ont été effectuées dans une solution de saccharose à 60 °B et à 45 °C.

Seule l'incidence de l'année de récolte sur les transferts de matière a été quantifiée. La Figure III-15 présente les résultats sur la perte en eau et le gain en solutés. Rappelons qu'aucune différence de composition initiale n'a été observée sur ces pommes entre les années 2006 et 2007 (Tableau III-10).

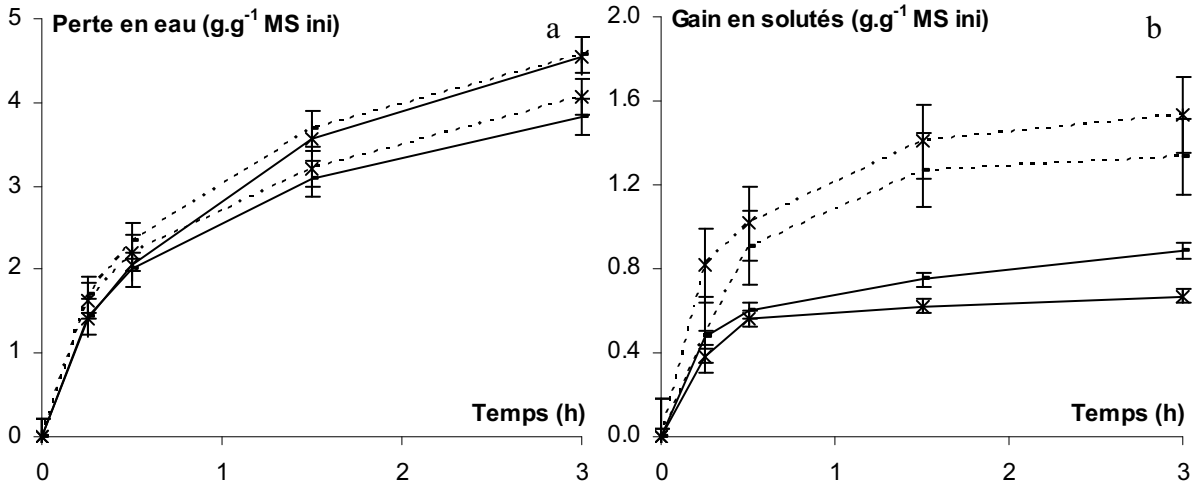


Figure III-15 : Incidence de l'année sur les cinétiques de perte en eau (a) et de gain en solutés (« étuve », b) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne de 2 expériences, sur **Gala (-)** et **sur Guillevic (∗)**, lors des récoltes **2006 : trait plein** et **2007 : trait pointillé**.

D'après la Figure III-15a, aucun effet année n'est remarqué jusqu'à 0,5 h de DII. Au-delà, alors que la perte en eau de Guillevic en 2007 est légèrement supérieure à celle obtenue en 2006, l'inverse est observé pour Gala. Toutefois, ces différences étant dans les deux cas inférieures à l'écart-type qualifiant la répétabilité, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas d'effet lié à l'année de récolte sur l'évolution de la perte en eau au cours d'une DII.

Une très nette différence entre les deux années apparaît par contre en ce qui concerne le gain en solutés déterminé après mesure de la teneur en matière sèche à l'étuve (Figure III-15b). Pour les deux variétés, dès 0,25 h le gain en solutés obtenu en 2007 est environ le double de celui obtenu en 2006. Ce rapport reste a peu près constant quel que soit le temps de DII.

La Figure III-16 présente l'effet de l'année de récolte sur l'évolution des teneurs en saccharose et en fructose en fonction du temps.

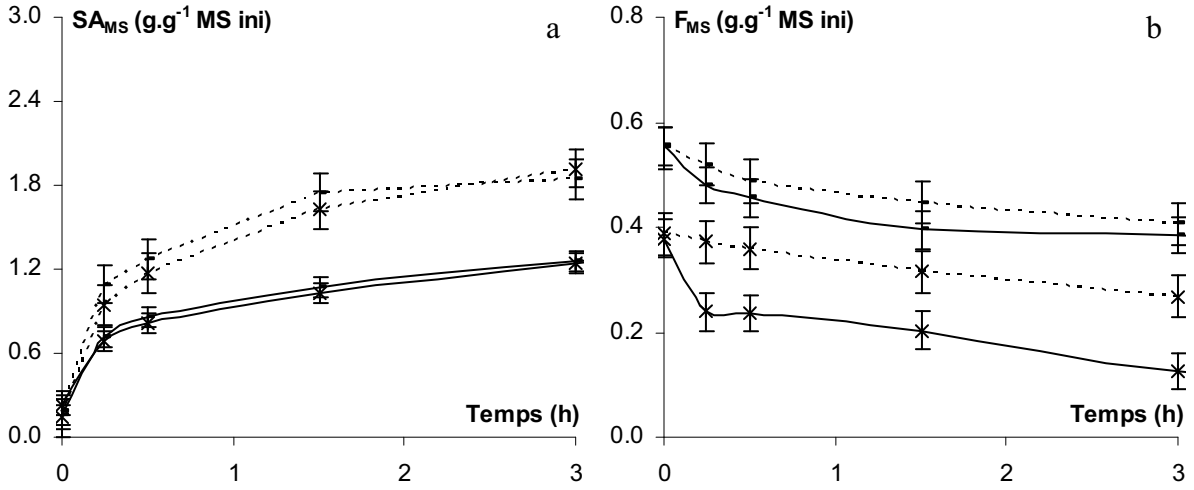


Figure III-16 : Incidence de l'année sur les cinétiques de teneur en saccharose (SA_{MS} ; a) et en fructose (F_{MS}; b) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne de 2 expériences sur **Gala (-)** et sur **Guillevic (∗),** lors des récoltes **2006 : trait plein** et **2007 : trait pointillé.**

Pour les deux variétés, quel que soit le temps de traitement, la teneur en saccharose est environ 1,5 fois plus grande en 2007 qu'en 2006 (Figure III-16a). Parallèlement, les cinétiques de teneur en fructose sont inférieures en 2007 (Figure III-16b). Toutefois, pour ce composé, il est difficile de tirer une conclusion précise ; la différence entre les cinétiques 2006 et 2007 apparaît nettement plus grande pour Guillevic que pour Gala. Cela provient uniquement de la chute marquée, par rapport aux trois autres essais, de la teneur en fructose pendant les quinze premières minutes.

Tableau III-19 : Pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose (G_{SA}), la perte en fructose (P_F) et en glucose (P_G) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet année lors d'une DII.

Variété	Année	Pente G_{SA} = f (PE)	Pente P_F = f (PE)	Pente P_G = f (PE)
Gala	**2006**[1]	1,9	0,09	0,06
	2007[2]	2,1	0,05	0,05
Guillevic	**2006**[1]	1,1	0,15	0,13
	2007[2]	3,3	0,06	0,06

Moyenne sur 2 expériences.
[1] : écart-type = 0,5 ; 0,01 ; 0,02 pour le saccharose, le fructose et le glucose, respectivement (Tableau III-16).
[2] : écart-type = 0,6 ; 0,01 ; 0,02 pour le saccharose, le fructose et le glucose, respectivement (Tableau III-16).

Alors que la pente de régression linéaire entre le gain en saccharose et la perte en eau est semblable pour Gala, quelle que soit l'année, elle varie de un à trois pour Guillevic. De plus, indépendamment de la variété, la pente de la perte en fructose en fonction de la perte en eau

est significativement plus faible lors de la récolte 2007. La différence d'année n'est significative sur la perte en glucose en fonction de la perte en eau que pour la variété Guillevic, elle confirme toutefois les valeurs de la perte en fructose.

Pour conclure entre les deux années, aucune influence n'est constatée sur la perte en eau, mais une très nette différence est observée sur le gain en solutés, avec un effet légèrement plus marqué pour Guillevic que pour Gala. Ceci est principalement dû à une imprégnation plus importante en 2007.

La maturité d'un fruit a une influence directe sur sa date de récolte et elle évolue même après celle-ci (CTIFL, 2009). Ainsi, des états de maturités des pommes variables au moment des expériences peuvent être la cause de la différence observée précédemment car il a été montré qu'un état de maturité avancé induisait une perte de fermeté pouvant favoriser l'entrée des solutés aux dépens de la perte en eau (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994 ; Bohuon et Raoult-Wack, 2002 ; Falade et Igbeka, 2007 ; Dhingra *et al.*, 2008). L'état de maturité n'a pu être suivi lors de cette étude. Dans la littérature, outre le suivi de la fermeté des pommes, principalement par pénétrométrie, la mesure du rapport [sucres] / acidité totale est un indice très utilisé (CTIFL, 2009). L'acide malique est l'acide majoritaire de la pomme (Podsedek *et al.*, 2000 ; Demigné *et al.*, 2003 ; Wu *et al.*, 2007). De manière à pouvoir calculer ce rapport, des essais de mise au point d'un protocole de dosage de l'acide L-malique ont été entrepris mais celui-ci ne pouvant pas être combiné avec celui développé pour l'acide ascorbique, ce composé n'a malheureusement pas pu être dosé.

Ces résultats suggèrent également qu'une différence entre années ou une modification de la structure du tissu végétal, probablement des parois cellulaires, affecte le transport des molécules de saccharose (PM = 342 $g.mol^{-1}$) sans affecter celui de l'eau (PM = 18 $g.mol^{-1}$). Il serait intéressant de réaliser des expériences complémentaires dans le but d'identifier ces différences ou modifications et de les relier à un critère macroscopique facilement mesurable sur les échantillons utilisés lors des essais.

En l'absence d'une telle information, il est apparu plus prudent de ne comparer les résultats de plusieurs essais qu'à la condition qu'ils aient été effectués la même année, sur un lot homogène (variété / date et lieu de récolte).

III.3.3.Incidence de la variété

L'influence de la variété a été étudiée en 2006 sur trois variétés de pommes de table : Belchard, Gala et Reinette et deux variétés de pommes à cidre : Avrolles et Guillevic, et en 2007, pour une variété de pomme de table : Gala et deux variétés de pommes à cidre :

Guillevic et Marie Ménard. Les expériences de DII ont été réalisées dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C et 60 °C. Les comparaisons ayant conduit aux mêmes conclusions pour chacune des températures, seuls les résultats à 45 °C seront présentés.

III.3.3.1. Transferts de matière

La Figure III-17 présente les cinétiques de perte en eau mesurées pour les différentes variétés.

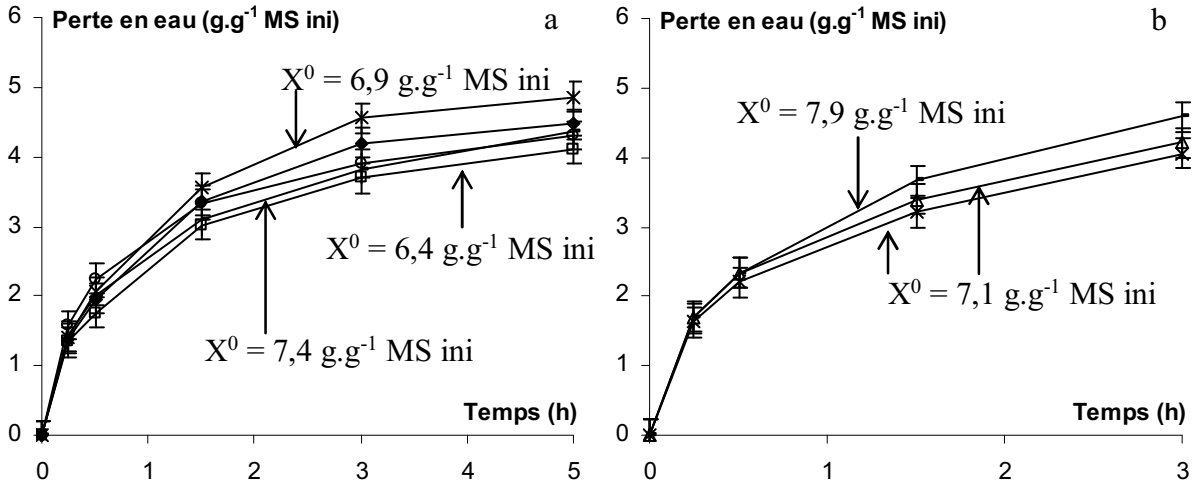


Figure III-17 : Incidence de la variété sur les cinétiques de perte en eau en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Pommes récoltées en 2006 : a et en 2007 : b. Moyenne sur 2 expériences pour **Belchard (□** ; a), **Gala (-)**, **Guillevic (✱)** et **Reinette (○** ; a), sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ** ; b) et sur 4 expériences pour **Avrolles (♦** ; a).

Ces cinétiques ont toutes la même allure. Lors de la récolte 2006 (a), Guillevic semble se démarquer avec une perte en eau plus importante, mais cette tendance n'est pas confirmée l'année suivante (b). La variabilité entre variétés sur une même année parait donc inférieure à la variabilité entre deux années pour une même variété. Dans des conditions similaires, la perte en eau au bout de 3 h de DII sur Granny Smith (Saurel, 1993) était de 54% (Figure III-4) ; elle est ici comprise entre 50 et 55% en 2006 et entre 50 et de 52% en 2007.

De plus, nous n'avons pu mettre en évidence un effet de la teneur en eau initiale sur la dispersion des cinétiques (Figure III-17a) ; les travaux de DII sur des fruits tropicaux de Jiokap Nono *et al.* (2000a) aboutissent à la même conclusion.

La Figure III-18 présente l'incidence de la variété sur le gain en solutés pour les années 2006 (a) et 2007 (b).

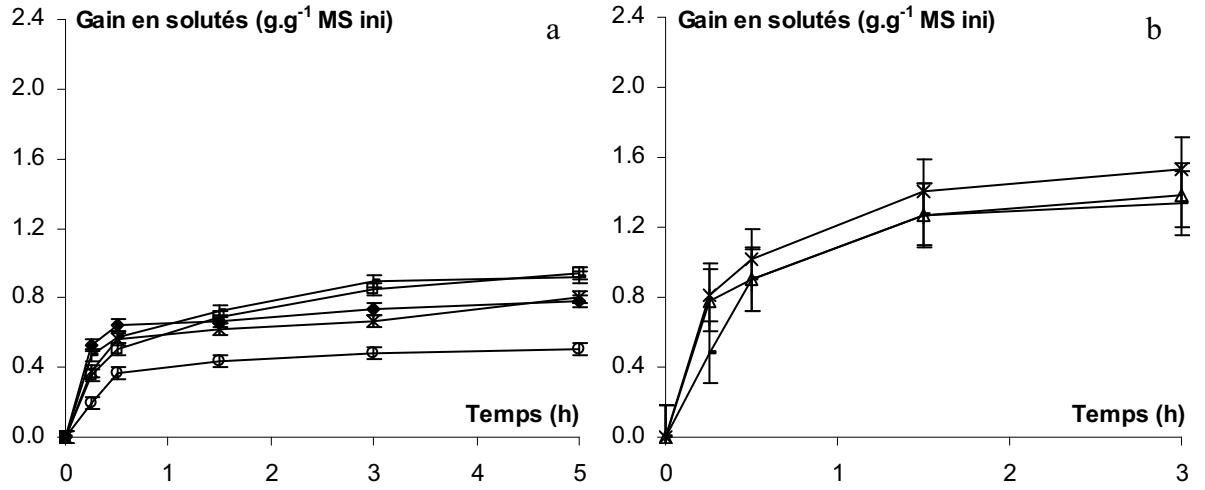


Figure III-18 : Incidence de la variété sur les cinétiques de gain en solutés en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Pommes récoltées en 2006 : a et en 2007 : b. Moyenne sur 2 expériences pour **Belchard (□** ; a), **Gala (-)**, **Guillevic (✱)** et **Reinette (○** ; a), sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ** ; b) et sur 4 expériences pour **Avrolles (♦** ; a).

Des différences entre variétés semblent exister. Sur la Figure III-18a, en tenant compte des écarts-types de répétabilité, il est possible de constituer trois groupes : Reinette d'une part, Guillevic et Avrolles d'autre part, et enfin, Belchard et Gala. Néanmoins, les différences sont inférieures à celles due à l'année de récolte. De plus, sur la Figure III-18b, aucun effet significatif de la variété n'est observé entre les variétés Gala, Guillevic et Marie Ménard.

Pour analyser plus finement l'influence de la variété sur le gain en solutés, les résultats concernant les évolutions des teneurs en saccharose et en fructose sont représentées sur la Figure III-19 et sur la Figure III-20, respectivement.

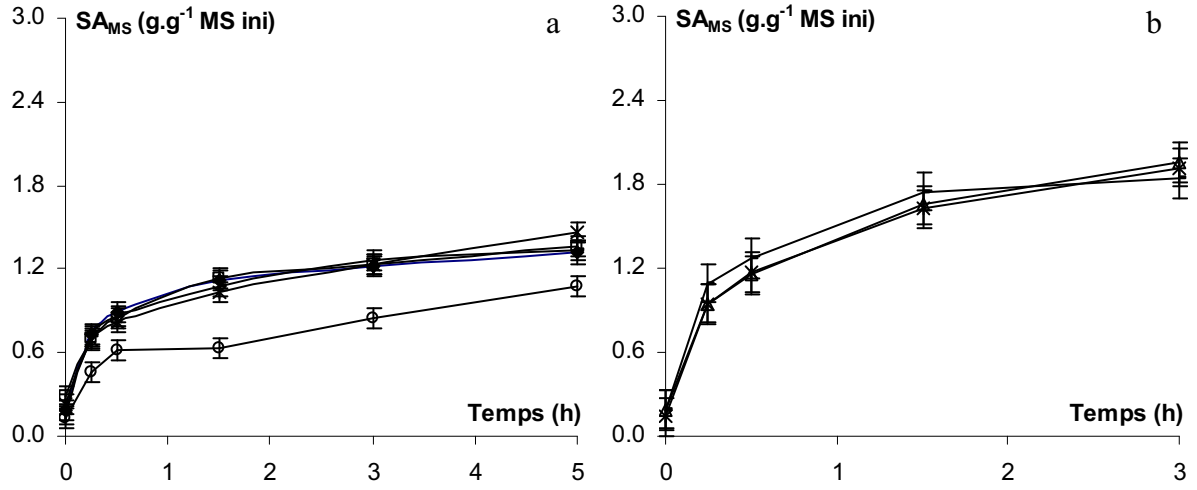


Figure III-19 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en saccharose (SA_{MS}) en fonction du temps lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Pommes récoltées en 2006 : a et en 2007 : b. Moyenne sur 2 expériences pour **Belchard (□** ; a), **Gala (-)**, **Guillevic (✱)** et **Reinette (○** ; a), sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ** ; b) et sur 4 expériences pour **Avrolles (♦** ; a).

Sur la Figure III-19a, seule la cinétique relative à la variété Reinette est significativement différente des quatre autres au regard des écarts-types de répétabilité. Aucune différence sur l'évolution des teneurs en saccharose au cours du temps lors de la récolte 2007 n'a été observée pour Gala, Guillevic et Marie Ménard (Figure III-19b).

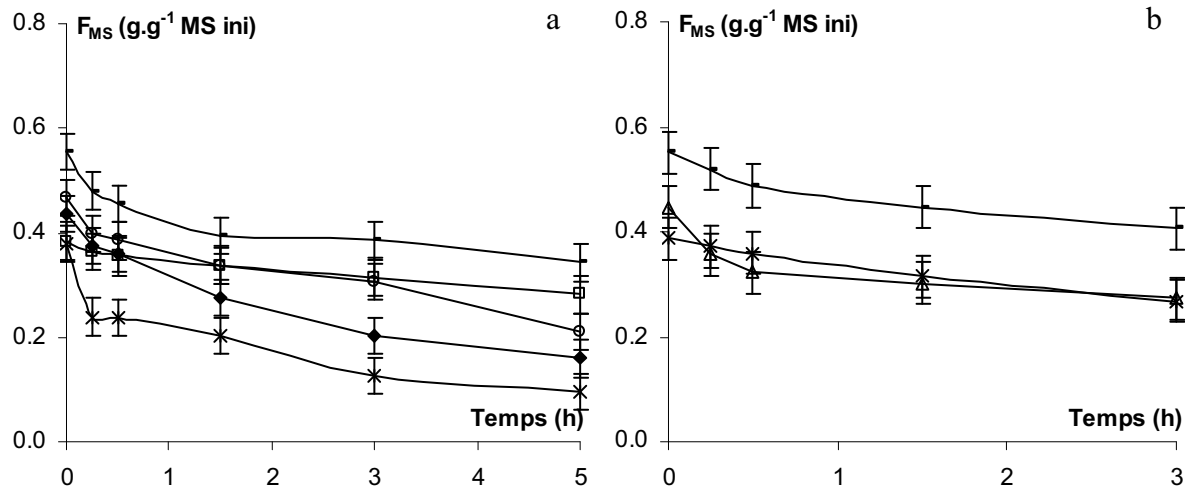


Figure III-20 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en fructose (F_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Pommes récoltées en 2006 : a et en 2007 : b. Moyenne sur 2 expériences pour **Belchard (□** ; a), **Gala (-)**, **Guillevic (✱)** et **Reinette (○** ; a), sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ** ; b) et sur 4 expériences pour **Avrolles (♦** ; a).

La dispersion des cinétiques d'évolution de la teneur en fructose est très importante pour les deux années (Figure III-20a, b). Une organisation de ces courbes apparaît en fonction de la teneur initiale en fructose, mais il n'est pas possible de tirer une conclusion claire à partir de ces résultats.

Les pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose ou la perte en fructose et en glucose et la perte en eau sont présentées sur le Tableau III-20.

Tableau III-20 : Pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose (G_{SA}), la perte en fructose (P_F) et en glucose (P_G) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet variété lors d'une DII.

Année	Variété	G_{SA} = f (PE) Pente ± écart-type	P_F = f (PE) Pente ± écart-type	P_G = f (PE) Pente ± écart-type
2006	Avrolles[1]	1,6 ± 0,5	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,02
	Belchard[2]	1,0	0,05	0,05
	Gala[2]	1,9	0,09	0,06
	Guillevic[2]	1,1	0,15	0,13
	Reinette[2]	1,5	0,10	0,07
2007	Gala[2]	2,1	0,05	0,05
	Guillevic[2]	3,3	0,06	0,06
	Marie Ménard[3]	2,4 ± 0,6	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01

[1] : moyenne et écart-type sur 4 expériences.
[2] : moyenne sur 2 expériences.
[3] : moyenne et écart-type sur 3 expériences.

Compte tenu des incertitudes sur les pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose et la perte en eau, il n'est pas possible de mettre en évidence un effet de la variété

alors que l'effet de l'année ressort nettement pour Guillevic. En ce qui concerne le fructose et le glucose, les pentes peuvent juste être comparée deux à deux, par exemple, lors de la récolte 2006, entre Gala et Guillevic, mais la différence n'est pas confirmée, sur les expériences réalisées lors de la récolte 2007, ceci confirme que l'effet « année » prime sur l'effet « variété ».

Aucun effet de la variété sur les transferts de matière n'a pu être mis en évidence, la variabilité entre variétés sur une même année ayant souvent été inférieure à la variabilité entre les deux années.

III.3.3.2.Polyphénols

L'influence de la variété sur la teneur en composés phénoliques a été étudiée sur les mêmes essais 2007 que ceux dédiés aux transferts de matière : Gala, Guillevic et Marie Ménard, à 45 et à 60 °C. Des expériences, à 45 °C, ont été rajoutées sur Avrolles et Reinette.

La Figure III-21 présente l'ensemble des résultats sur les polyphénols totaux des essais réalisés à 45 °C, l'effet de la variété étant le même à 60 °C.

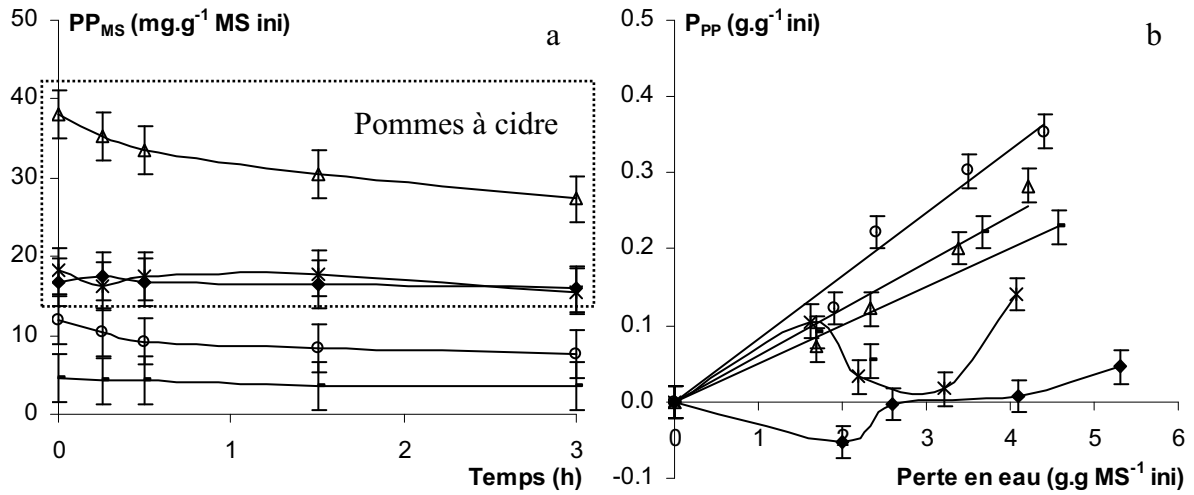


Figure III-21 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). 1 expérience pour **Avrolles (♦)** et **Reinette (O)**, moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-)** et **Guillevic (✱)**, et sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ)**, récolte 2007.

Malgré la grande variabilité de teneurs initiales entre les variétés de pommes de table et à cidre, deux comportements ressortent de la Figure III-21. Un premier groupe, qui contient Marie Ménard et les deux pommes de table, est caractérisé par une cinétique d'évolution des teneurs en polyphénols totaux telle que celle décrite au paragraphe 3.1.3 : allure exponentiellement décroissante et perte linéaire en fonction de la perte en eau. Le Tableau

III-21 montre que cette pente varie peu entre Gala et Marie Ménard alors que leur teneur initiale varie de 1 à 8. De plus, les valeurs des pentes pour les trois variétés ne sont pas significativement différentes au regard des incertitudes associées. Pour le deuxième groupe composé par les variétés Avrolles et Guillevic, les teneurs en polyphénols totaux sont quasiment constantes tout au long de la DII (Figure III-21a).

Tableau III-21 : Pentes des régressions linéaires entre la perte en polyphénols totaux (P_{PP}), en procyanidines (P_{PC}), en acide caféoylquinique (P_{AC}) et en (–)-épicatéchine (P_{EC}) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet variété lors d'une DII.

Variété	P_{PP} = f (PE) Pente ± E. T.	P_{PC} = f (PE) Pente ± E. T.	P_{AC} = f (PE) Pente ± E. T.	P_{EC} = f (PE) Pente ± E. T.
Avrolles[1]	pertes négligeables		0,06	-
Gala[2]	0,05	0,04[4]	0,06	0,03
Guillevic[2]	pertes négligeables		0,09	-
Marie Ménard[3]	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,02[4]	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Reinette[1]	0,08	0,06[5]	0,15	0,09

E. T. : écart-type
[1]: 1 expérience.
[2] : moyenne sur 2 expériences.
[3] : moyenne et écart-type sur 3 expériences.
[4] : pour une perte en eau ≥ 1,7 $g.g^{-1}$ MS ini.
[5] : pour une perte en eau ≥ 1,9 $g.g^{-1}$ MS ini.

De manière à interpréter cette différence de comportement, l'évolution des teneurs en procyanidines a été comparée à celle des teneurs en composés phénoliques simples tels que l'acide caféoylquinique ou la (–)-épicatéchine (Figure III-22).

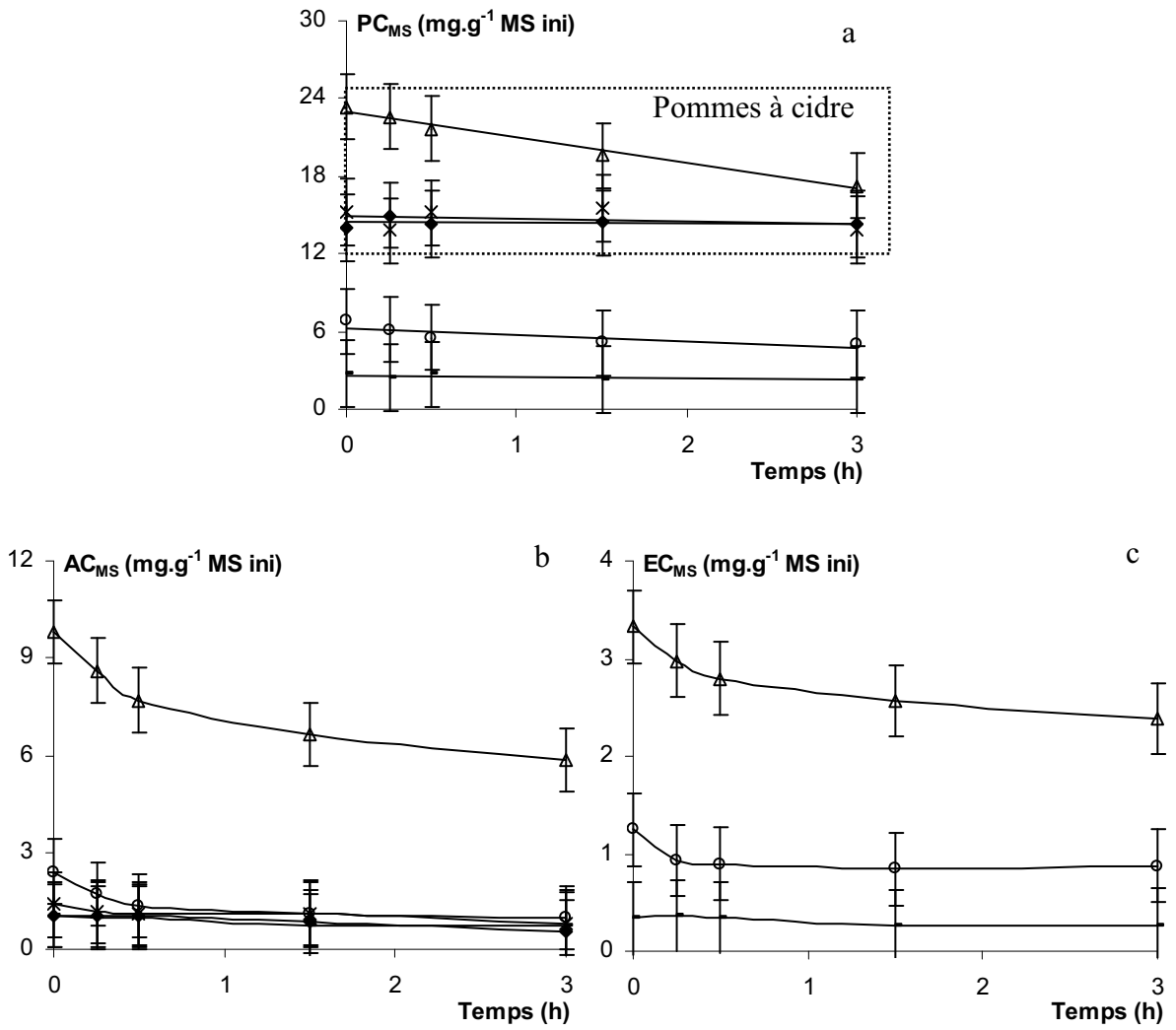


Figure III-22 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). 1 expérience pour **Avrolles (♦)** et **Reinette (O)**, moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-)** et **Guillevic (✱)**, et sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ)**, récolte 2007.

D'après la Figure III-22a, toutes les variétés présentent des teneurs en procyanidines qui varient linéairement au cours du temps de DII. De plus, les variétés possédant les procyanidines les plus polymérisées (Tableau III-22) conservent des teneurs en procyanidines constantes au cours du temps de DII. Leur masse molaire élevée (de ~ 9000 $g.mol^{-1}$ pour Avrolles jusqu'à ~ 18300 $g.mol^{-1}$ pour Guillevic) limite certainement leur entraînement par le flux d'eau et conduit à de très faibles pertes. Une affinité plus importante des procyanidines de degré de polymérisation élevé aux polysaccharides pariétaux (Renard *et al.*, 2001) pourrait aussi expliquer cette perte limitée. Sur le Tableau III-21, deux profils de pertes en procyanidines apparaissent. Avrolles et Guillevic ont des procyanidines très polymérisées ce qui se traduit par des pertes très réduites. Gala, Marie Ménard et Reinette ont des

procyanidines faiblement polymérisées (Tableau III-22) et leurs pertes en procyanidines ne commencent qu'à partir d'un seuil comme décrit en III.3.1.3 et sont plus élevées que celles observées pour le premier groupe. De plus, alors qu'aucune différence liée à la variété n'est constatée sur l'évolution du degré de polymérisation tant que celui-ci est initialement faible, celui d'Avrolles et de Guillevic augmente légèrement au cours de la DII (Tableau III-22). En effet, une légère augmentation est constatée dès 0,5 h pour Avrolles (~ 23%) et à la fin de la DII pour Guillevic (~ 16%). Cette hausse du degré de polymérisation est probablement explicable par une migration privilégiée des procyanidines faiblement polymérisées vers la solution de DII. Un phénomène de même type, mais plus accentué (~ 35%) a été observé lors d'un stockage de 6 mois suite à la fabrication de compotes de pommes de la variété Idared (Oszmianski *et al.*, 2008).

Tableau III-22 : Evolution du degré de polymérisation moyen pour différentes variétés de pommes, lors d'une DII.

Temps (h)	Avrolles[1]	Gala[2]	Guillevic[2]	Marie Ménard[3]	Reinette[1]
0	32,0	5,0	63,0	5,0 ± 0,5	4,0
0,25	34,0	7,0	61,5	5,0 ± 0,5	4,0
0,5	39,0	5,0	65,5	5,5 ± 0,5	3,5
1,5	40,0	6,0	65,5	5,5 ± 0,5	4,0
3	40,0	5,0	73,0	5,5 ± 0,5	4,0

[1]: 1 expérience.
[2] : moyenne sur 2 expériences.
[3] : moyenne et écart-type (10%) sur 3 expériences.
DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20).

Partant de valeurs initiales différentes, il est difficile de conclure quant à un effet variété sur l'évolution de la teneur en acide caféoylquinique (Figure III-22b) et en (–)-épicatéchine (Figure III-22c). Le Tableau III-21 ne permet de révéler une différence significative sur les pertes en (–)-épicatéchine que pour la variété Gala. Concernant les pertes en acide caféoylquinique, ce tableau indique une valeur nettement plus élevée pour la variété Reinette. Ce composé est le substrat préférentiel de l'oxydation par la PPO (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b). De plus, cette observation est en bonne cohérence avec le fait que l'activité de la PPO de la variété Reinette serait deux fois plus importante que celle de la variété Gala (Janovitz-Klapp *et al.*, 1989 ; Amiot *et al.*, 1992).

Alors que la variété n'a que très peu d'influence sur les transferts de matière, elle a une réelle influence sur la rétention des composés phénoliques. En effet, les variétés possédant des procyanidines très polymérisées subissent des pertes moins importantes du fait de leur masse molaire plus élevée, mais également de leur capacité de liaison aux polysaccharides pariétaux.

En outre, l'effet de la variété peut intervenir via des activités différentes des PPO spécifiques à chaque variété, qui catalyseront plus ou moins l'oxydation des composés cibles, notamment l'acide caféoylquinique.

III.3.4.Incidence de la température de la solution osmotique

Des expériences préliminaires de DII ont été effectuées, sur Belchard, récolte 2006, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 30, 45 et 60 °C. Aucune différence significative n'a été observée sur les transferts de matière entre 30 et 45 °C. La plus basse température n'a pas été retenue pour la suite de l'étude et l'incidence de la température a été étudiée lors de DII à 45 et 60 °C, avec une solution à 60 °B et sur les variétés Gala, Guillevic et Marie Ménard, récolte 2007.

III.3.4.1.Transferts de matière

L'incidence de la température sur les cinétiques de perte en eau et de gain en solutés est présentée sur la Figure III-23.

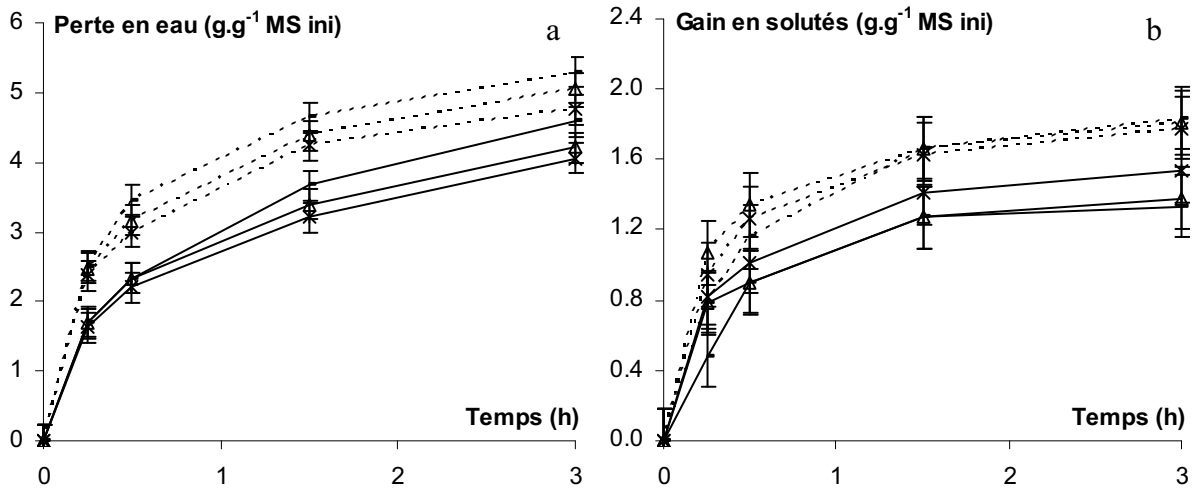


Figure III-23 : Incidence de la température sur les cinétiques de perte en eau (a) et de gain en solutés (« étuve », b) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), à **45 °C : trait plein et à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-), Guillevic (∗)** et **Marie Ménard (Δ)** à 60 °C, et sur 3 expériences pour Marie Ménard (Δ) à 45 °C, récolte 2007.

D'après la Figure III-23a, la perte en eau est logiquement plus importante lorsque la température de la solution de DII est à 60 par rapport à 45 °C et ce, quelle que soit la variété étudiée. Dans la première demi-heure, environ 50% de l'eau initiale a été éliminée à 45 °C contre plus de 60% à 60 °C. Pour Marie Ménard, la valeur de la perte en eau au bout de trois heures atteint 5,0 $mg.g^{-1}$ MS ini à 60 °C par rapport à 4,2 $mg.g^{-1}$ MS ini à 45 °C.

Le gain en solutés est lui aussi plus important lorsque la température augmente. Une augmentation significative est observée pour Gala entre 45 et 60 °C avec un gain en solutés final de 1,3 et 1,8 $g.g^{-1}$ MS ini, respectivement (Figure III-23b).

Souvent traitée dans la littérature, l'augmentation de la température est connue pour intensifier les transferts (Saurel, 1993 ; Thémelin, 1994 ; Falade et Igbeka, 2007 ; Dhingra *et al.*, 2008). Les résultats de la Figure III-23 sont comparés à ceux obtenus par Thémelin (1994) à 41 et 60 °C sur la Figure III-24.

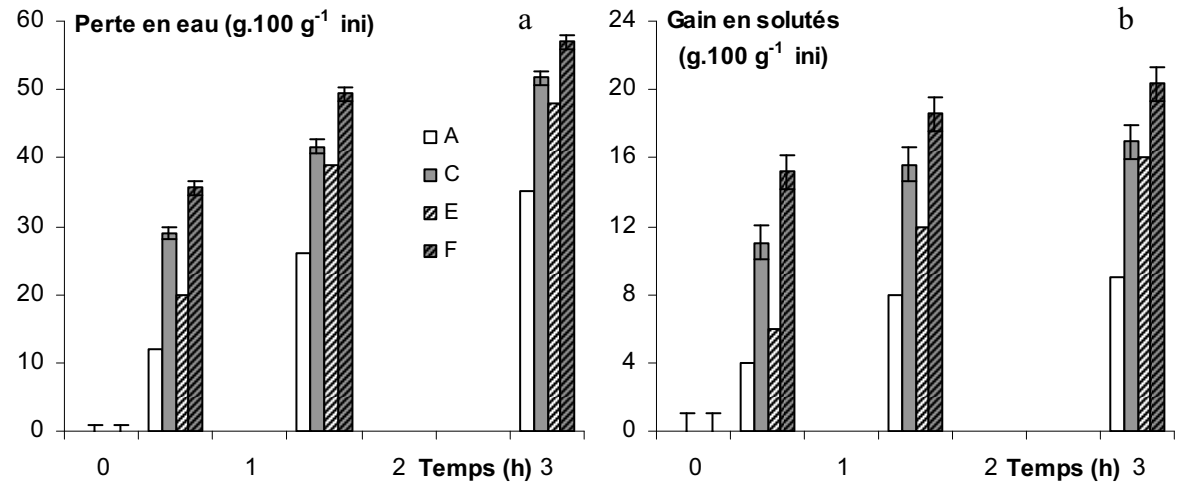


Figure III-24 : Comparaison des données obtenues sur l'incidence de la température sur la perte en eau et sur le gain en soluté avec ceux de Thémelin (1994).

A : DII réalisée sur des rondelles (diamètre : 20 mm, épaisseur : 10 mm) de Granny Smith, à 41 °C, dans une solution de saccharose à 59 °B, avec un rapport produit / solution : 1/17 (Thémelin, 1994).
C : Résultats présentés en Figure III-23 : Marie Ménard, cubes 1 cm^3, 45 °C, 60 °B, rapport produit / solution : 1/20.
E : DII réalisée sur des rondelles (diamètre : 20 mm, épaisseur : 10 mm) de Granny Smith, à 59 °C, dans une solution de saccharose à 59 °B, avec un rapport produit / solution : 1/17 (Thémelin, 1994).
F : Résultats présentés en Figure III-23 : Marie Ménard, cubes 1 cm^3, 60 °C, 60 °B, rapport produit / solution : 1/20.

Les pertes et gains enregistrés à 45 °C lors de notre étude sont supérieurs à ceux obtenus par Thémelin (1994). Ceci peut s'expliquer par un éventuel effet « année » ou « variété » déjà évoqué mais plus certainement par le fait que la forme des échantillons était différente et le rapport surface / volume deux fois plus élevé. Malgré cela, l'augmentation de la température se répercute de la même manière pour les deux séries de résultats. Sur nos échantillons, la perte en eau est plus élevée d'un facteur de 1,3, dès 0,5 h de DII et d'un facteur de 1,1 au bout de 3 h, pour une augmentation de 45 à 60 °C. Dans le cas des résultats de Thémelin, ce facteur est de 1,7 après 0,5 h de DII et de 1,4 après 3 h (Figure III-24).

Les résultats relatifs à l'incidence de la température sur les teneurs en saccharose et en fructose sont présentés sur la Figure III-25.

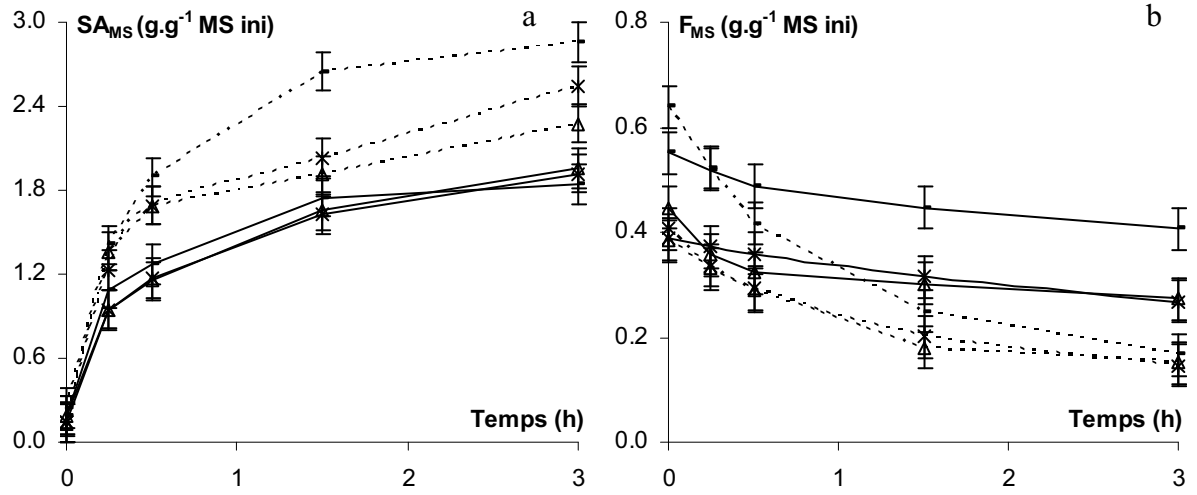


Figure III-25 : Incidence de la température sur les cinétiques d'évolution des teneurs en saccharose (SA_{MS}, a) et en fructose (F_{MS}, b) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), à **45 °C : trait plein et à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-), Guillevic (∗)** et **Marie Ménard (Δ)** à 60 °C, et sur 3 expériences pour Marie Ménard (Δ) à 45 °C, récolte 2007.

Tableau III-23: Pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose (G_{SA}), la perte en fructose (P_F) et en glucose (P_G) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet température lors d'une DII.

Variété	Temp. (°C)	G_{SA} = f (PE) Pente ± écart-type	P_F = f (PE) Pente ± écart-type	P_G = f (PE) Pente ± écart-type
Gala	**45**[1]	2,1	0,05	0,05
	60[1]	2,1	0,12	0,10
Guillevic	**45**[1]	3,3	0,06	0,06
	60[1]	3,5	0,12	0,08
Marie Ménard	**45**[2]	2,4 ± 0,6	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,01
	60[1]	3,2	0,11	0,11

[1]: moyenne sur 2 expériences.
[2] : moyenne et écart-type sur 3 expériences.

L'augmentation de la température de 45 à 60 °C a un effet significatif sur la teneur en saccharose mesurée au cours du temps (Figure III-25a). Néanmoins, lorsque le gain en saccharose est exprimé en fonction de la perte en eau, les pentes des droites de régression à 45 et 60 °C sont significativement les mêmes, et cela pour les trois variétés (Tableau III-23). Une augmentation de température de 45 à 60 °C a donc un effet sur le gain en saccharose qui est fortement corrélé à la perte en eau. Ceci a déjà été observé lors d'essais de DII d'ananas, dans une solution également à 60 °B, sur une plage de la température entre 30 et 50 °C (Ramallo et

Mascheroni, 2005). Ceci tend à prouver que la diffusion de l'eau et celle du saccharose augmentent de la même façon.

L'effet de la température sur la perte en monosaccharides est difficile à interpréter. Si la diminution de la teneur en fructose est toujours plus forte à 60 qu'à 45 °C (Figure III-25b), la perte en fin d'essai est multipliée par 2,3 pour Gala et seulement 1,4 pour Guillevic et Marie Ménard.

Les transferts de matière sont accélérés lors d'une augmentation de la température opératoire. Saurel *et al.* (1994) ont déterminé une température critique de 49 °C, au dessus de laquelle la perte des propriétés sélectives des membranes est irréversible. De plus, lorsque la température s'élève, la diffusivité apparente de l'eau augmente et la viscosité de la solution osmotique diminue, ce qui favorise les transferts de matière à la surface du produit (Sutar et Gupta, 2007 ; Dhingra *et al.*, 2008).

Une augmentation de température de 45 à 60 °C a nettement plus d'impact sur les transferts de matière que ne peut l'avoir la variété.

III.3.4.2.Polyphénols

Les résultats relatifs aux polyphénols totaux sont présentés sur la Figure III-26. Ils sont détaillés pour certains composés phénoliques sur la Figure III-27. Les pentes des droites de régression entre les pertes en polyphénols totaux et en composés phénoliques et, les pertes en eau sont reportées dans le Tableau III-24.

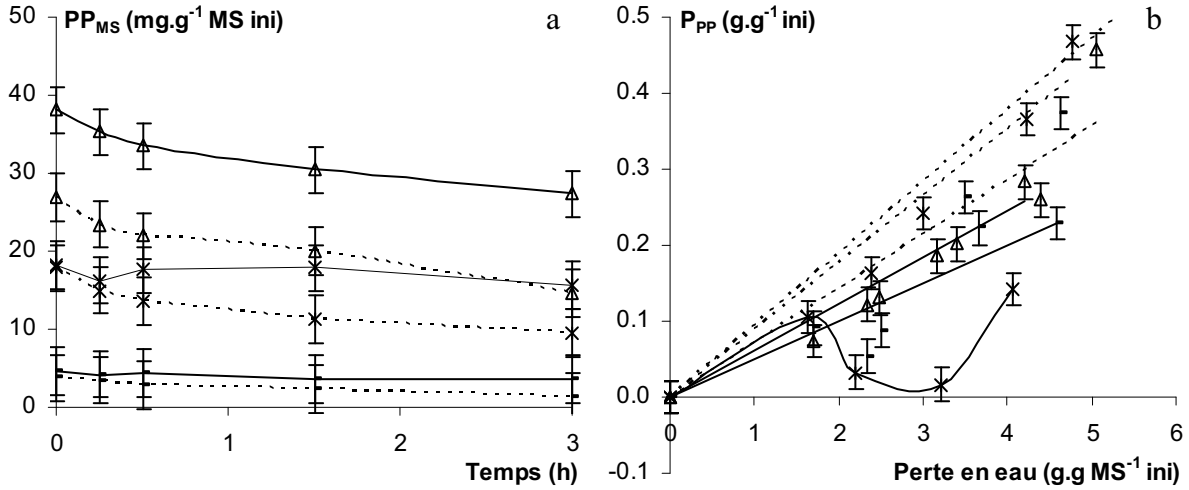


Figure III-26 : Incidence de la température sur les cinétiques d'évolution des teneurs en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), à **45 °C : trait plein et à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-), Guillevic (∗)** et **Marie Ménard (Δ)** à 60 °C, et sur 3 expériences pour Marie Ménard (Δ) à 45 °C, récolte 2007.

Tableau III-24 : Pentes des régressions linéaires entre la perte en polyphénols totaux (P_{PP}), en procyanidines (P_{PC}), en acide caféoylquinique (P_{AC}) et en (–)-épicatéchine (P_{EC}) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet température, lors d'une DII.

Variété	Temp. (°C)	P_{PP} = f (PE) Pente ± E. T.	P_{PC} = f (PE) Pente ± E. T.	P_{AC} = f (PE) Pente ± E. T.	P_{EC} = f (PE) Pente ± E. T.
Gala	**45**[1]	0,06	0,04[3]	0,06	0,03
	60[1]	0,09	0,07[4]	0,12 ± 0,01	0,12
Guillevic	**45**[1]	pertes négligeables		0,09	-
	60[1]	0,09	0,10[4]	0,11	-
M. Ménard	**45**[2]	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,02[3]	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01
	60[1]	0,07	0,12[4]	0,10	0,12

E. T. : écart-type.
[1]: moyenne sur 2 expériences.
[2] : moyenne et écart-type sur 3 expériences.
[3] : pour une perte en eau ≥ 1,7 $g.g^{-1}$ MS ini.
[4] : pour une perte en eau ≥ 2,5 $g.g^{-1}$ MS ini.

D'après la Figure III-26a, hormis la variabilité sur la teneur initiale, aucune différence liée à la température n'est observée sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux de Marie Ménard, mais une différence significative est constatée pour Guillevic. Cette différence apparaît plus nettement quand les pertes en polyphénols totaux sont exprimées en fonction de la perte en eau (Figure III-26b) ; une très légère différence est également constatée pour Gala (Tableau III-24).

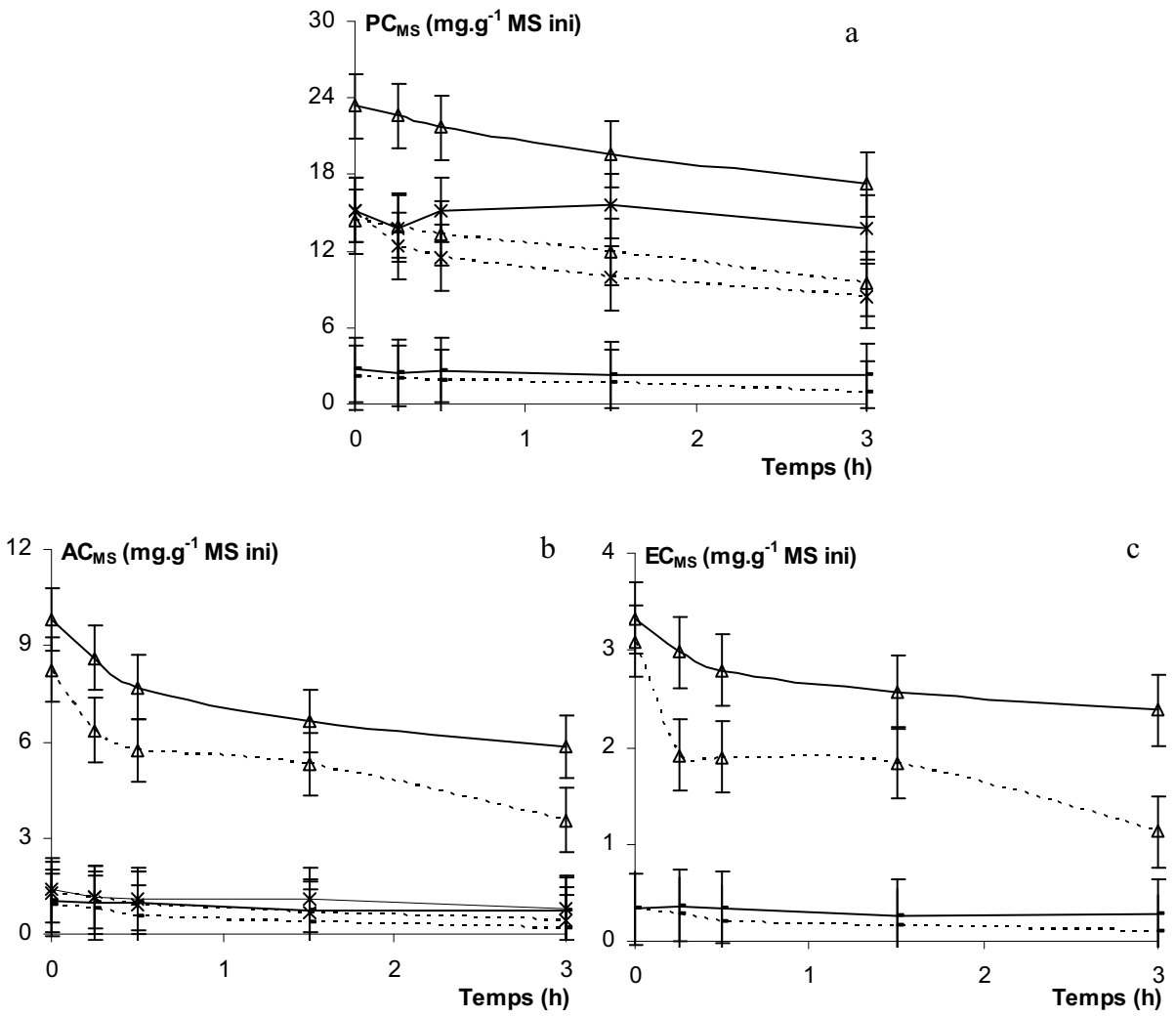


Figure III-27 : Incidence de la température sur les cinétiques d'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), à **45 °C : trait plein et à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-), Guillevic (∗)** et **Marie Ménard (Δ)** à 60 °C, et sur 3 expériences pour Marie Ménard (Δ) à 45 °C, récolte 2007.

Compte tenu des erreurs expérimentales et des différences de teneurs initiales en composés phénoliques entre les essais à 45 et 60 °C pour la variété Marie Ménard, il est difficile de tirer des conclusions détaillées (Figure III-27).

La Figure III-27a montre que l'augmentation de la température influence nettement la diminution de la teneur en procyanidines en fonction du temps de la variété Guillevic expliquant ainsi la différence observée sur les cinétiques en polyphénols totaux (Figure III-26a). La perte finale en procyanidines est quatre fois plus élevée à 60 qu'à 45 °C. Par ailleurs, le Tableau III-25 indique une légère augmentation du taux de polymérisation pour Guillevic uniquement et, après 3 h de traitement aussi bien à 45 qu'à 60 °C. Cette modification ne permet pas expliquer la différence sur les teneurs en procyanidines qui

s'observe dès 0,25 h de traitement. Les phénomènes responsables les plus vraisemblables sont donc d'une part, une fragilisation des parois cellulaires nettement plus marquée à 60 °C (Saurel, 1993) qui s'opposerait alors moins à la migration des molécules de poids moléculaires élevés et, d'autre part, une moindre capacité d'adsorption des procyanidines aux polysaccharides pariétaux. Aucune différence du fait de l'augmentation de la température n'a pu être mise en évidence sur les degrés de polymérisation (Tableau III-25), ni sur les pentes des régressions linéaires entre les pertes en procyanidines et la perte en eau de Marie Ménard (Tableau III-24).

Tableau III-25 : Incidence de la température sur l'évolution du degré de polymérisation moyen sur différentes variétés de pommes, lors d'une DII.

	Gala		**Guillevic**		**Marie Ménard**	
Temps (h)	**45 °C** (n = 2)	**60 °C** (n = 2)	**45 °C** (n = 2)	**60 °C** (n = 2)	**45 °C** (n = 3)	**60 °C** (n = 2)
0	5,0	4,5	63,0	-	5,0 ± 0,5	4,0
0,25	7,0	4,0	61,5	58,0	5,0 ± 0,5	4,0
0,5	5,0	5,5	65,5	55,0	5,5 ± 0,5	4,0
1,5	6,0	5,5	65,5	60,0	5,5 ± 0,5	4,0
3	5,0	6,0	73,0	72,5	5,5 ± 0,5	5,0

DII réalisée à 45 °C ou 60 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne, sur n expériences, présentée pour toutes les variétés.

Le Tableau III-24 révèle par contre pour la variété Gala, un réel effet de la température sur la perte en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine. La pente de la régression linéaire entre la perte en acide caféoylquinique et la perte en eau est multipliée par 2 lorsque la température augmente de 45 à 60 °C et par 4 en ce qui concerne la perte en (–)-épicatéchine. Dans le cas de Marie Ménard, le Tableau III-24 ne montre pas de différence pour l'acide caféoylquinique, mais une augmentation de la pente de la perte en (–)-épicatéchine en fonction de la perte en eau. Toutefois, ces composés ne représentent qu'un faible pourcentage des polyphénols totaux, si bien que cela n'a que très peu de répercussions sur la perte en polyphénols totaux.

Une manière synthétique d'évaluer et de comparer l'effet de la température sur la perte en composés phénoliques est de déterminer une vitesse apparente de disparition. La Figure III-28 présente les régressions linéaires calculées sur les variations du logarithme de la teneur réduite en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine en fonction du temps ; les pentes représentent des constantes de vitesse apparentes (h^{-1}) de disparition des composés considérés, par analogie avec une cinétique réactionnelle du 1er ordre, lors d'une DII à 45 °C, pour la variété Marie Ménard (récolte 2007).

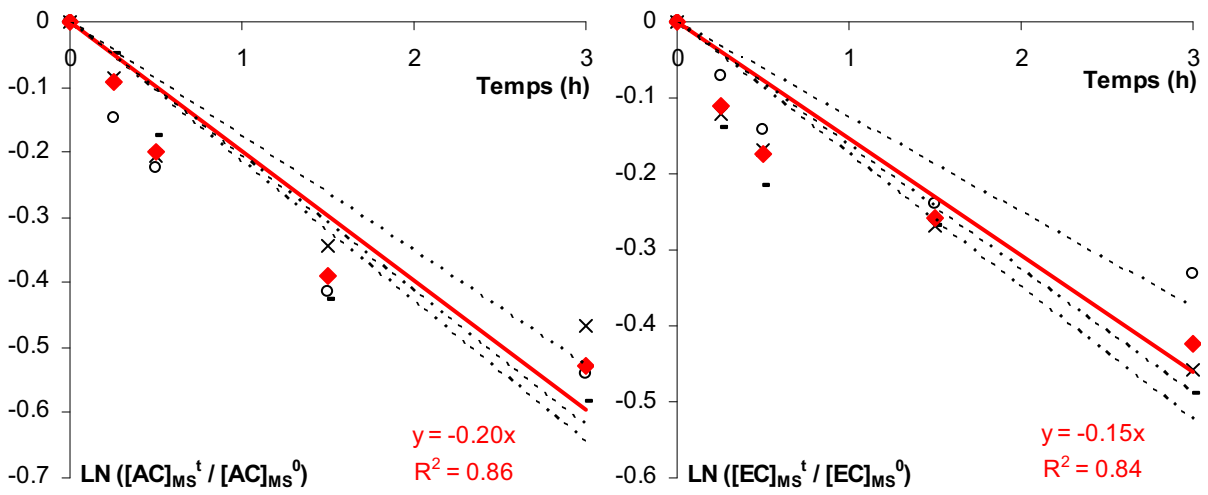


Figure III-28 : Estimation des vitesses apparentes de disparition de l'acide caféoylquinique (AC_{MS}) et de la (–)-épicatéchine (EC_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII à 45 °C.

Régressions linéaires effectuées sur LN ($[I]_{MS}^{t}$ / $[I]_{MS}^{0}$) = f (temps) avec I étant l'acide caféoylquinique ou la (–)-épicatéchine, avec les teneurs représentées sur la Figure III-12 et la Figure III-13. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne.**

Sur ces expériences, le coefficient de corrélation R^2 étant acceptable, cette méthode peut être utiliser pour comparer les vitesses obtenues ; l'écart-type calculé sur les trois valeurs des pentes est de 0,02 h^{-1} pour la constante de vitesse de disparition l'acide caféoylquinique et de 0,01 h^{-1} pour celle relative à la (–)-épicatéchine (Tableau III-26). Au vu de ces valeurs, la constante de vitesse apparente calculée pour l'acide caféoylquinique n'est que très légèrement supérieure à celle de la (–)-épicatéchine.

Le Tableau III-26 présente l'influence d'une augmentation de température, de 45 à 60 °C, sur les constantes de vitesse apparentes de l'acide caféoylquinique et de la (–)-épicatéchine, pour Gala, Guillevic et Marie Ménard.

Tableau III-26 : Constantes de vitesse apparentes de disparition obtenues en supposant une cinétique du premier ordre pour l'acide caféoylquinique (AC_{MS}) et de la (–)-épicatéchine (EC_{MS}), sur différentes variétés, lors d'une DII à 45 °C et à 60 °C.

Variété	Temp. (°C)	Acide caféoylquinique (AC)		(–)-épicatéchine (EC)	
		Pente ± E. T.	R²	Pente ± E. T.	R²
Gala	**45**	0,13	0,72	0,13	0,84
	60	0,53	0,95	0,44	0,89
Guillevic	**45**	0,18	0,77	-	-
	60	0,37	0,96	-	-
Marie Ménard	**45**	0,20 ± 0,02	0,86	0,15 ± 0,01	0,84
	60	0,30	0,78	0,35	0,80

E. T. : écart-type et R² : coefficient de régression. Moyennes (n = 2 ; sauf pour Marie Ménard à 45 °C : n = 3) des pentes des régressions linéaires LN ($[I]_{MS}^{t}$ / $[I]_{MS}^{0}$) = f (temps) avec I étant l'acide caféoylquinique ou la (–)-épicatéchine.

Toutes les conditions font apparaître un effet significatif de la température ; la constante de vitesse apparente calculée est de 1,5 à 4 fois plus importante à 60 qu'à 45 °C, selon les variétés. Comme observé précédemment sur les polyphénols totaux (Tableau III-24), l'incidence de la température est plus importante pour Gala que pour Marie Ménard. Une telle différence entre variétés peut s'expliquer par une différence de composition des parois cellulaires, celles-ci n'ayant, par ailleurs, pas les mêmes résistances à la température.

En résumé, les deux impacts notables sur les composés phénoliques d'une élévation de la température de 15 °C, entre 45 et 60 °C, semblent être de favoriser la perte en acide caféoylquinique et (–)-épicatéchine avec toutefois des effets plus ou moins prononcés en fonction de la variété et celle en procyanidines des pommes à cidre, lorsque ces composés sont hautement polymérisés.

III.3.5.Conclusion

Lors d'une déshydratation – imprégnation par immersion (DII) dans une solution de saccharose à 60 °B et à 45 °C, l'effet de déshydratation est prépondérant devant celui d'imprégnation. En effet, au bout de 3 h, plus de 50 à 55% de l'eau initiale a été éliminée alors que le gain en soluté est limité entre 9 à 18%. De plus, la moitié des transferts s'effectue dans la première demi-heure, puis ces derniers sont considérablement ralentis dès trois heures. Du fait de l'imprégnation, la teneur en saccharose dans le produit en fin de procédé est environ multipliée par 10. De plus, il est à noter que le gain en saccharose est linéaire en fonction de la perte en eau. La perte en monosaccharides (fructose et glucose) est également corrélée à la perte en eau. Par exemple, pour une perte en eau finale de 4,2 $g.g^{-1}$ MS ini, la perte est de 40 à 50%. Nous avons mis en évidence que la perte par entraînement par l'eau serait prépondérante sur la diffusion propre de ces composés. Néanmoins, cette perte étant compensée par la diminution de la teneur en eau et l'imprégnation en saccharose, la teneur en fructose et glucose (en $g.g^{-1}$ de produit) dans les échantillons reste stable.

Dès 0,25 h de procédé, la perte en acide ascorbique est très élevée, entre 60 et 80%, ce qui s'explique par un phénomène d'entraînement par le flux d'eau sortant de l'acide ascorbique pulvérisé se trouvant dans les couches superficielles des cubes de pommes. Néanmoins, cette perte étant supérieure à celle en monosaccharides, d'autres mécanismes tels que l'implication de l'acide ascorbique dans des réactions d'oxydation ou de régénération des quinones peuvent être responsable d'une partie de cette perte, bien que la quantité d'oxygène dissous soit faible dans la solution sucrée (cf partie IV).

La perte en polyphénols est relativement plus faible. En effet, elle varie de 5% pour Avrolles possédant des procyanidines fortement polymérisées, à 35% pour Reinette ; ce pourcentage de perte ne dépend pas de la teneur initiale en polyphénols. La perte en composés phénoliques est, comme nous l'avons souligné pour les monosaccharides, corrélée à la perte en eau. Mais le pourcentage de perte finale dépend du composé phénolique considéré. En effet, pour une perte en eau finale de 4,2 $g.g^{-1}$ MS ini, la perte en acide caféoylquinique est la plus importante avec environ 40% contre 30% pour la (–)-épicatéchine et 25% pour les procyanidines. Différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces pertes (cf partie IV). L'acide caféoylquinique et la (–)-épicatéchine ayant des masses molaires équivalentes à celle du saccharose peuvent être entrainés par le flux d'eau sortant, phénomène qui serait limité pour les procyanidines qui sont des composés beaucoup plus polymérisés. De plus, ces deux premiers composés sont substrats de la PPO qui a, par ailleurs, une plus grande affinité pour l'acide caféoylquinique (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b). Le faible pourcentage de perte enregistré sur les procyanidines peut également être expliqué par leur capacité à se lier aux polysaccharides des parois cellulaires (Renard *et al.*, 2001). Néanmoins, tout comme pour les sucres, la teneur (en $g.g^{-1}$ de produit) en composés phénoliques varie peu avec le temps de traitement.

Divers effets ont été étudiés sur les transferts de matière et sur les pertes en antioxydants. Alors que l'année de récolte n'a pas eu d'incidence sur la perte en eau, nous avons constaté une différence importante, allant du simple au double, sur le gain en solutés, certainement attribuable à une différence de maturité à la récolte entre les deux lots étudiés.

Etant donnée l'importance de l'effet année, aucun effet de la variété n'a pu être mis en évidence sur les transferts de matière. Toutefois, une différence de comportement a été observée sur les composés phénoliques. Les variétés ayant des procyanidines très polymérisées ont subi moins de pertes. Ceci peut être relié au fait que leur masse molaire est d'autant plus élevée mais aussi par leur liaison aux polysaccharides des parois qui est d'autant plus importante que le degré de polymérisation est élevé (Renard *et al.*, 2001). Des différences de pertes en acide caféoylquinique ont aussi été mises en évidence et sont certainement due à des différences d'activité de la polyphénoloxydase suivant les variétés (Janovitz-Klapp *et al.*, 1989 ; Amiot *et al.*, 1992).

Enfin, l'augmentation de la température de 45 à 60 °C a engendré une augmentation de 20% de la perte en eau. Le gain en solutés est lui aussi augmenté mais de façon différente selon la variété étudiée. L'augmentation de la température a un effet sur le gain en saccharose, mais celui-ci reste fortement corrélé à la perte en eau. La perte en fructose est quant à elle

significativement augmentée lorsque la température passe de 45 à 60 °C. L'incidence de la température n'est pas la même sur toutes les variétés en ce qui concerne la perte en polyphénols, suggérant ainsi un impact des structures cellulaires différent en fonction du degré de polymérisation des procyanidines. Toutefois, la perte en (–)-épicatéchine est significativement augmentée dans tous les cas avec la température, d'un facteur 2 à 4 selon la variété.

III.4.ETUDE DU SECHAGE CONVECTIF

Ce chapitre est consacré au séchage convectif, second procédé de déshydratation étudié. L'incidence du procédé sur les cinétiques de perte en eau, en acide ascorbique et en composés phénoliques a été étudiée. Rappelons qu'en séchage, contrairement à la DII, les teneurs en sucres exprimées en base sèche ne sont pas modifiées, la teneur en matière sèche ne variant pas.

Une étude de répétabilité a été effectuée, avant d'analyser l'incidence de l'année de récolte et de la variété de pommes. L'influence de la température et de l'humidité relative de l'air de séchage sur la cinétique de séchage et sur la teneur en acide ascorbique a enfin été étudiée en tant que paramètres de procédés.

III.4.1.Allure des courbes et répétabilité

Les résultats exposés dans cette partie proviennent de trois expériences qui ont été réalisées à une température de 45 °C, une vitesse d'air de 2 $m.s^{-1}$ et sans ajout de vapeur (humidité ambiante correspondant à HR ~ 9%), sur la variété Marie Ménard, récolte 2008. Les observations sur les allures des courbes sont transposables à tous les autres essais de séchage.

Comme précédemment, l'incertitude entre les différentes expériences, liée à la précision de la mise en œuvre du procédé et à celle relative aux analyses effectuées, est indépendante du temps de traitement. Les écarts-types sur les mesures effectuées pendant ces trois essais sont regroupés dans le Tableau III-30.

III.4.1.1.Cinétiques de séchage

La Figure III-29 présente l'évolution et la répétabilité de la cinétique d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau.

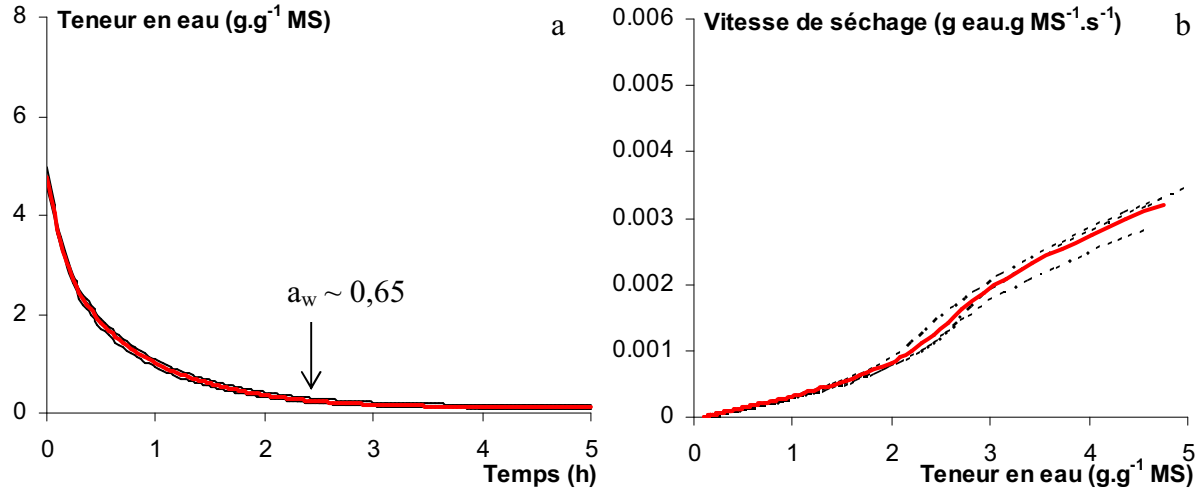


Figure III-29 : Cinétiques d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps (a) et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9%, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyenne sur 3 expériences. Ecart-type = 0,1 g.g^{-1} MS pour la teneur en eau et 5,5.10^{-5} g.g^{-1} MS.s^{-1} pour la vitesse de séchage (Tableau III-30). **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

La teneur en eau décroît de façon « exponentielle décroissante » en fonction du temps (Figure III-29a). Dans la première demi-heure de séchage, la teneur en eau diminue fortement et passe de 4,8 à 1,8 g.g^{-1} MS. Au bout de 5 h de séchage, la teneur en eau est de 0,1 g.g^{-1} MS, mais elle ne varie plus à partir de la quatrième heure de séchage. De manière à assurer la stabilité microbiologique des pommes séchées, une activité en eau voisine de 0,65 doit être atteinte, ce qui correspond à une teneur en eau de 0,25 g.g^{-1} MS, entre 20 et 60 °C (Thémelin, 1994). Cette teneur en eau est atteinte, dans nos essais, entre 2,2 et 2,7 h (Figure III-29a). La valeur moyenne de 2,4 h sera considérée pour la suite. Néanmoins, le séchage a été poursuivi dans nos essais jusqu'à 5 h, afin d'évaluer la dégradation des antioxydants qui aurait lieu en pratique lors d'une phase de séchage plus poussée.

En ce qui concerne la vitesse de séchage, aucune phase de séchage à vitesse constante n'est observée, le séchage de cubes pommes ayant lieu exclusivement pendant la phase à vitesse décroissante, comme constaté par d'autres auteurs pour les fruits et les produits d'origine biologique (Bonazzi *et al.*, 1996 ; Bimbenet, 2002). Toutefois, deux parties distinctes sont observées avec un décrochement des vitesses aux alentours de 2,5 g.g^{-1} MS. Avant et après cette valeur, la vitesse de séchage décroît linéairement avec la teneur en eau, la pente étant à peine plus importante aux fortes teneurs en eau à cette température. Une telle allure de vitesse

de séchage en fonction de la teneur en eau n'a, à notre connaissance, jamais été observée dans la littérature, sur des fruits frais. En effet, si le point de décrochage correspondait au moment où la surface du produit était totalement sèche, la vitesse de séchage au-delà de ce point serait logiquement réduite. Or ce n'est pas le cas dans nos essais ; il est toutefois difficile d'interpréter ces résultats. Il se peut tout de même que le rétrécissement des cubes induisant un écrasement cellulaire ou une modification de la porosité, paramètres connus pour influencer les cinétiques de séchage (Carrin et Crapiste, 2009), en soit la cause.
Dans des conditions assez proches aux nôtres, à savoir un séchage de tranches de 9 mm de pommes (variété Starking), à 50 °C et pour une vitesse d'air de 0,8 $m.s^{-1}$, la durée nécessaire pour atteindre une teneur en eau de 0,12 $g.g^{-1}$ MS est de plus de 9 h (Sacilik et Elicin, 2006), soit une durée trois fois plus importante que dans nos conditions, pour une teneur en eau finale similaire. La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature est en fait difficile, étant donné le nombre de paramètres qui sont susceptibles d'être différents : température, humidité relative, vitesse de l'air, géométrie et porosité du produit,....

Que ce soit sur les courbes d'évolution de la teneur en eau ou sur celles de vitesse de séchage, la répétabilité est très satisfaisante. L'écart-type sur les trois expériences est de 0,10 $g.g^{-1}$ MS pour la teneur en eau et de $5,5.10^{-5}$ $g.g^{-1}$ $MS.s^{-1}$ pour la vitesse (Tableau III-30).

En séchage convectif, pendant la phase de séchage à allure décroissante, la vitesse de séchage est contrôlée par le transport interne d'eau qui est limitant. Si l'on fait l'hypothèse que ce transport interne d'eau se fait par diffusion et suit la seconde loi de Fick, une manière synthétique de comparer les expériences repose sur l'estimation de la diffusivité apparente de l'eau. Le raisonnement nous permettant de calculer cette dernière est présenté dans la partie Matériels et méthodes (II.2.4.3). A partir des données de la Figure III-29a, les diffusivités apparentes ont été estimées et sont présentées sur le Tableau III-27.

Tableau III-27 : Valeurs des diffusivités apparentes de l'eau estimées sur les trois expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008, lors d'un séchage convectif à 45 °C.

Diffusivité apparente de l'eau ($m^2.s^{-1}$)				
Expérience 1	**Expérience 2**	**Expérience 3**	**Moyenne**	**Ecart-type**
$8,4.10^{-10}$	$9,6.10^{-10}$	$8,5.10^{-10}$	$8,8.10^{-10}$	$0,7.10^{-10}$

Pour un séchage à 45 °C, HR = 9% et à 2 $m.s^{-1}$ de pommes de la variété Marie Ménard, récolte 2008, la diffusivité apparente de l'eau estimée est égale à $8,8 \pm 0,7.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$.

III.4.1.2.Acide ascorbique

Les résultats relatifs au suivi de l'acide ascorbique en fonction du temps de séchage sont représentés sur la Figure III-30. Lors du procédé de séchage convectif, l'eau est éliminée par évaporation et la masse de matière sèche reste constante. Les pertes en acide ascorbique seront donc exprimées par rapport à la matière sèche et, analysées en fonction de la teneur en eau et non en fonction de la perte en eau, comme lors de l'étude de la DII.

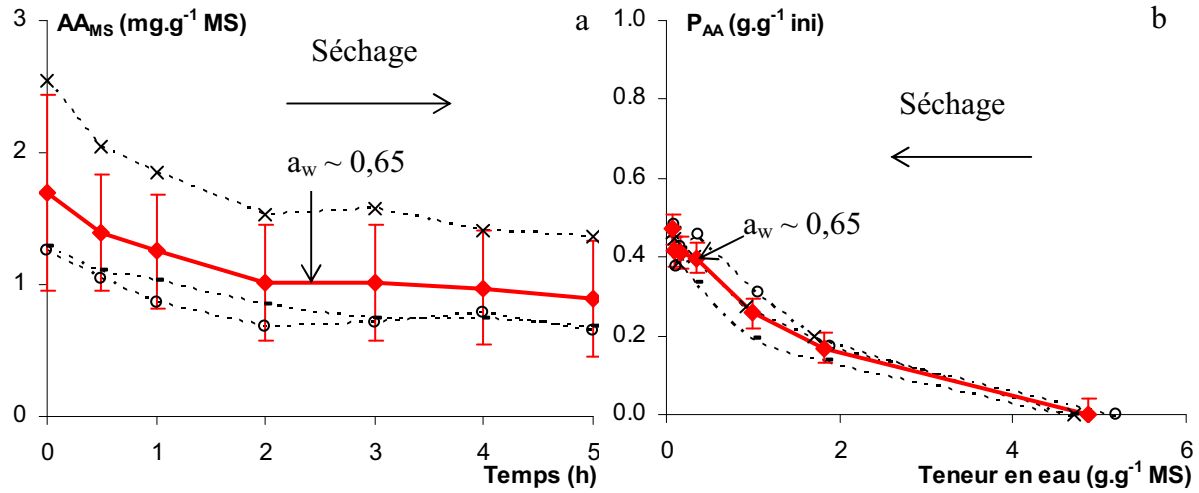


Figure III-30 : Cinétiques d'évolution de la teneur en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a) et de pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9%, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyenne ± écart-type sur 3 expériences. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

Les courbes de la Figure III-30a montrent qu'au cours des deux premières heures de séchage, la teneur en acide ascorbique diminue, puis elle évolue très peu pendant les trois heures suivantes. La première période correspond à celle au cours de laquelle 92% de l'eau initiale est éliminée. La fin de cette période correspond à une teneur en eau de 0,4 g.g^{-1} MS et une perte en acide ascorbique de 0,4 g.g^{-1} ini qui n'augmente plus par la suite (Figure III-30b). Des valeurs similaires sont reportées par Piga *et al.* (2003) : lors d'un séchage de prunes, à 60 °C, menant à une teneur en eau finale de 0,25 g.g^{-1} MS ini, la perte en acide ascorbique enregistrée est d'environ 0,50 g.g^{-1} ini. De plus, lors d'un séchage de tomates, Goula & Adamopoulos (2006), ont observé une diminution de la dégradation de l'acide ascorbique à partir d'une teneur en eau égale à 1,8 g.g^{-1} MS.

Une très grande variation apparaît sur les teneurs en acide ascorbique initiales. Comme nous l'avons vu au paragraphe III.2.3, ceci est imputable à la pulvérisation de la solution d'anti-brunissement qui augmente la teneur en acide ascorbique de 350 à 1600% par rapport à la teneur propre contenue dans la pomme. La quantité imprégnée reste en partie dans les cubes

de pommes malgré le rinçage, et la variation observée à t = 0 reste la même tout au long du séchage. L'écart-type représenté sur la Figure III-30a rend compte de la variabilité de ce prétraitement et non du procédé lui-même ou de la qualité du dosage ; par la suite, il sera supprimé des figures sur lesquelles seront présentées les teneurs en acide ascorbique. Néanmoins, les courbes de la Figure III-30a ont la même allure et ne diffèrent qu'en terme de teneur initiale. Il en résulte que la répétabilité des cinétiques de pertes (Figure III-30b) est satisfaisante avec un écart-type de 0,04 $g.g^{-1}$ ini (Tableau III-30).

III.4.1.3.Polyphénols

La Figure III-31 présente l'allure et la répétabilité des cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux en fonction du temps et de perte en fonction de la teneur en eau.

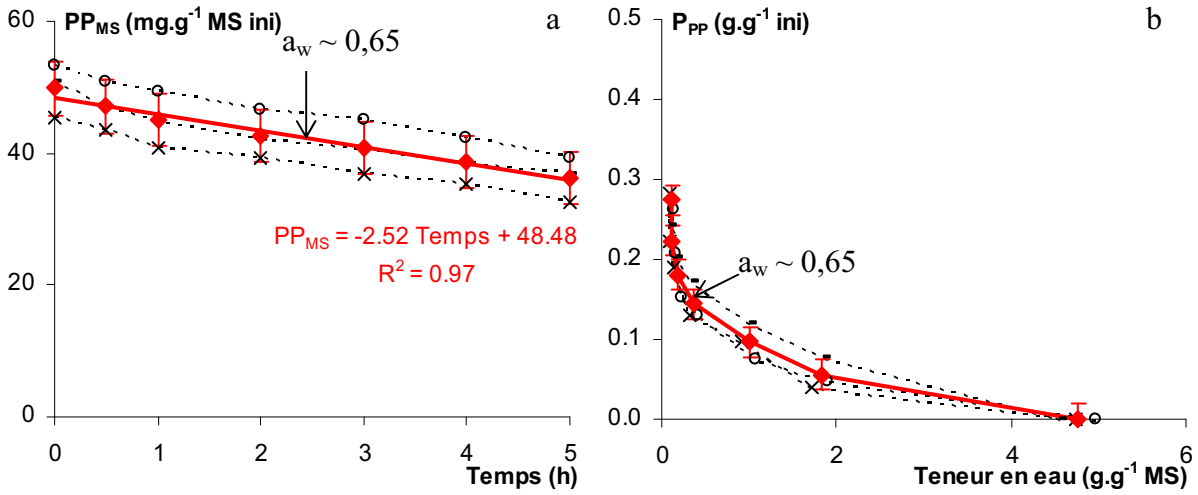


Figure III-31 : Cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et de pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyenne ± écart-type sur 3 expériences**. Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

Lors d'un séchage convectif, la teneur en polyphénols totaux diminue linéairement en fonction du temps. Partant d'une valeur initiale de 50 $mg.g^{-1}$ MS, la teneur en polyphénols totaux est de 36 $mg.g^{-1}$ MS au bout de 5 h de séchage à 45 °C (Figure III-31a). D'après la Figure III-31b, deux tiers des pertes sont enregistrées pendant la phase où 92% de l'eau initiale est éliminée, puis le tiers restant est perdu alors que le produit est presque sec. Si le séchage est arrêté dès que le produit est considéré stable (X = 0,25$g.g^{-1}$ MS ; aw ~ 0,65), la perte en polyphénols totaux est de 18% et elle augmente à 27% si le séchage dure 5 h (correspondant à une teneur en eau finale de 0,1 $g.g^{-1}$ MS) (Figure III-31b). Du fait que la perte en polyphénols totaux se poursuit même quand la teneur en eau est stable, il est difficile

de comparer nos données à la littérature. Toutefois, la valeur de la perte finale est ici inférieure à celles obtenues lors du séchage de prunes à 60 °C jusqu'à une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, qui est de 0,45 $g.g^{-1}$ ini (Piga *et al.*, 2003), ou d'abricots à 55 °C, qui est de 0,60 $g.g^{-1}$ ini (Madrau *et al.*, 2009).

Les teneurs initiales sont légèrement différentes, mais les droites représentant la teneur en polyphénols totaux au cours du temps pour chacun des essais sont globalement parallèles (Figure III-31a). L'écart-type sur cette mesure est de 4,0 $g.g^{-1}$ MS (Tableau III-30). Un bon regroupement des courbes est observé quand la perte en polyphénols totaux est représentée en fonction de la teneur en eau (Figure III-31), l'écart-type correspondant étant de 0,02 $g.g^{-1}$ ini (Tableau III-30).

Les figures suivantes détaillent l'évolution des groupes de composés phénoliques ; les mêmes que ceux choisis lors de l'étude de la DII (paragraphe III.3.1.3). La Figure III-32 présente l'évolution des teneurs en procyanidines et la Figure III-33 celles de l'acide caféoylquinique et de la (–)-épicatéchine, composés sensibles à l'oxydation enzymatique par la PPO. Enfin, l'évolution des teneurs en dihydrochalcones, famille minoritaire de polyphénols, est présentée sur la Figure III-37.

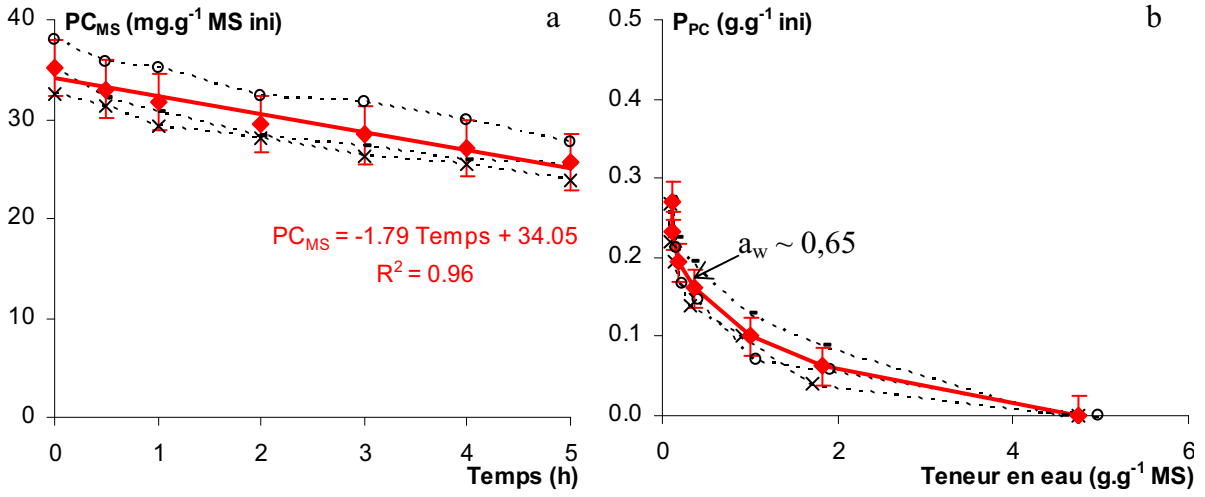


Figure III-32 : Cinétiques d'évolution de la teneur en procyanidines (PC_{MS}) en fonction du temps (a) et de pertes correspondantes (P_{PC}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyenne ± écart-type sur 3 expériences. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

Les courbes représentant les teneurs en procyanidines au cours du temps sont aussi des droites, ce qui est cohérent étant donné que les procyanidines représentent 70% du total des polyphénols totaux pour la variété Marie Ménard, récolte 2008 (Tableau III.12). La teneur en

procyanidines passe de 35 mg.g^{-1} MS à 25 mg.g^{-1} MS au bout de 5 h de séchage (Figure III-32a), ce qui correspond à une perte en procyanidines totale de 0,27 g.g^{-1} ini, atteinte pour une teneur en eau finale de 0,10 g.g^{-1} MS.

L'écart-type sur la teneur en procyanidines est de 2,9 mg.g^{-1} MS et de 0,02 g.g^{-1} ini sur le calcul de la perte correspondante (Tableau III-30).

Le Tableau III-28 montre l'évolution et la répétabilité de la mesure du nombre des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines.

Tableau III-28 : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'un séchage convectif.

Temps	**% CAT_{term}**		**% EC_{term}**		**% EC_{ext}**		**DPn**	
(h)	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type
0	2,0		20,3		77,6		4,5	
0,5	2,0		19,4		78,5		5,0	
1	1,9		19,2		78,8		5,0	
2	1,9	0,3	19,0	1,0	79,1	1,1	5,0	0,5
3	1,9		19,0		79,2		5,0	
4	2,0		19,6		78,4		4,5	
5	1,8		18,2		79,9		5,0	

Séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyennes ± écarts-types calculés sur 3 expériences (présentées en annexe M).
% CAT_{term} : % d'unité terminale (+)-catéchine, % EC_{term} : % d'unité terminale (−)-épicatéchine, % EC_{ext} : % d'unité d'extension (−)-épicatéchine.

Le séchage convectif ne semble avoir d'impact significatif ni sur les unités constitutives, ni sur le degré de polymérisation des procyanidines.

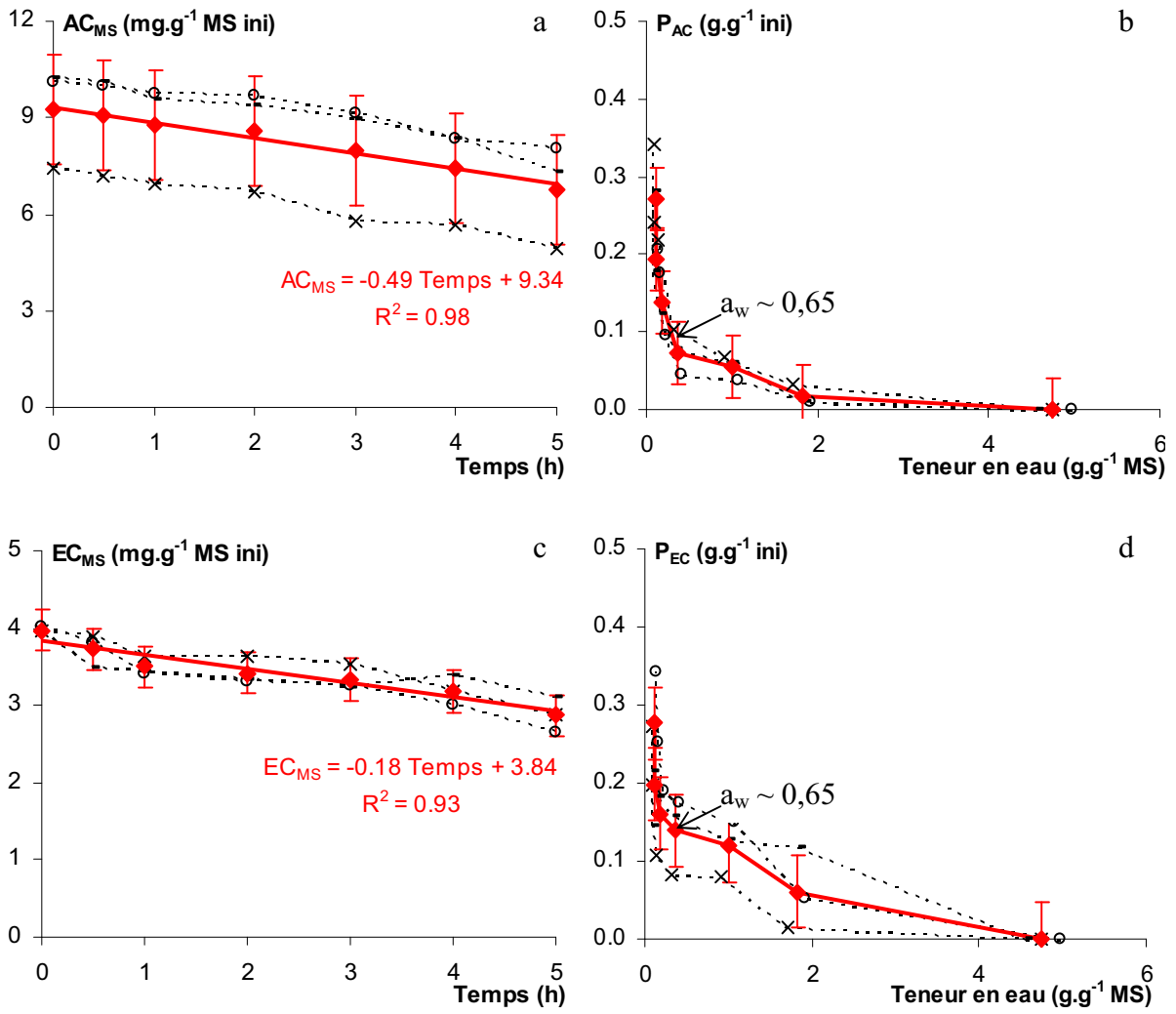


Figure III-33 : Cinétiques de teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS}) et en épicatéchine (EC_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_{AC}; P_{EC}) en fonction de la teneur en eau (b, d), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9%, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyenne ± écart-type sur 3 expériences**. Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

Les courbes représentant l'évolution de la teneur en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine ont des allures similaires (Figure III-33a, c). Les teneurs diminuent linéairement avec le temps de séchage et les pertes finales sont équivalentes d'un essai à l'autre et pour chacun des composés : de l'ordre de 0,27 g.g^{-1} ini. Environ la moitié de la perte finale est enregistrée quand le produit est relativement sec, que ce soit pour l'acide caféoylquinique (Figure III-33b) ou pour la (–)-épicatéchine (Figure III-33d). Pour une teneur en eau finale de 0,25 g.g^{-1} MS, Madrau *et al.* (2009) et Piga *et al.* (2003) ont observé des pertes en acide caféoylquinique similaires, aux alentours de 0,35 g.g^{-1} ini, lors de séchage d'abricots à 55 °C et de prunes à 60 °C, respectivement. Néanmoins, des pertes en (–)-épicatéchine beaucoup plus importantes, 0,7 g.g^{-1} ini, ont été constatées par Madrau *et al.*

(2009). L'oxydation via la PPO étant la principale hypothèse envisagée, par les auteurs, pour expliquer la perte de ces composés, cette perte devrait être supérieure pour l'acide caféoylquinique, son substrat préférentiel, que pour la (–)-épicatéchine ; à moins que d'autres phénomènes ne rentrent en compte pour expliquer cette différence.
Les écarts-types calculés sont présentés dans le Tableau III-30. Ils s'élèvent à 1,7 $g.g^{-1}$ MS pour les teneurs en acide caféoylquinique et à 0,04 $g.g^{-1}$ ini pour les pertes correspondantes, et à 0,3 $g.g^{-1}$ MS pour les teneurs en (–)-épicatéchine et à 0,05 $g.g^{-1}$ ini pour les pertes correspondantes.

D'après les Figure III-32 et Figure III-33, les pertes finales en procyanidines, en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine sont similaires, de l'ordre de 0,27 $g.g^{-1}$ ini. Pour ces deux derniers composés, les pertes sont très inférieures à celles mesurées après un séchage solaire de poires pendant cinq jours alors que la teneur en eau finale était supérieure (environ 0,5 $g.g^{-1}$ MS), ces pertes étaient de 0,96 $g.g^{-1}$ ini, 0,91 $g.g^{-1}$ ini et 0,68 $g.g^{-1}$ ini ; pour les acides hydroxycinnamiques, les catéchines monomères et les procyanidines, respectivement (Ferreira *et al.*, 2002). Bien qu'il s'agisse de deux fruits différents, cet écart de pertes suggère qu'il serait préférable de sécher rapidement.

Les courbes moyennes de teneurs en l'acide caféoylquinique, en (–)-épicatéchine et en procyanidines mesurées lors de nos expériences sont regroupées sur la Figure III-34.

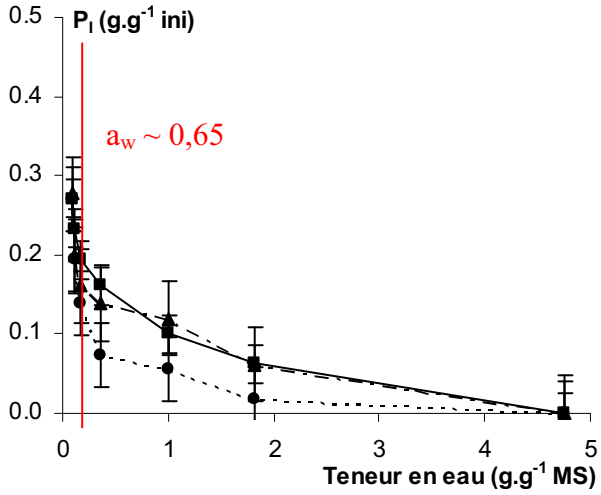


Figure III-34 : Comparaison des pertes en acide caféoylquinique, en (–)-épicatéchine et en procyanidines en fonction de la teneur en eau, lors du séchage convectif.

I : composé représentant par les procyanidines : ♦, trait plein ; l'acide caféoylquinique : ●, trait pointillé ; la (–)-épicatéchine : ▲, tiret.

Tant que le produit sèche, la perte en acide caféoylquinique reste inférieure à celle des deux autres composés : pour une teneur en eau de 0,4 $g.g^{-1}$ MS, la perte en acide caféoylquinique est deux fois plus faible (5%) que celle mesurée en procyanidines ou en (–)-épicatéchine (10%). Bien qu'étant le substrat préférentiel de la polyphénoloxydase (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b), l'acide caféoylquinique peut être régénéré, (Figure III-35), par l'oxydation de acide ascorbique en acide déhydroascorbique (Rouet-Mayer *et al.*, 1993 ; Nicolas *et al.*, 1994 ; Robards *et al.*, 1999 ; Marquès *et al.*, 2006). Cette hypothèse est ici envisageable car la perte en acide caféoylquinique est réduite (≤ 7%) pour une teneur en eau supérieure à 0,4 $g.g^{-1}$ MS et augmente au-delà, dès lors que la teneur en acide ascorbique est fortement réduite (Figure III-30). Déjà mis en évidence dans une solution modèle mimant un moût de pommes (Sanoner, 2001), les flavan-3-ols, principalement les procyanidines, peuvent également intervenir dans la régénération de l'acide caféoylquinique (Figure III-35). Cette hypothèse pourrait donc également être envisagée. Néanmoins, la (–)-épicatéchine pouvant également être impliquée dans l'oxydation enzymatique, il est difficile de faire la part des choses entre cette dernière et l'éventuelle implication de ce composé dans des réactions d'oxydations couplées. Cette même hypothèse pourrait également expliquer la différence de résultats entre l'acide caféoylquinique et la (–)-épicatéchine observée par Madrau *et al.* (2009).

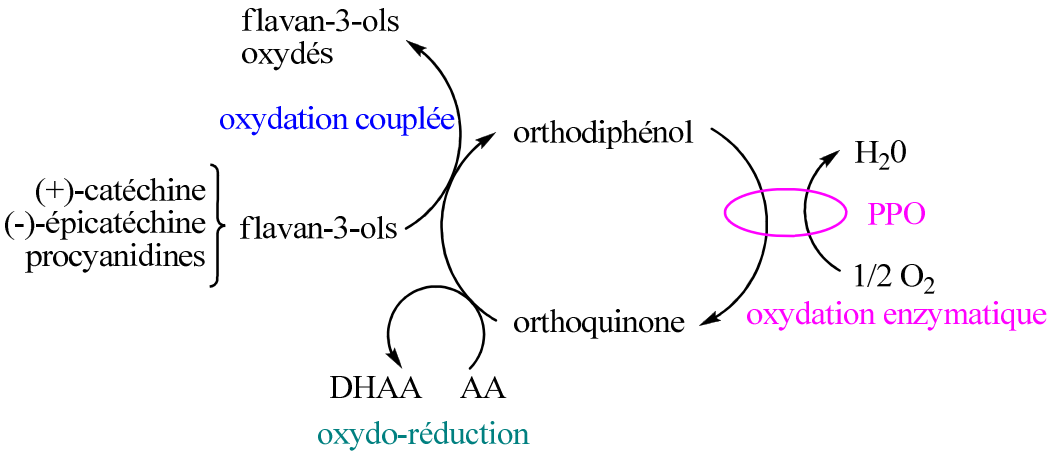


Figure III-35 : Réaction d'oxydation enzymatique d'un orthodiphénol et devenir de l'orthoquinone formée.

Dans notre cas, l'orthodiphénol étant principalement l'acide caféoylquinique.
AA : acide ascorbique. DHAA : acide déhydroascorbique. PPO : polyphénoloxydase.

Une autre hypothèse plaidant en faveur de la régénération des quinones est l'évolution de la couleur des cubes de pommes au cours du séchage (Figure III-36). En effet, les quinones produites rentrent dans une série complexe d'auto-oxydations et de polymérisations conduisant à l'apparition de composés bruns (Sanoner, 2001). Or, nous n'avons pas constaté

de changement de couleur flagrant pendant le séchage. Ainsi il est fort probable que l'acide ascorbique est inhibé le brunissement enzymatique (Robards *et al.*, 1999), par la régénération des quinones de l'acide caféoylquinique.

Figure III-36 : Evolution de la couleur des cubes de pommes de la variété Marie Ménard (2007) au cours d'un séchage convectif à 45 °C.

Photographies à t = 0, 2 et 5 h.

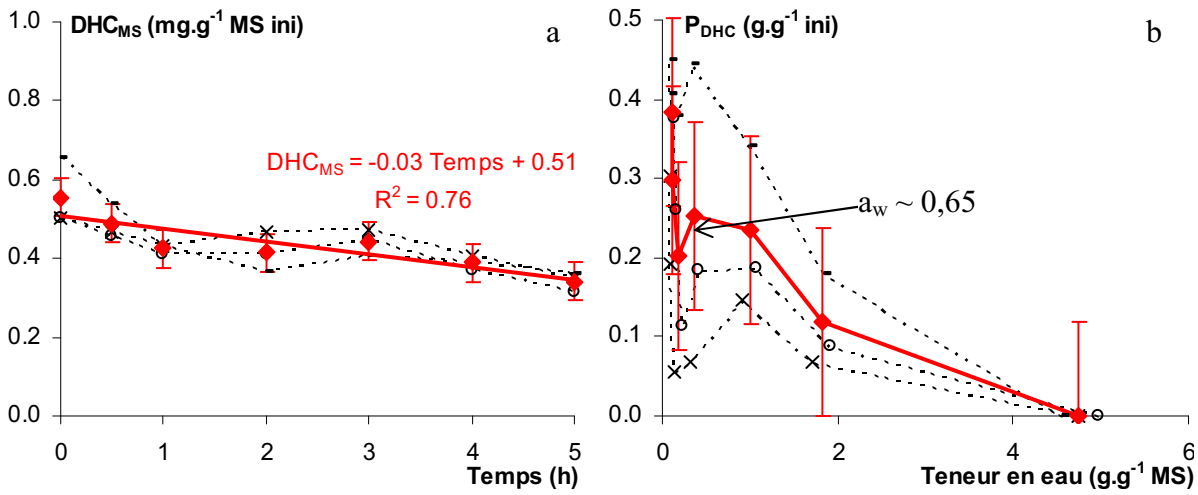


Figure III-37 : Cinétiques de teneur en dihydrochalcones (DHC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{DHC}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Moyenne ± écart-type sur 3 expériences. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

La diminution de la teneur en dihydrochalcones peut aussi en première approximation être représentée par une droite en fonction du temps de séchage (Figure III-37a). Mais, à cause des très faibles teneurs en dihydrochalcones rencontrées dans les pommes, l'expression des pertes en fonction de la teneur en eau est très bruitée (Figure III-37b). La perte finale est voisine de 0,4 $g.g^{-1}$ ini.

L'écart-type sur la mesure de la teneur en dihydrochalcones est de 0,05 $g.g^{-1}$ MS, mais il est très élevé pour les pertes correspondantes (0,1 $g.g^{-1}$ ini).

L'acide ascorbique et les composés phénoliques ont des comportements assez différents lors d'un séchage convectif. Néanmoins, dans le but de les préserver au maximum, il est préférable d'arrêter le séchage pour une teneur en eau assurant la stabilité du produit et de ne pas « sursécher » le produit, car cela engendre des pertes supplémentaires non négligeables, comme le montre le Tableau III-29 qui résume les pertes en antioxydants pour ces deux conditions.

Tableau III-29 : Résumé des pertes en acide ascorbique et en composés phénoliques pour Marie Ménard, récolte 2008.

Temps (h)	Teneur en eau ($g.g^{-1}$ MS ini)	P_{AA} ($g.g^{-1}$ ini)	P_{PP} ($g.g^{-1}$ ini)	P_{PC} ($g.g^{-1}$ ini)	P_{AC} ($g.g^{-1}$ ini)	P_{EC} ($g.g^{-1}$ ini)
2,4	***0,25***	0,40	0,18	0,19	0,16	0,15
5	0,10	0,47	0,27	0,28	0,28	0,27

P_{AA} : perte en acide ascorbique ; P_{PP} : perte en polyphénols ; P_{PC} : perte en procyanidines ; P_{AC} : perte en acide caféoylquinique ; P_{EC} : perte en (–)-épicatéchine. Moyennes calculées sur 3 expériences.

Les écarts-types présentés dans le Tableau III-30 seront ceux figurant sur les figures présentées par la suite.

Tableau III-30 : Ecarts-types (n = 3) pour les différentes mesures faites au cours d'un séchage convectif.

	Ecart-type
Teneur en eau ($g.g^{-1}$ MS)	0,10
Vitesse de séchage ($g.g^{-1}$ $MS.s^{-1}$)	$5,5.10^{-5}$
Teneur en acide ascorbique (AA_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS)	0,4
Perte en acide ascorbique (P_{AA} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,04
Teneur en polyphénols (PP_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS)	4,0
Perte en polyphénols (P_{PP} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,02
Teneur en procyanidines (PP_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS)	2,9
Perte en procyanidines (P_{PC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,02
Teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS)	1,7
Perte en acide caféoylquinique (P_{AC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,04
Teneur en (–)-épicatechine (EC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS)	0,3
Perte en (–)-épicatechine (P_{EC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,05
Teneur en dihydrochalcones (DHC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS)	0,05
Perte en dihydrochalcones (P_{DHC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,1

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 8-9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008. Ecarts-types calculés sur 3 expériences.

III.4.2.Incidence de l'année de récolte

Les expériences s'étant déroulées sur deux années consécutives, l'influence de l'année de récolte, appelée « effet année » a été étudiée, sur Marie Ménard, sur des lots récoltés en 2007 et en 2008.

III.4.2.1. Cinétiques de séchage

La Figure III-38 présente l'incidence de l'année de récolte sur les cinétiques de séchage.

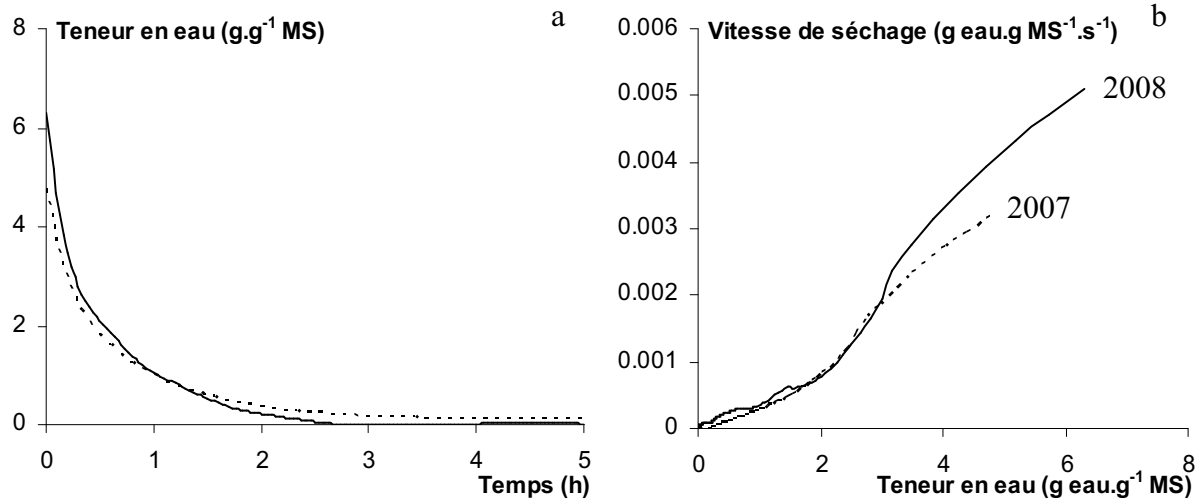


Figure III-38 : Incidence de l'année sur la perte en eau en fonction du temps (a) et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard (Δ). 1 expérience lors de la récolte **2007 en trait plein** ; moyenne de 3 expériences lors de la récolte **2008 en trait pointillé**. Ecart-type = 0,1 $g.g^{-1}$ MS pour la teneur en eau et $5{,}5.10^{-5}$ $g.g^{-1}$ $MS.s^{-1}$ pour la vitesse de séchage (Tableau III-30).

La première différence observée sur la Figure III-38 concerne la teneur en eau initiale des lots de pommes, en moyenne de 6,3 $g.g^{-1}$ MS en 2007 et 25% plus faible en 2008 avec une valeur moyenne de 4,7 $g.g^{-1}$ MS. Cette différence de teneur en eau initiale influence la première partie de la courbe de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau : plus la teneur en eau initiale est élevée, plus la vitesse de séchage est élevée, et ceci jusqu'à 3 $g.g^{-1}$ MS (Figure III-38, b). En dessous de cette valeur, les courbes se superposent.

Lors d'un séchage (à 40 °C, 1$m.s^{-1}$, HR : 5%) de bananes (variété Cavendish ; découpées en cylindre de 1 cm d'épaisseur), une différence sur les vitesses de séchage a également été observée en fonction de l'année de récolte et a été expliquée par la variation de la teneur en eau initiale (Nguyen et Price, 2007). Une autre caractéristique du produit peut également intervenir, à savoir l'état de maturité. Par exemple, lors d'une autre étude sur des bananes, il a été mis en évidence que différents états de maturité, correspondant à différentes compositions en amidon et en sucres, induisaient des vitesses de séchage initiales des produits différentes, les fruits les plus mûrs et les plus riches en diholosides, ayant une vitesse de séchage plus élevée (Boudhrioua *et al.*, 2002). D'après le Tableau III-10, les teneurs en sucres des pommes pour ces deux années sont significativement égales, tout comme les dosages d'acidité totale réalisés au sein du projet ISAFRUIT (annexe H). Nous pouvons donc conclure que pour ces

deux années, le rapport [sucres] / acides était assez similaire reflétant des états de maturité semblables ; cette hypothèse ne peut donc pas être retenue. La différence de teneur en eau initiale reste l'hypothèse la plus probable pouvant expliquer cette différence d'évolution de vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau.

III.4.2.2.Acide ascorbique

L'incidence de l'année de récolte sur l'évolution de la teneur en acide ascorbique en fonction du temps et sur celle des pertes correspondantes en fonction de la teneur en eau est présentée sur la Figure III-39.

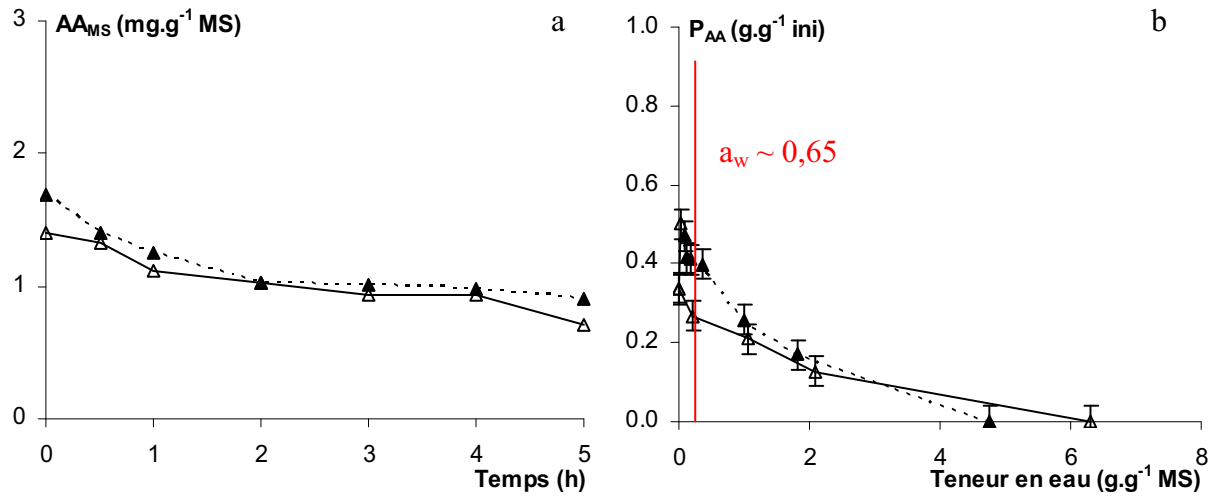


Figure III-39 : Incidence de l'année sur l'évolution des teneurs en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard (Δ). 1 expérience lors de la récolte **2007 en trait plein et symbole vide** ; moyenne de 3 expériences lors de la récolte **2008 en trait pointillé et symbole noirci**.

L'année de récolte a manifestement peu d'influence sur l'évolution de la teneur en acide ascorbique au cours d'un séchage convectif (Figure III-39a). Au bout de 5 h de séchage, les pertes sont dans les deux cas de l'ordre de 50% (Figure III-39b).

III.4.2.3.Polyphénols

La Figure III-40 montre l'évolution de la teneur en polyphénols totaux et la Figure III-41 présente celle des teneurs en procyanidines, en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine. De plus, pour comparer ces résultats, le Tableau III-31 présente les pentes des régressions linéaires déterminées sur les teneurs réduites en polyphénols totaux et en différents composés phénoliques sélectionnés.

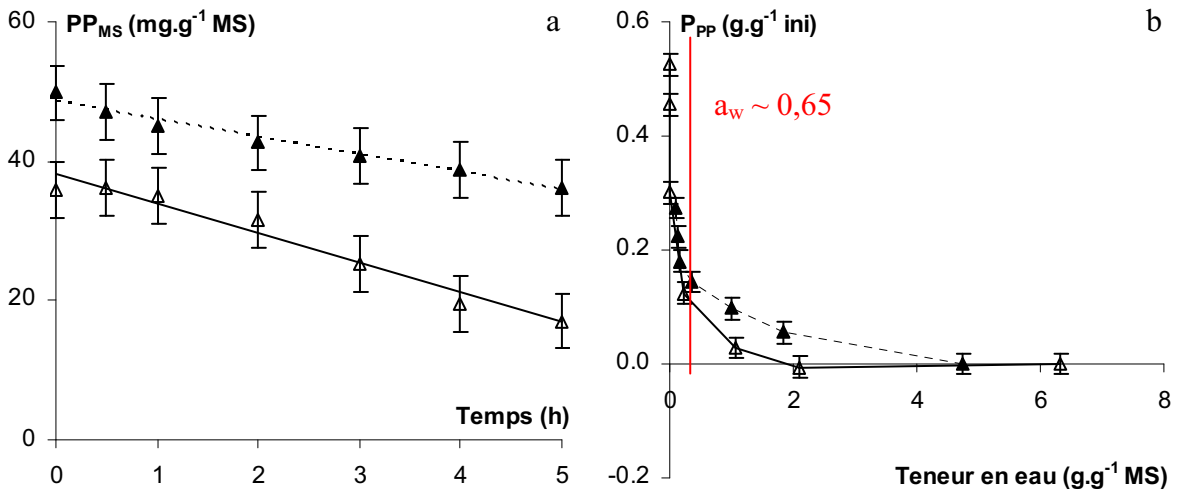


Figure III-40 : Incidence de l'année sur l'évolution des teneurs en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard (Δ). 1 expérience lors de la récolte **2007 en trait plein et symbole vide** ; moyenne de 3 expériences lors de la récolte **2008 en trait pointillé** et symbole noirci.

D'après la Figure III-40, une différence à la fois de teneur initiale, de vitesse de diminution de la teneur en polyphénols totaux en fonction du temps et de perte finale atteinte est observée entre les deux années. De plus, comme déjà observé en III.4.1.3, l'essentiel de la perte se produit toujours en fin de séchage (Figure III-40b). Les pentes des droites de PP_{MS}^t / PP_{MS}^0 en fonction du temps sont différentes, avec une valeur double pour l'année 2007 (Tableau III-31), ce qui suggère un effet de l'année de récolte sur la diminution de la teneur en polyphénols totaux.

Tableau III-31 : Valeurs des pentes[1] (h^{-1}) des droites de régressions calculées sur les teneurs réduites en polyphénols totaux et en différents composés phénoliques en fonction du temps, étudiées pour l'effet année, lors d'un séchage convectif.

Année	PP_{MS}^t / PP_{MS}^0	PC_{MS}^t / PC_{MS}^0	AC_{MS}^t / AC_{MS}^0	EC_{MS}^t / EC_{MS}^0
2007	0,102	0,090	0,123	0,120
2008	0,058 ± 0,004[2]	0,060 ± 0,006[2]	0,050 ± 0,006[2]	0,056 ± 0,012[2]

[1] : en valeur absolue ; [2] : écart-type calculé sur les pentes des régressions linéaires de trois expériences. PP : polyphénols totaux ; PC : procyanidines ; AC : acide caféoylquinique ; EC : (−)-épicatéchine.

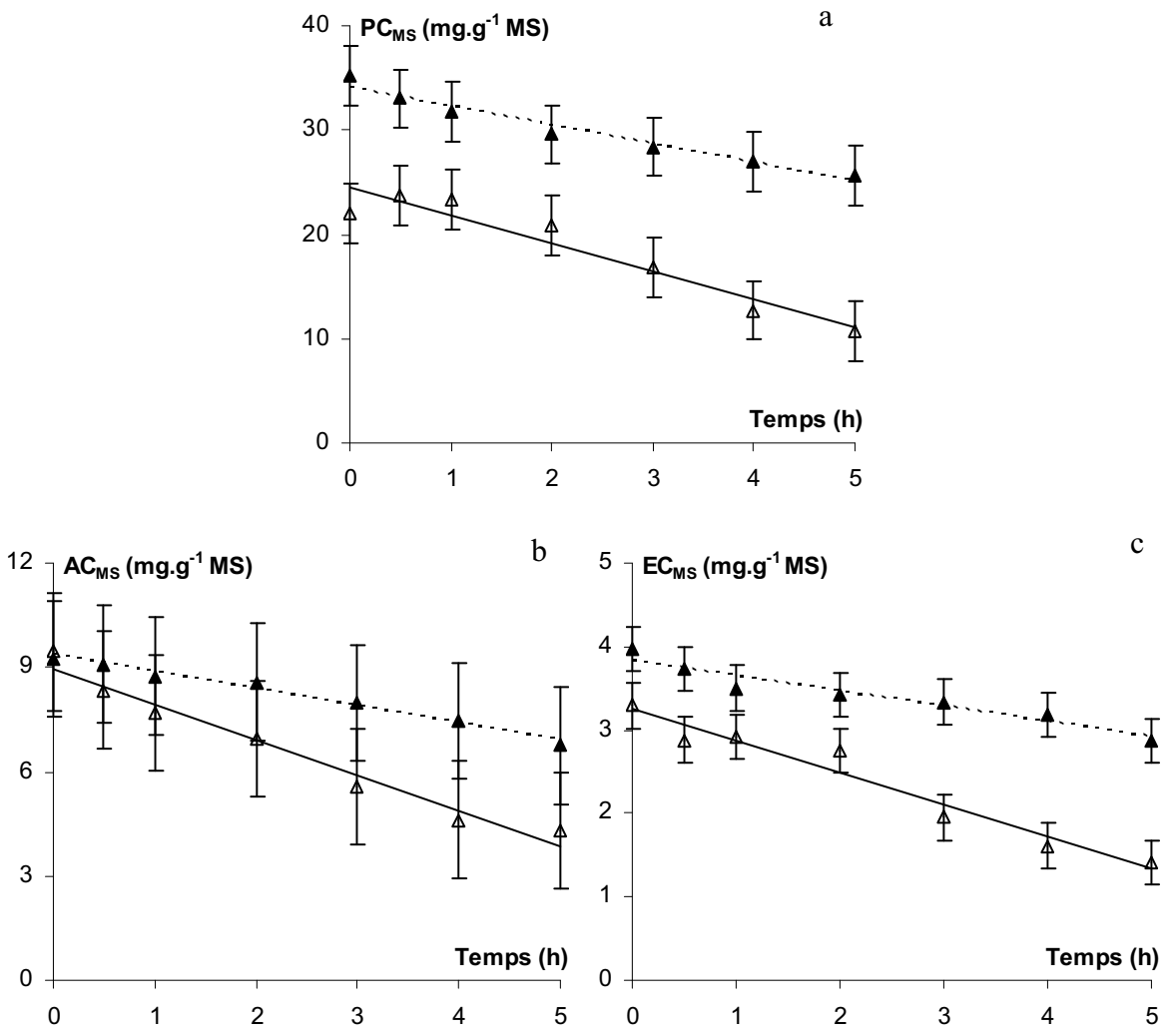


Figure III-41 : Incidence de la année sur l'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard (Δ). 1 expérience lors de la récolte **2007 en trait plein** et symbole vide ; moyenne de 3 expériences lors de la récolte **2008 en trait pointillé et symbole noirci**.

Le détail de l'évolution spécifique des différents composés phénoliques sélectionnés est présenté sur la Figure III-41.

Dans ces trois cas, les teneurs en composés phénoliques décroissent linéairement en fonction du temps, plus lentement lors de l'année 2008 que lors de l'année 2007 (Figure III-41). Toutefois, la pente de la droite de teneurs réduites en procyanidines augmente d'un tiers entre les années 2008 et 2007, alors que celles des deux autres composés font plus que doubler. L'acide caféoylquinique et la (–)-épicatéchine étant des substrats de la PPO, cette différence peut être expliquée par une activité de la PPO plus importante ou une résistance de l'enzyme plus élevée au séchage pendant les essais réalisés en 2008.

En résumé, un « effet année » a été observé entre les années 2007 et 2008. Nous pouvons tout d'abord noter que plus la teneur en eau initiale est élevée et, plus la vitesse de séchage est grande en début de séchage. Néanmoins, au-delà d'une teneur en eau égale à 3 $g.g^{-1}$ MS, cette différence s'estompe. Aucune différence significative n'est observée sur l'évolution de l'acide ascorbique. Au niveau des composés phénoliques, une décroissance linéaire est observée en fonction du temps, plus rapide et plus importante sur l'année 2007. Cet effet est plus marqué sur l'acide caféoylquinique et sur la (–)-épicatéchine, probablement à cause d'une activité PPO plus élevée.

III.4.3.Incidence de la variété

L'influence de la variété sur les cinétiques de séchage et sur la rétention en acide ascorbique et en composés phénoliques a été étudiée en 2007 sur deux variétés de pommes de table : Gala et Reinette, et trois variétés de pommes à cidre : Avrolles, Guillevic et Marie Ménard.

III.4.3.1.Cinétiques de séchage

La Figure III-42 compare les cinétiques de séchage des différentes variétés.

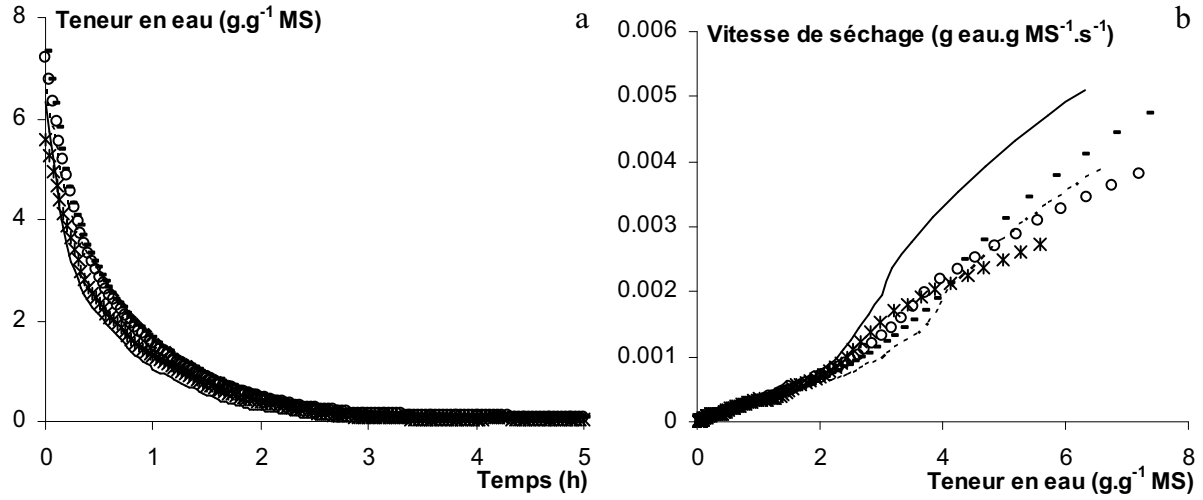


Figure III-42 : Incidence de la variété sur la perte en eau en fonction du temps (a) et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007. 1 expérience sur **Avrolles (trait pointillé), Gala (-), Guillevic (∗), Marie Ménard (trait plein)** et **Reinette (O)**.

Les résultats présentés sur la Figure III-42 ne font pas apparaître de différences très marquées au séchage selon les variétés. Les courbes de la Figure III-42a montrent que la teneur en eau à l'instant t dépend essentiellement de la teneur en eau initiale, plus élevée pour les pommes de table (valeur autour de 7,2 $g.g^{-1}$ MS), que pour les pommes à cidre (entre 5,6 et 6,3 $g.g^{-1}$ MS). Les vitesses de séchage sont globalement identiques, quelle que soit la variété (Figure

III-42b). Seule la variété Marie Ménard a une vitesse de séchage nettement plus élevée, mais cette différence est à pondérer par la variabilité observée entre années sur cette même variété. Cette différence entre Marie Ménard et les autres variétés se traduit par une diffusivité apparente de l'eau plus élevée que celles estimées pour les autres variétés (Tableau III-32 ; II.2.4.3). Cette différence provient sans doute de différences dans la composition des parois cellulaires. En effet, selon les variétés de pommes, la teneur en pectines est susceptible de changer (Billy *et al.*, 2008), tout comme les teneurs en celluloses, hemi-celluloses, pectines et lignines qui, sur 13 variétés de pommes différentes varient du simple au double (Gheyas *et al.*, 1997). Ainsi, même si les données concernant les variétés de pommes étudiées ne sont pas disponibles dans la littérature, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'Avrolles renfermerait une forte teneur en ces composés, gênant ainsi la circulation de l'eau du centre du produit vers sa surface, tandis que Marie Ménard en contiendrait une moindre proportion.

Tableau III-32 : Diffusivités apparentes de l'eau estimées pour différentes variétés récoltées 2007.

Diffusivité apparente de l'eau ($m^2.s^{-1}$)				
Avrolles	**Gala**	**Guillevic**	**Marie Ménard**	**Reinette**
$7.5.10^{-10}$	$8,7.10^{-10}$	$8,2.10^{-10}$	$11,3.10^{-10}$	$8,7.10^{-10}$

Ecart-type = $0,7.10^{-10}$ calculé sur les 3 expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008 (Tableau III-27).

III.4.3.2.Acide ascorbique

La Figure III-43 présente l'incidence de la variété sur l'évolution de la teneur en acide ascorbique en fonction du temps et sur les pertes correspondantes en fonction de la teneur en eau.

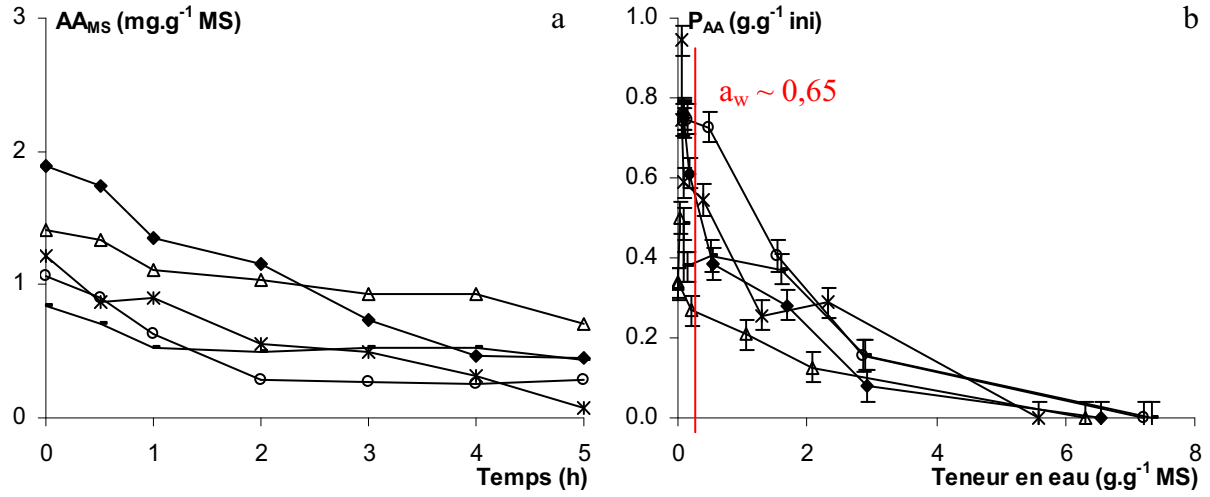


Figure III-43 : Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007. 1 expérience sur **Avrolles (♦), Gala (-), Guillevic (✱), Marie Ménard (Δ)** et **Reinette (○).**

D'après la Figure III-43a, la teneur en acide ascorbique diminue linéairement au cours du séchage pour Avrolles et Guillevic, alors qu'elle se stabilise au bout de deux heures pour Reinette et dès une heure pour Gala et Marie Ménard. Cela se traduit, sur la Figure III-43b, par des pertes totales, au bout de 5 h de séchage, plus faible pour Gala et Marie Ménard (~ 0,5 g.g^{-1} ini) que pour Avrolles et Reinette (~ 0,75 g.g^{-1} ini) et surtout pour Guillevic (~ 0,95 g.g^{-1} ini). De plus, les pertes en acide ascorbique évoluent différemment en fonction de la teneur en eau selon les variétés, mais les tendances sont assez difficiles à interpréter. Il semblerait, qu'à cette température (45 °C), plus la vitesse initiale de séchage est élevée, plus la perte en acide ascorbique est réduite. Une observation similaire a été faite dans la littérature. Lors d'un séchage de brocoli à 50 °C, la rétention d'acide ascorbique était 20% plus élevée lors d'un séchage à 2,25 m.s^{-1} qu'à 1,20 m.s^{-1} pour une même teneur en eau finale (0,08 g.g^{-1} MS) (Mrkic *et al.*, 2006). Cela pourrait peut être s'expliquer par une vitesse de dégradation de ce composé qui aurait tendance à décroître avec l'abaissement de la teneur en eau du produit.

III.4.3.3.Polyphénols

La Figure III-44 présente l'évolution des polyphénols totaux pour les variétés de pommes sélectionnées et la Figure III-45 présente celle des procyanidines, de l'acide caféoylquinique et de la (–)-épicatéchine.

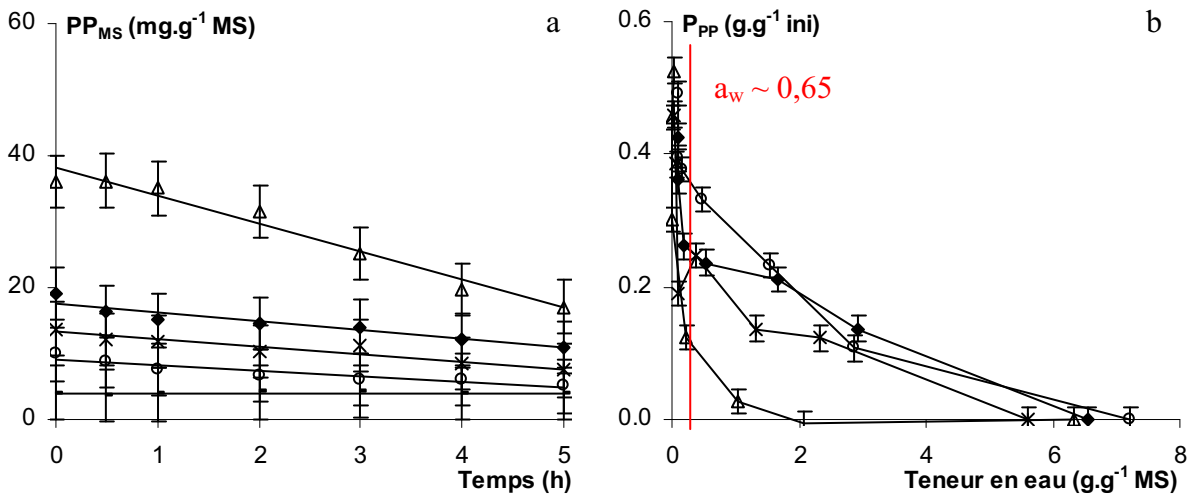


Figure III-44 : Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 8-9% sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007. 1 expérience sur **Avrolles (♦), Gala (-), Guillevic (✱), Marie Ménard (Δ) et Reinette (O).**

Quelle que soit la variété, les teneurs en polyphénols diminuent linéairement avec le temps de séchage (Figure III-44a). Les teneurs initiales varient beaucoup d'une variété à l'autre, mais les pentes calculées sur les teneurs réduites (Tableau III-33) sont identiques pour toutes les variétés.

Tableau III-33 : Valeurs des pentes[1] (h^{-1}) des droites de régressions calculées sur les teneurs réduites en polyphénols totaux et en différents composés phénoliques en fonction du temps, étudiées pour l'effet variété, lors d'un séchage convectif.

Variété	PP_{MS}^t / PP_{MS}^0	PC_{MS}^t / PC_{MS}^0	AC_{MS}^t / AC_{MS}^0	EC_{MS}^t / EC_{MS}^0
Avrolles	0,093	0,089	0,104	-
Gala	n. s.	n. s.	n. s.	n. s.
Guillevic	0,092	0,088	0,127	-
Marie Ménard	0,102	0,090	0,123	0,120
Reinette	0,111	0,097	0,129	0,148
Ecart-type[2]	0,004	0,006	0,006	0,012

[1] : en valeur absolue ; [2] : écart-type calculé sur les pentes des régressions linéaires des trois expériences réalisées sur la variété Marie Ménard, 2008 (Tableau III-31). PP : polyphénols totaux ; PC : procyanidines ; AC : acide caféoylquinique ; EC : (–)-épicatéchine. n. s. : non significatif.

La Figure III-44b met en évidence une très grande dispersion des courbes de pertes en fonction de la teneur en eau ; les résultats relatifs à la variété Gala ne sont pas représentés car dans ce cas, les pertes étaient à la limite du mesurable. Ceci met en évidence que la perte en

polyphénols totaux dépend strictement du temps de traitement et très peu de la quantité d'eau éliminée. Ceci est net pour la variété Marie Ménard : la vitesse de séchage ayant été plus élevée en début de séchage (Figure III-42) que pour les autres variétés, la perte en polyphénols totaux est beaucoup moins élevée pour une teneur en eau moyenne donnée car cette dernière est atteinte plus rapidement.

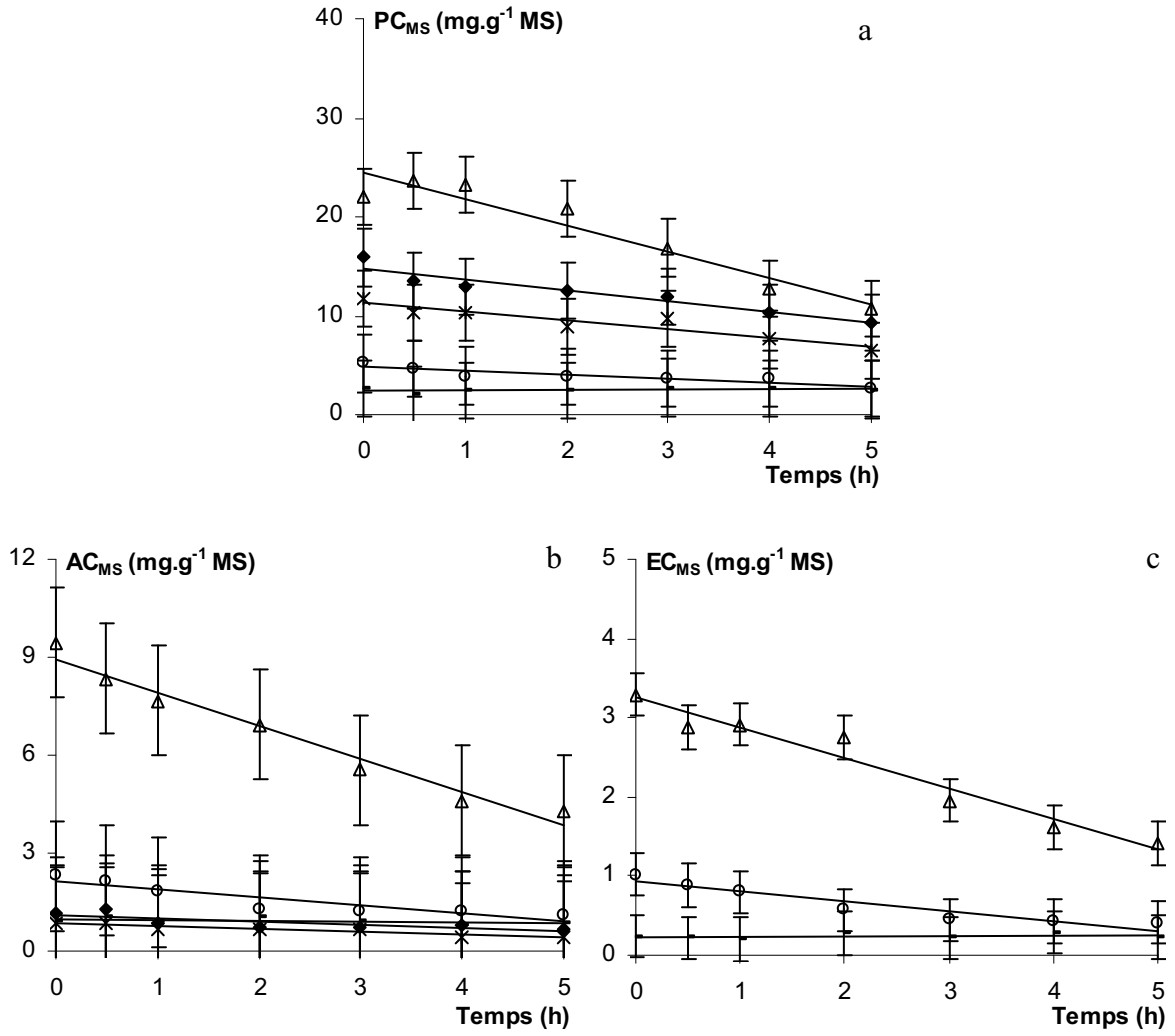


Figure III-45 : Incidence de la variété sur l'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007. 1 expérience ± écart-type sur **Avrolles (♦), Gala (-), Guillevic (∗), Marie Ménard (Δ) et Reinette (O).**

D'après la Figure III-45, les mêmes conclusions que celles faites pour les polyphénols totaux peuvent s'appliquer à chacun des composés phénoliques pris séparément. Le Tableau III-33 regroupe les valeurs des pentes calculées sur les variations des teneurs réduites en procyanidines, en acide caféoylquinique et en (−)-épicatéchine en fonction du temps. Elles sont globalement identiques d'une variété à une autre et comme cela a déjà été constaté en

III.4.2.3, la valeur est toujours plus faible pour les procyanidines que pour les deux autres composés. Cela provient probablement du fait que ces derniers composés sont plus directement exposés à l'action de la PPO.

Tableau III-34 : Evolution du degré de polymérisation moyen des procyanidines des différentes variétés de pommes étudiées, lors d'un séchage convectif.

Temps (h)	Avrolles (1)	Gala (1)	Guillevic (1)	Marie Ménard (1)	Reinette (1)
0	32,5	6,0	70,5	4,5	4,0
0,5	39,0	6,0	72,5	5,5	4,0
1	32,0	5,5	73,0	5,0	3,5
2	34,0	6,0	74,0	5,0	4,0
3	33,0	5,0	69,0	5,0	3,5
4	32,0	5,0	74,0	5,0	4,0
5	31,0	5,5	56,0	4,5	4,0

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de 1 cm^3 de pommes de différentes variétés. (1) : 1 expérience. Ecart-type sur le degré de polymérisation de 0,5 (10%) calculé sur la moyenne des 3 expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008 (Tableau III-28).

Le Tableau III-22 montre que le degré de polymérisation des procyanidines n'évolue pas pour les cinq variétés de pommes étudiées. Seul le dernier point pour Guillevic présente une diminution significative du degré de polymérisation de la variété Guillevic, mais cette valeur a besoin d'être confirmée (une seule expérience).

La variété n'a donc pas un effet important sur les cinétiques de séchage et une très faible incidence sur la rétention en composés antioxydants. Dans cette série d'essais, Marie Ménard se démarque tout de même des cinq variétés étudiées par une vitesse de séchage supérieure et des teneurs finales en acide ascorbique et en polyphénols plus élevées que les autres variétés.

Il est tout à fait intéressant de pouvoir représenter très simplement la perte des différents composés phénoliques par la relation suivante :

$$\frac{[I]^t_{MS}}{[I]^0_{MS}} = kt + 1$$

Équation III-1

Avec I étant un composé phénolique et k la constante de réaction (h^{-1}).

En première approximation, pour faire des calculs prédictifs, des valeurs entre 0,09 et 1,16 h^{-1} peuvent être retenus pour l'acide caféoylquinique, entre 0,15 et 0,39 h^{-1} pour la (–)-épicatéchine et 0,12 et 2,00 h^{-1} pour les procyanidines. Il faudrait réaliser quelques expériences complémentaires pour évaluer l'incidence de la température de l'air de séchage.

III.4.4.Incidence de la température et de l'humidité relative de l'air de séchage

L'incidence de la température de l'air de séchage, entre 45 et 60 °C, ainsi que celle de l'humidité relative, entre 9% et 25 ou 40%, sur l'évolution de la teneur en eau, la vitesse de séchage et de l'évolution la teneur acide ascorbique ont été examinées. L'acide ascorbique a été choisi plutôt que les composés phénoliques, car il est thermiquement plus instable (Rojas et Gerschenson, 2001 ; Goula et Adamopoulos, 2006) et plus simple à mesurer.

III.4.4.1.Cinétiques de séchage

L'incidence de la température et de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage est présentée sur la Figure III-46 et, sur les estimations des diffusivités apparentes de l'eau sur le Tableau III-35.

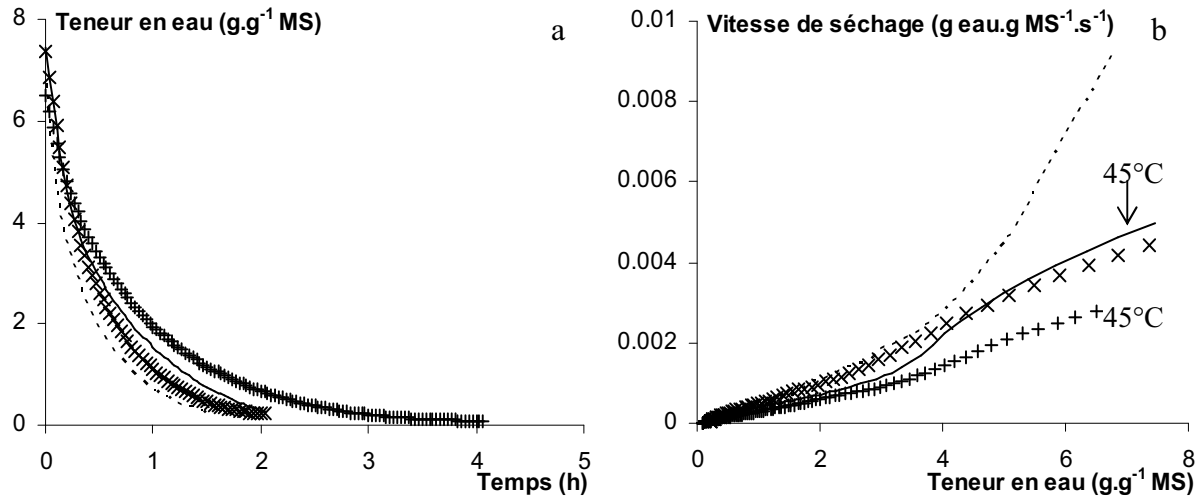


Figure III-46 : Incidence de la température et de l'humidité relative de l'air de séchage sur la cinétique de teneur en eau en fonction du temps (a) et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif.

Séchage réalisé à 2 m.s^{-1} sur Belchard, récolte 2007. 1 expérience pour chaque condition, à **45 °C et HR ~ 9%: trait plein; à 60 °C et HR ~ 9% : trait pointillé; à 45 °C et HR ~ 40% : (+) et, 60 °C et HR ~ 25% : (x)**.

Une des conclusions des travaux de thèse de Thémelin (1994) est qu'un produit à base de pommes séchées est stable pour une activité en eau proche de 0,65, ce qui correspond d'après les isothermes de sorption qu'il a publiées, à une teneur en eau de 0,25 g.g^{-1} MS pour des températures comprises entre 40 et 60 °C. Sur cette base, en exploitant les cinétiques de séchage de la Figure III-46a, un séchage sans ajout de vapeur à 60 °C permet de réduire le temps de séchage de 0,5 h par rapport à un séchage à 45 °C, soit un gain d'environ 25% du temps. Ce gain est conforme aux résultats de la littérature, sur le séchage de pommes (Uretir *et al.*, 1996 ; Krokida *et al.*, 2000 ; Lewicki et Jakubczyk, 2004 ; Ratti et Mujumdar, 2005 ;

Sacilik et Elicin, 2006 ; Kaya *et al.*, 2007 ; Jokic *et al.*, 2009). Par exemple, Jokic *et al.* (2009) ont constaté une diminution du temps de séchage de 20 à 35% pour une augmentation de la température de 50 à 60 °C et Sacilik et Elicin (2006) une durée de séchage réduite de 30 à 40%, lors d'une augmentation de la température de 40 à 60 °C.

La durée de séchage est logiquement (Earle, 1983 ; Sunderland, 2001 ; Kaya *et al.*, 2007) rallongée lorsque l'humidité relative de l'air augmente : une heure supplémentaire est nécessaire à 45 °C, quand l'humidité de l'air passe de 9 à 40%, et une demi heure à 60 °C quand elle passe de 9 à 25% (Figure III-46 a).

L'incidence d'un changement de l'humidité relative ou de la température de l'air ne se traduit pas uniformément sur toute la durée du séchage (Figure III-46b). Ces changements influent fortement sur la vitesse initiale de séchage, mais ont beaucoup moins d'incidence pour les basses teneurs en eau. Sur la Figure III-46b, les courbes relatives aux essais à 60 °C restent toujours au dessus de celles des essais réalisés à 45 °C, très certainement du fait que la diffusivité apparente de l'eau est d'autant plus grande que la température est élevée. Les valeurs de diffusivité apparente ont été estimées pour ces quatre essais (Tableau III-35 ; II.2.4.3).

Tableau III-35 : Diffusivité apparente de l'eau calculée pour différentes conditions de séchage.

Diffusivité apparente de l'eau ($m^2.s^{-1}$)			
45 °C / HR : 9%	**45 °C / HR : 40%**	**60 °C / HR : 9%**	**60 °C / HR : 25%**
$9.5.10^{-10}$	$6,5.10^{-10}$	$14,8.10^{-10}$	$11,7.10^{-10}$

Diffusivité apparentes calculés à partir des valeurs présentées sur la Figure III-46a.
Ecart-type = $0,7.10^{-10}$ calculé sur les 3 expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008 (Tableau III-27).

III.4.4.2.Acide ascorbique

Le Tableau III-36 présente la perte finale en acide ascorbique dans les conditions décrites précédemment.

Tableau III-36 : Incidence de la température et de l'humidité relative sur la perte finale en acide ascorbique, lors d'un séchage convectif.

Température (°C)	**45 °C**		**60 °C**	
Humidité relative (%)	**9%**	**40%**	**9%**	**25%**
Durée (h)	2	4	1,5	2
Teneur en eau finale ($g.g^{-1}$ MS)	0,24	0,09	0,24	0,22
Perte en acide ascorbique ($g.g^{-1}$ ini)	**0,56**	**0,50**	**0,73**	**0,65**

Séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de 1 cm^3 de pommes de la variété Belchard, récolte 2007. 1 expérience par condition.

La teneur en eau finale obtenue lors du séchage à 45 °C et 40% d'humidité relative est largement inférieure à celle obtenue dans les trois autres conditions. Néanmoins, dans la partie traitant de l'allure et de la répétabilité de l'évolution de l'acide ascorbique (III.4.1.2),

nous avons vu que la diminution de teneur en acide ascorbique n'était plus significative après 2 h de séchage, ce qui correspond à une teneur en eau d'environ 0,4 $g.g^{-1}$ MS. Ces teneurs en eau étant en dessous de cette valeur à partir de laquelle les pertes en acide ascorbique n'évoluent plus, ces pertes peuvent donc être comparées. Nous rappelons que l'écart-type sur la perte en acide ascorbique est de 0,04 $g.g^{-1}$ ini (Tableau III-30).

Que ce soit avec ou sans ajout de vapeur, la perte en acide ascorbique est toujours significativement plus importante à 60 °C qu'à 45 °C. Pour une teneur en eau finale d'environ 0,25 $g.g^{-1}$ MS, 17% de perte supplémentaire est observée lorsque la température augmente de 45 à 60 °C (Tableau III-36). Ces résultats confirment ceux de la littérature (Piga *et al.*, 2003 ; Goula et Adamopoulos, 2006 ; Sablani, 2006 ; Timoumi *et al.*, 2007 ; Madrau *et al.*, 2009) et montrent que la perte en acide ascorbique, composé thermosensible, s'accélère lors d'une augmentation de la température de l'air de séchage (donc du produit). Les essais réalisés avec ajout de vapeur montrent que la perte en acide ascorbique est significativement diminuée à 60 °C par rapport à ceux effectués sans vapeur et cela malgré un temps de traitement plus long. Une plus forte humidité relative de l'air de séchage protégerait donc l'acide ascorbique. Néanmoins, ces expériences n'ayant pas été répétées, il serait préférable de confirmer ces résultats avant de conclure quant à cet effet.

III.4.5.Conclusion

Dans le cas de la pomme, le séchage convectif s'opère uniquement en phase à allure décroissante et permet d'éliminer, à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$ et HR = 9%, plus de 90% de l'eau initiale dès 4 h, dont 60% dès 0,5 h de procédé. L'année de récolte et la variété semblent avoir un effet sur les vitesses initiales de séchage, mais cet effet semble essentiellement lié à la variabilité observée sur le teneur en eau initiale. L'impact de la variété sur la composition des parois cellulaires peut peut-être également expliquer une part des différences observées.

Concernant l'acide ascorbique, il semble qu'à 45 °C plus le séchage est rapide plus la perte est réduite. Celle-ci a varié entre 25 et 70%, selon la variété et l'année de récolte, pour une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, assurant la stabilité du produit. Comme attendu la température de l'air de séchage intensifie par contre la perte en acide ascorbique, qui par ailleurs peut être diminuée lors d'un séchage à humidité relative élevée.

La diminution des teneurs de tous les composés phénoliques est linéaire en fonction du temps de séchage et la perte finale est de l'ordre de 30% des composés phénoliques initiaux. Néanmoins, les courbes des pertes en fonction de la teneur en eau montrent qu'une grande partie de cette perte a lieu alors que le produit est presque sec, ce qui souligne l'importance

d'arrêter le séchage dès que la teneur en eau est suffisamment basse pour que le produit soit stable. En effet, 75% de la perte en acide caféoylquinique est enregistrée quand le produit est sec contre 50% pour la (–)-épicatéchine et les procyanidines. D'une année sur l'autre, des pertes en polyphénols allant du simple au double ont été constatées, sur la variété Marie Ménard, en lien avec des teneurs en eau initiales des lots et des vitesses de séchage différentes, les composés phénoliques simples subissant de pertes plus importantes, vraisemblablement causées par des activités enzymatiques différentes entre les deux années considérées. Néanmoins, pour l'ensemble des variétés de pommes étudiées, les pertes en composés phénoliques peuvent être prédites au moyen d'une même loi simple dans laquelle la teneur en un composé rapportée à sa teneur initiale est une fonction linéaire du temps. En première approximation, un coefficient directeur peut être retenu pour l'acide caféoylquinique, la (–)-épicatéchine et les procyanidines.

Lors d'un séchage convectif, aucune perte par entraînement ne peut être observée comme en DII. De plus, l'oxygène n'est pas limitant, toutes les conditions sont donc réunies pour que les réactions d'oxydation prennent place, avec des différences entre composés phénoliques, liées à des différences d'affinité d'oxydation de la polyphénoloxydase. La littérature montre que la suite de réactions conduisant aux pertes de ces composés est complexe. Par exemple, les quinones d'acides caféoylquinique, résultant de l'oxydation enzymatique, peuvent être régénérées en acide caféoylquinique natif par des réactions d'oxydation couplées mettant en jeu notamment l'acide ascorbique et éventuellement la (–)-épicatéchine et les procyanidines. Ces différents mécanismes conduisant à la diminution de la teneur en antioxydants seront discutés dans la partie IV.

III.5.ETUDE DE L'ENCHAINEMENT DII / SECHAGE CONVECTIF

Après avoir analysé l'évolution de la teneur en eau et des composés antioxydants lors de chacune des deux opérations unitaires étudiées séparément, nous analyserons dans ce dernier chapitre le comportement de ces molécules lors d'un procédé combiné.

Il existe une multitude de combinaisons possibles et le choix d'une combinaison doit tenir compte à la fois du temps de traitement nécessaire pour abaisser la teneur en eau jusqu'à une valeur donnée et stabiliser le produit, du taux d'imprégnation en sucres et de la rétention en antioxydants. La recherche d'un traitement combiné optimum aurait nécessité de faire un très grand nombre d'expériences ; ceci était impossible compte tenu du temps imparti à notre étude, de la lourdeur des dosages et de l'organisation annuelle des essais. Le traitement qui a finalement été retenu et testé a donc été défini à partir des premières observations sur les traitements unitaires et de quelques critères :

1) Les isothermes de sorption de pommes imprégnées en saccharose publiées par Thémelin (1994) montrent qu'une même teneur en eau finale, égale à 0,25 $g.g^{-1}$ MS permet d'atteindre une activité en eau égale à 0,65, quel que soit le taux d'imprégnation en saccharose, jusqu'à 1,2 $g.g^{-1}$ MS ini.
2) Même si un enchaînement séchage suivi d'une DII a été proposé par Moreira et Sereno (2004) pour réduire le gain en soluté, il est beaucoup plus courant de procéder d'abord par une DII. Nous avons donc retenu cette dernière solution.
3) Lors de nos essais de DII à 60 °C, nous avons constaté un ramollissement du produit et surtout une tendance plus marquée au brunissement de surface des cubes de pommes (Figure III-47), difficile à contrôler, qui rendait l'aspect final du produit difficilement acceptable.

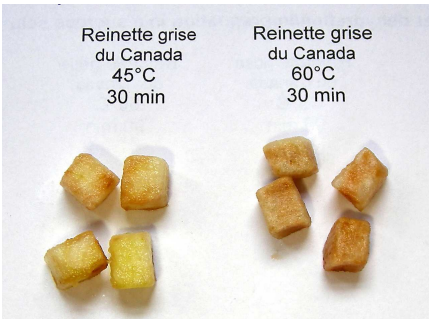


Figure III-47 : Photographies de cubes de pommes de la variété Reinette au bout d'une demi-heure de DII à 45 et à 60 °C.

De plus, l'incidence d'une augmentation de la température de DII de 45 à 60 °C augmente la perte en composés phénoliques de 15 à 50% selon le composé considéré (Figure III-27).

4) Une imprégnation en saccharose est nécessaire pour masquer l'astringence due aux procyanidines dans le cas des pommes à cidre. Sans avoir de limite théorique, ni traité cette question par des tests sensoriels, nous avons fixé une limite à 1 $g.g^{-1}$ MS de manière à ne pas trop enrichir notre produit en saccharose et, à rester en dessous du gain en soluté maximal atteint par Thémelin (1994).
5) Les essais de séchage ont montré que la perte en acide ascorbique était plus importante à 60 qu'à 45 °C et qu'une augmentation de l'humidité relative diminue la vitesse de séchage. De plus, les essais avec ajout de vapeur sont techniquement plus compliqués à mettre en oeuvre que les essais sans. Nous avons donc retenu comme condition de séchage celle qui alliera une préservation satisfaisante de l'acide ascorbique et un temps opératoire réduit, à savoir : 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR = 9% (sans ajout de vapeur), condition pour laquelle nous avons une grande partie de nos résultats de séchage convectif.

Dans les études disponibles dans la littérature, l'optimisation de l'enchaînement DII / séchage convectif a été principalement effectuée de manière à réduire le temps total de traitement (Thémelin, 1994 ; Karathanos *et al.*, 1995 ; Mandala *et al.*, 2005 ; Souza *et al.*, 2007). Nous considérerons ce paramètre, pour atteindre une teneur en eau cible, et nous y ajouterons le critère de pertes minimales en composés antioxydants.

De manière à déterminer une condition d'enchaînement, nous allons dans un premiers temps comparer les performances des deux procédés unitaires et étudier ensuite l'incidence de la durée de pré traitement par DII sur le comportement des pommes au séchage.

III.5.1.Synthèse de la comparaison des traitements à 45 °C

III.5.1.1.Comparaison DII / Séchage

La Figure III-48 compare l'évolution des teneurs en eau, en acide ascorbique, en procyanidines et en acide caféoylquinique, en fonction du temps, lors de DII et de séchage, à 45 °C.

L'effet de l'année de récolte sur les transferts de solutés étant important en DII, cette comparaison a été effectuée sur des pommes issues d'un même lot (année 2007). La variété Marie Ménard, qui est la plus concentrée en composés phénoliques a été choisie, mais les tendances principales étaient les mêmes pour toutes les autres variétés.

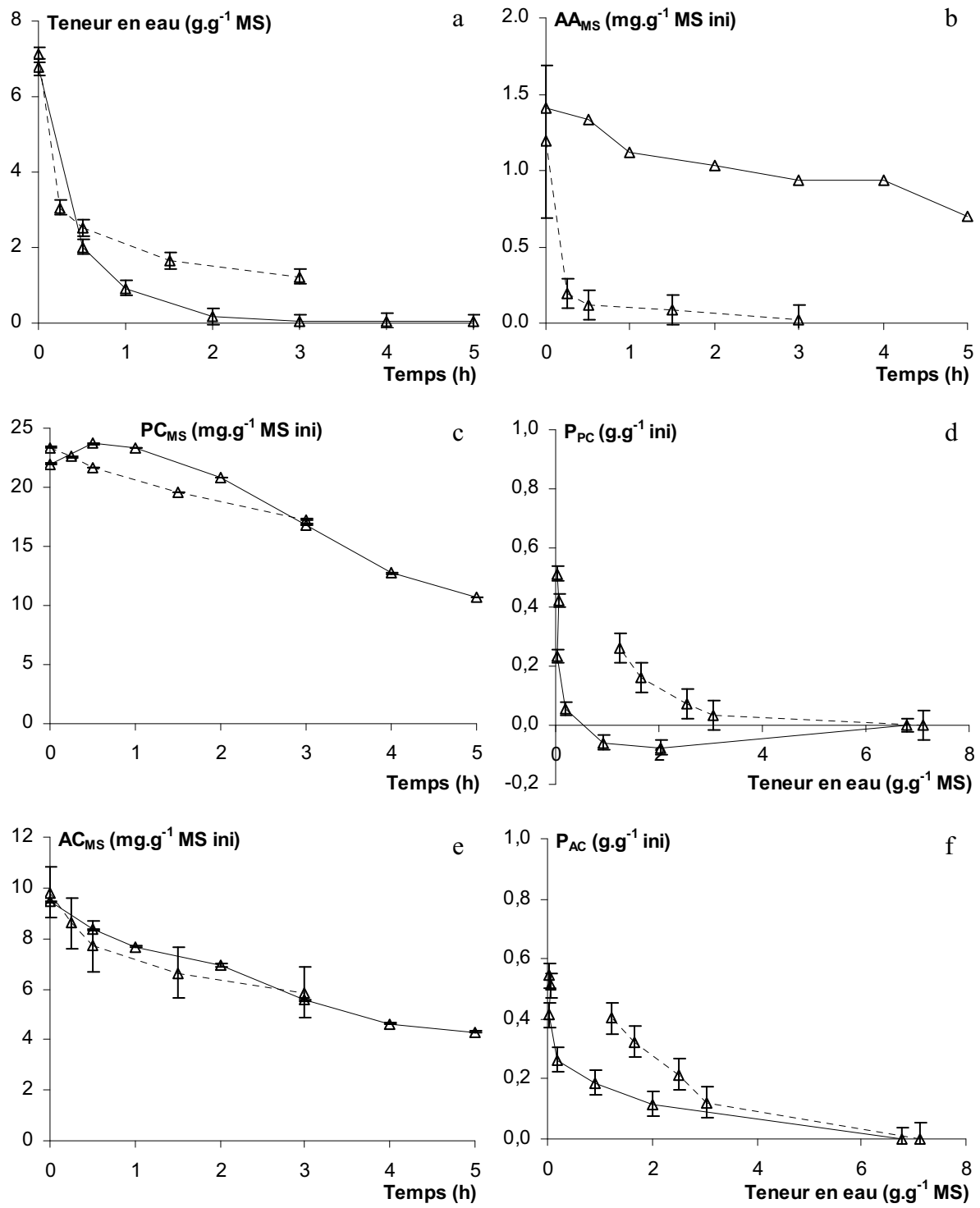


Figure III-48 : Comparaison de la DII et du séchage convectif, à 45 °C, sur l'évolution de la teneur en eau, en acide ascorbique (AA_{MS}), en procyanidines (PC_{MS}) et en acide caféoylquinique (Ac_{MS}) en fonction du temps (a-c, e) et sur les pertes correspondantes en composés phénoliques (P_{PC} ; P_{AC}) en fonction de la teneur en eau (d, f).

Trait pointillé : moyenne ± écart-type sur 3 expériences de **DII** réalisée, dans une solution de saccharose à **60 °B, à 45 °C**, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2007.

Trait plein : 1 expérience de **séchage convectif** réalisé à **45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%**, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2007.

Que ce soit lors d'une DII ou d'un séchage convectif, la réduction de la teneur en eau est semblable durant la première demi-heure de procédé. Ensuite, le séchage est beaucoup plus efficace (Figure III-48a). D'un point de vue énergétique, il pourrait être intéressant de remplacer 0,5 h de séchage par 0,5 h de DII.

La plus grande différence entre ces deux procédés est constatée sur l'évolution des teneurs en acide ascorbique. Lors d'une DII, la diminution est très rapide et quasi-totale, plus de 90% de l'acide ascorbique initial est perdu dès la première demi-heure, alors que pendant un séchage convectif environ la moitié de la teneur initiale est conservée même après 5 h (Figure III-48b).

Notons que les pertes en procyanidines présentées sur la Figure III-48d ne peuvent pas être négatives. Une sous-estimation probable de la teneur initiale (Figure III-48c) lors du séchage convectif explique le profil obtenu. Nous considérerons donc que pour une teneur en eau comprise entre 6,7 et 1 $g.g^{-1}$ MS, les pertes en procyanidines sont négligeables.

Les courbes d'évolution des teneurs en procyanidines et en acide caféoylquinique en fonction du temps sont superposables pour les deux procédés. Au bout de 3 h de procédé, les teneurs atteintes sont identiques (Figure III-48c, e). Par contre, si les pertes en composés phénoliques sont exprimées en fonction de la teneur en eau, elles sont similaires jusqu'à une teneur en eau de 2,5 $g.g^{-1}$ MS, puis elles sont moins élevées par séchage qu'en DII (Figure III-48d, f). Cette teneur en eau est atteinte au bout de 0,5 h de DII à 45 °C.

Une durée de DII de 0,5 h permet donc d'allier les critères de perte en eau et de rétention en composés phénoliques maximales ; l'acide ascorbique étant rapidement et totalement perdu en DII, sa rétention n'est pas rentrée dans nos critères de choix. De plus, cette durée de prétraitement permet de limiter le gain en solutés est limité entre 0,6 et 0,8 $g.g^{-1}$ MS ini (Figure III-3), ce qui conviendrait pour enrichir le moins possible le produit en saccharose tout en masquant l'astringence des pommes à cidre.

Sur cette base, nous avons tout de même regardé l'influence de la durée d'un prétraitement par DII sur l'abaissement de la teneur en eau et sur la rétention en composés phénoliques lors du séchage de finition. Les résultats font l'objet du prochain paragraphe.

III.5.1.2.Incidence de la durée du prétraitement par DII

Cette étude a été réalisée sur la variété Avrolles, récoltée en 2007. Nous avons comparé deux durées de DII : 0,5 h et 1,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B et à 45°C.

Pour ces deux conditions, la Figure III-49 présente les évolutions de la teneur en eau et de la perte en eau au cours du temps et celle de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau.

Notons que lors d'un séchage après DII, la teneur en eau est exprimée en $g.g^{-1}$ de MS, la matière sèche étant la somme de la matière sèche propre de la pomme et du saccharose imprégné.

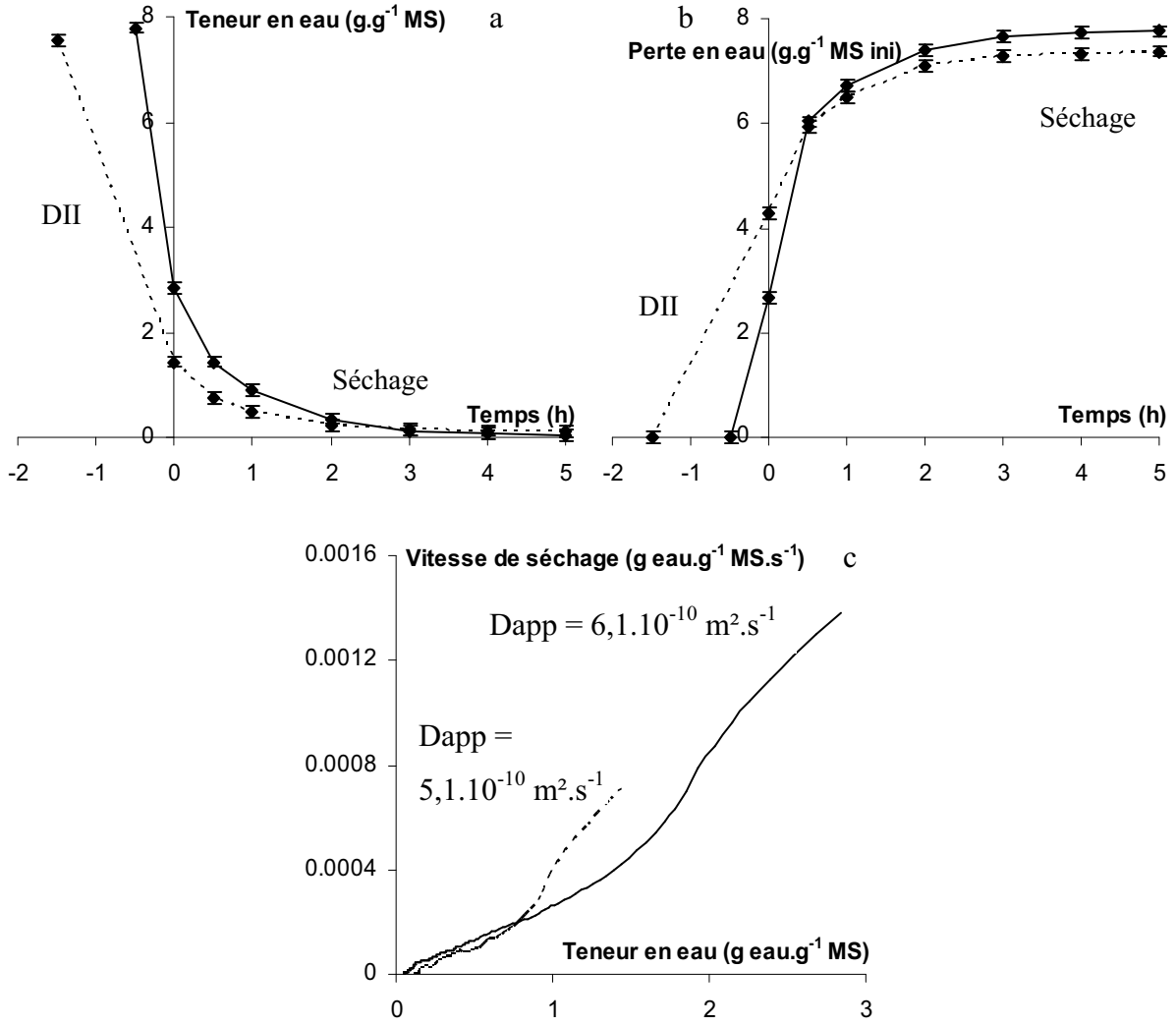


Figure III-49 : Incidence de la durée de DII sur les cinétiques de teneur en eau (a) et de perte en eau (b) en fonction du temps et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (c), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

DII réalisée dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes de la variété Avrolles récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. t = 0 correspond au début du séchage. 1 expérience : **0,5 h de DII en trait plein. 1,5 h de DII en trait pointillé.**

D'après la Figure III-49, une DII de 0,5 h permet d'éliminer 35% de l'eau initiale contre 58% pour une DII de 1,5 h. De plus, le temps de séchage pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS est respectivement de 1,9 h et de 2,3 h pour une durée de prétraitement de 1,5 h et de 0,5 h de DII. Le temps total est donc plus important lorsque la DII dure 1,5 h (3,4 h

contre 2,8 h, lorsque la DII dure 0,5 h). A titre de comparaison, la diffusivité apparente de l'eau est plus faible lorsque la durée de DII est rallongée. Ceci peut être expliquée par une teneur en eau initiale lors du séchage plus faible, mais également par une quantité de saccharose imprégnée plus importante qui pourrait freiner le transport interne de l'eau. Sur ces essais, le gain en solutés est de 0,77 $g.g^{-1}$ MS ini au bout de 0,5 h et de 1,22 $g.g^{-1}$ MS ini après 1,5 h. Ainsi, en accord avec les travaux de Thémelin (1994), plus le gain en soluté en DII est important, plus la couche superficielle de produit imprégnée en saccharose est épaisse et plus la vitesse de séchage est réduite à cause d'une résistance accrue aux transferts d'eau.
En termes de potentiel de déshydratation, il n'est donc pas avantageux de prolonger la durée de DII de 0,5 à 1,5 h.

La Figure III-50 présente l'incidence de la durée de DII lors d'un enchaînement avec le séchage convectif sur les cinétiques d'évolution des teneurs en polyphénols totaux, en procyanidines et en acide caféoylquinique. Rappelons que la (–)-épicatéchine n'est pas présente dans les pommes de la variété Avrolles.

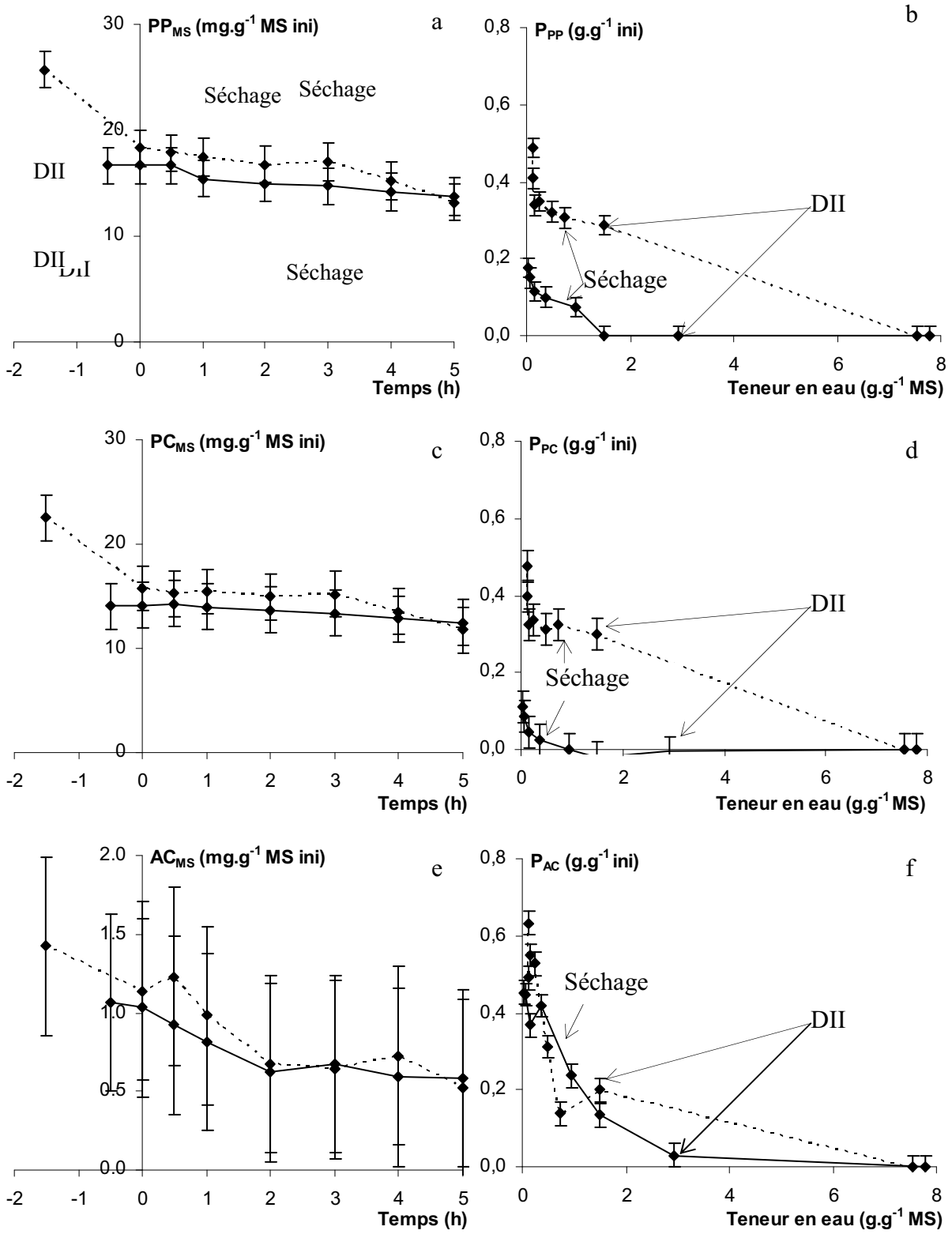


Figure III-50 : Incidence de la durée de DII sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}), en procyanidines (PC_{MS}) et en acide caféoylquinique (AC_{MS}) en fonction du temps (a, c, e) et sur les pertes correspondantes (P_{PP} ; P_{PC} ; P_{AC}) en fonction de la perte en eau (b, d, f), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

DII réalisée dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes de la variété Avrolles récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. t = 0 correspond au début du séchage. 1 expérience : **0,5 h de DII en trait plein. 1,5 h de DII en trait pointillé.**

Malgré l'hétérogénéité des teneurs initiales en composés phénolique et la différence post-DII, les profils de pertes en composés phénoliques en fonction de la teneur en eau lors du séchage sont globalement les mêmes. Toutefois, lorsque le produit est totalement sec, la perte est légèrement plus élevée quand le produit a subi un prétraitement plus long par DII.

Si nous considérons la totalité du procédé combiné, il n'est pas intéressant de prolonger le prétraitement de 0,5 à 1,5 h en termes de potentiel de déshydratation. De plus, 1,5 h de DII entraîne une augmentation du gain en soluté donc une imprégnation plus importante en saccharose, qui doit rester limitée dans notre produit final. La durée de DII n'influence que très peu les teneurs en polyphénols lors du séchage de finition. Mais, plus cette durée est longue plus les pertes totales sont, sur cette série d'expérience, plus élevées. Le brunissement à la surface des cubes a aussi été un critère qui a été pris en compte. En effet, d'après la Figure III-51, plus la DII est longue, plus la couleur brune des cubes de pommes est prononcée, ce qui peut être interprété comme un signe de mauvaise qualité par certains consommateurs.
Une durée de pré traitement par DII de 0,5 h a donc été retenue pour précéder le séchage convectif.

Figure III-51 : Comparaison du brunissement de surface de cubes de pommes (Avrolles, 2007) pour trois durées de DII à 45 °C.

0 : temps initial de DII ; 30 : 0,5 h de DII et 90 : 1,5 h de DII.

III.5.2.Test de l'enchaînement retenu

La combinaison retenue est donc un enchaînement de 0,5 h de DII dans une solution de saccharose à 60 °B sur des cubes de pommes de 1 cm^3 (rapport produit / solution : 1/20) à 45 °C et d'un séchage convectif à une vitesse de 2 $m.s^{-1}$, et une humidité relative de 9%.

Trois expériences ont été réalisées sur la variété Marie Ménard, récolte 2008, (Tableau II–1) ; elles nous ont permis de vérifier que la répétabilité des mesures des cinétiques était équivalente à celles qui ont déjà été commentées lors de la DII et du séchage convectif.

Les écarts-types sur les variables étudiés sont regroupés dans le Tableau III-37.

Tableau III-37 : Ecart type (n = 3) pour les différentes variables étudiées, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

	Ecart-type
Teneur en eau ($g.g^{-1}$ MS)	0,05
Perte en eau ($g.g^{-1}$ MS ini)	0,1
Vitesse de séchage ($g.g^{-1}$ MS $ini.s^{-1}$)	$3,1.10^{-6}$
Teneur en acide ascorbique (AA_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,1
Teneur en polyphénols (PP_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	1,7
Perte en polyphénols (P_{PP} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,03
Teneur en procyanidines (PP_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	2,2
Perte en procyanidines (P_{PC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,04
Teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,6
Perte en acide caféoylquinique (P_{AC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,03
Teneur en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,5
Perte en (–)-épicatéchine (P_{EC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,06
Teneur en dihydrochalcones (DHC_{MS} ; $mg.g^{-1}$ MS ini)	0,04
Perte en dihydrochalcones (P_{DHC} ; $g.g^{-1}$ ini)	0,06

Ecarts-types calculés sur 3 expériences. DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%.

Quelques essais réalisés, en 2007, sur deux variétés de pommes de table : Gala et Reinette, et sur trois variétés de pommes à cidre : Avrolles, Guillevic et Marie Ménard, nous ont permis de vérifier l'impact éventuel de la variété et de l'année de récolte.

III.5.2.1. Cinétiques de séchage

La Figure III-49 présente l'évolution de la teneur en eau et de la perte en eau en fonction du temps pour la totalité du procédé et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau.

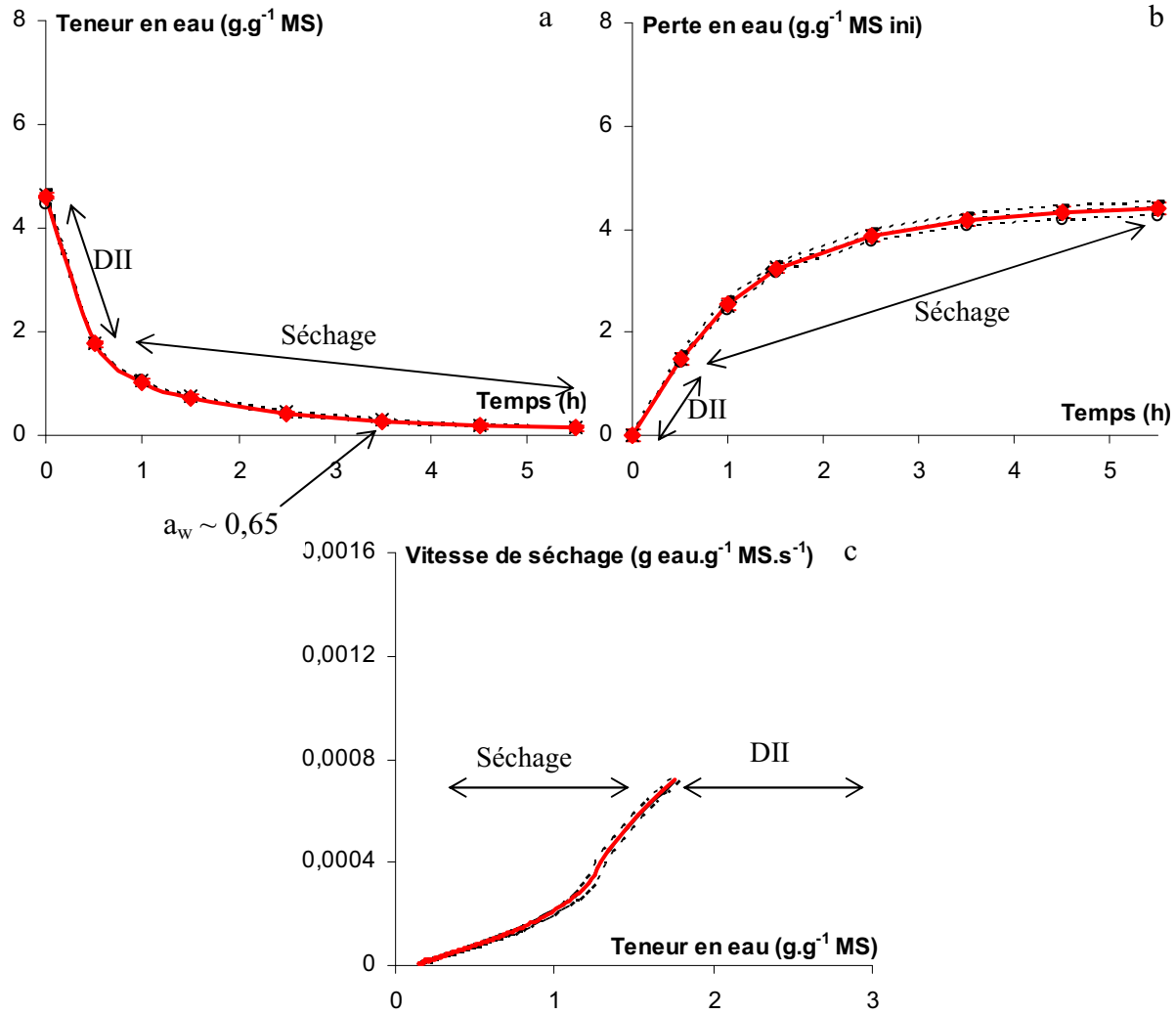


Figure III-52 : Cinétiques de teneur en eau (a) et perte en eau (b) en fonction du temps et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (c), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

3 expériences et moyenne ± écart-type (Tableau III-37). DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

La teneur en eau décroît fortement durant l'étape de DII (Figure III-52a) qui permet d'éliminer 1,5 $g.g^{-1}$ MS ini, soit un tiers de la perte totale, qui s'élève à 82% de l'eau initiale au bout de 5,5 h (Figure III-52b). Cela correspond à un gain en soluté d'environ 1,04 ± 0,06 $g.g^{-1}$ MS ini. De manière à garantir la stabilité du produit, il faut en moyenne 3 h de séchage (entre 2,8 et 3,3 h, selon les expériences) pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS. Le séchage a tout de même été prolongé jusqu'à 5 h de manière à suivre le

comportement des composés antioxydants sur un produit imprégné en saccharose à faible teneur en eau.

Après une étape de DII, nous n'observons pas non plus de période de séchage à allure constante, tout comme en séchage seul. Deux phases de séchage sont observées sur la Figure III-52c ; la première phase, qui s'arrête pour une teneur en eau aux environs de 1,2 $g.g^{-1}$ MS, a une pente qui est environ le double de celle de la phase suivante. Des phases identiques ont déjà été remarquées dans la littérature pour le séchage dans le cas de pommes imprégnées en saccharose (Thémelin, 1994 ; Karathanos *et al.*, 1995 ; Mandala *et al.*, 2005) ou de tomates prétraitées dans une solution eau / saccharose / sel (Souza *et al.*, 2007) et, elles seraient dues à la présence d'une couche concentrée de saccharose dans la couche superficielle du produit créant une résistance supplémentaire aux transferts.

Toutes les courbes de la Figure III-52 sont superposables. La répétabilité est donc très satisfaisante, les écarts-types sur la teneur en eau, la perte en eau et la vitesse de séchage sont présentés dans le Tableau III-37.

En faisant les mêmes hypothèses que lors du séchage d'un produit non imprégné, la diffusivité apparente de l'eau peut être déterminée pour le séchage de finition. Pour un séchage à 45 °C, HR = 9% et à 2 $m.s^{-1}$ de pommes imprégnées de la variété Marie Ménard (2008), la diffusivité apparente de l'eau a été estimée à $3{,}9.10^{-10} \pm 0{,}2.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$.

III.5.2.2.Acide ascorbique

Les résultats concernant l'évolution de l'acide ascorbique lors de cette condition d'enchaînement sont présentés sur la Figure III-53.

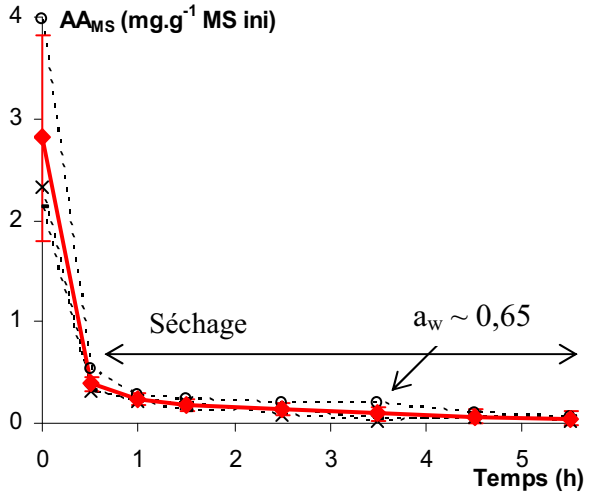


Figure III-53 : Cinétiques d'évolution de la teneur en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

3 expériences et moyenne ± écart-type (Tableau III-37). DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

Ils confirment que la perte de 90% de l'acide ascorbique initial est réalisée en seulement 0,5 h de DII. Après 3,5 h, temps total nécessaire pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, il n'y a plus du tout d'acide ascorbique dans les cubes de pommes.

III.5.2.3.Polyphénols

La Figure III-54 présente les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux en fonction du temps et de pertes en fonction de la teneur en eau et de la perte en eau.

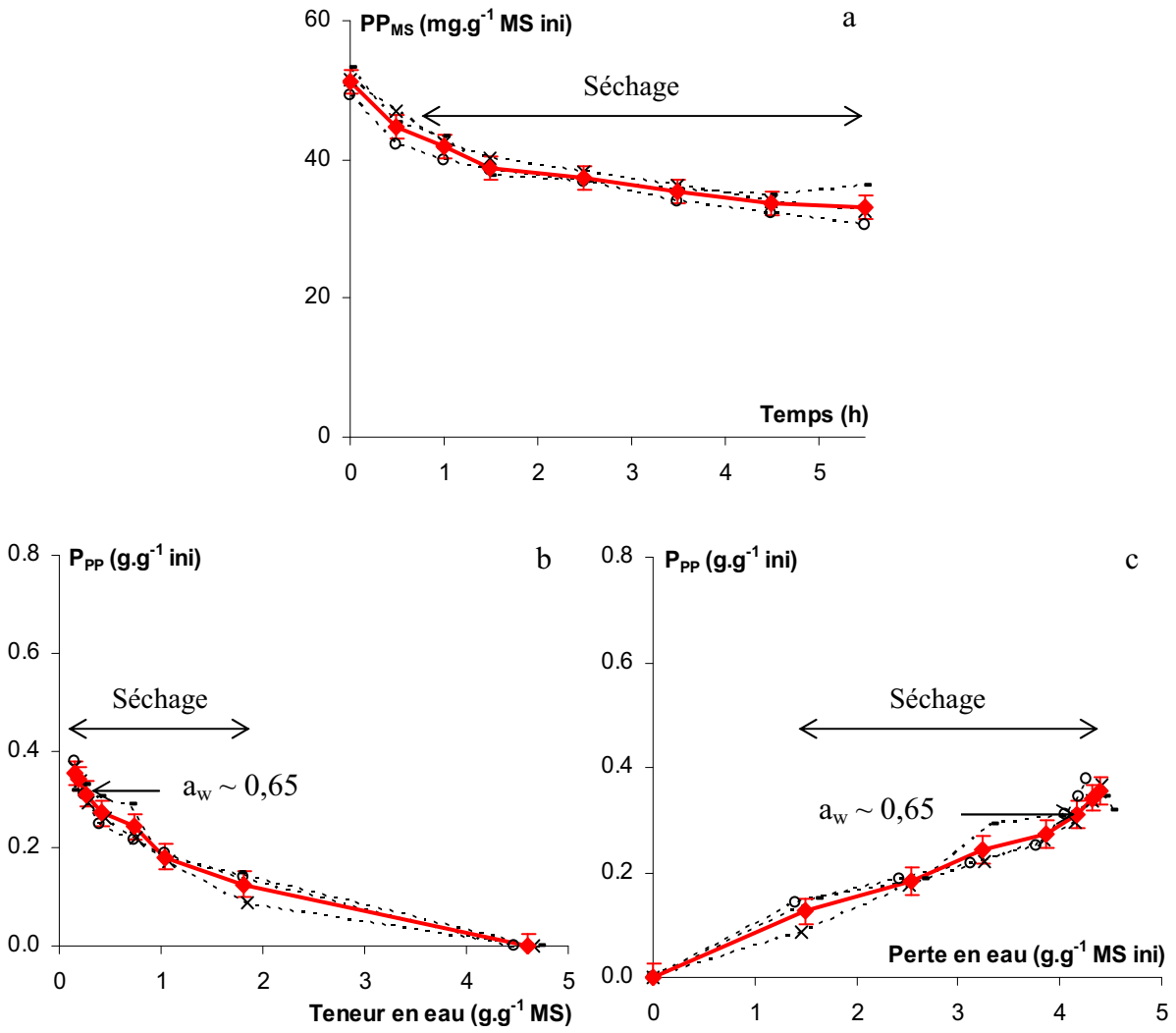


Figure III-54 : Cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b) et de la perte en eau (c), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

3 expériences et moyenne ± écart-type (Tableau III-37). DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

L'évolution de la teneur en polyphénols totaux comprend deux phases successives. Une première, jusqu'à 1,5 h de traitement, durant laquelle la teneur diminue rapidement de 51 à 39 $mg.g^{-1}$ MS ini, et la suivante (jusqu'à la fin du traitement), durant laquelle la diminution est moins importante jusqu'à une valeur finale de 33 $mg.g^{-1}$ MS ini (Figure III-54a). Durant la DII, la perte en polyphénols est de 0,12 $g.g^{-1}$ ini (Figure III-54b, c) (comparable à celle obtenue en III.3). La perte augmente ensuite au séchage et atteint 0,31 $g.g^{-1}$ ini pour une

teneur en eau de 0,25 g.g^{-1} MS et 0,35 g.g^{-1} ini en fin de traitement (Figure III-54b). Lorsque le produit est presque sec, les pertes sont moins importantes que lors du séchage d'un produit non imprégné (Figure III-31). Les mêmes informations sur la perte en polyphénols totaux se retrouvent qu'elle soit exprimée en fonction de la perte en eau (Figure III-54c) ou de la teneur en eau (Figure III-54b), nous garderons pour la suite la deuxième représentation.

Les Figure III-55 et Figure III-56 présentent respectivement l'évolution de la teneur en procyanidines, d'une part, et celles des teneurs en acide caféoylquinique et en (−)-épicatéchine, d'autre part, en fonction du temps, et des pertes correspondantes en fonction de la teneur en eau.

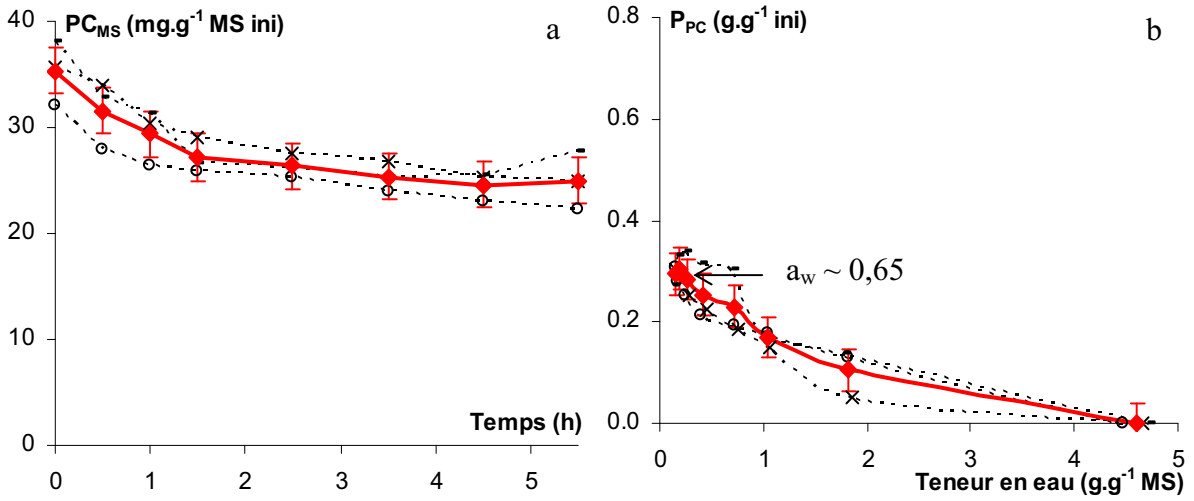


Figure III-55 : Cinétiques de teneur mesurée en procyanidines (PC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PC}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

3 expériences et moyenne ± écart-type (Tableau III-37). DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9%. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

La Figure III-55 montre que les allures des courbes représentant les procyanidines, composés phénoliques largement majoritaires dans la pomme, sont similaires à celle observée pour les polyphénols totaux. Les pertes en procyanidines s'élèvent à 0,11 g.g^{-1} ini, après la DII (valeur comparable à celle obtenue en III.3) et à 0,28 g.g^{-1} ini pour une teneur en eau de 0,25 g.g^{-1} MS (Figure III-55b).

Le Tableau III-38 montre l'évolution des unités constitutives et du degré de polymérisation des procyanidines, au cours de l'enchaînement DII / séchage.

Tableau III-38 : Détermination des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

Temps	% CAT_{term}		% EC_{term}		% EC_{ext}		DPn	
(h)	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type	Moy.	Ec. type
0	2,2		19,8		78,1		4,6	
0,5	1,9		18,5		79,6		4,9	
1	1,9		18,2		79,8		5,0	
1,5	1,8	0,4	17,1	1,6	81,1	1,7	5,3	0,4
2,5	2,0		17,8		80,2		5,0	
3,5	2,2		18,6		79,2		4,8	
4,5	2,0		17,5		80,5		5,1	
5,5	2,0		18,2		79,8		4,9	

Valeurs alignées à droite : après la DII. Valeurs alignées à gauche : lors du séchage convectif.

Moyennes ± écarts-types calculés sur 3 expériences (présentées en annexe N). DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 8-9%.

% CAT_{term} : % d'unité terminale (+)-catéchine, % EC_{term} : % d'unité terminale (–)-épicatéchine, % EC_{ext} : % d'unité d'extension (–)-épicatéchine, DPn : degré de polymérisation moyen.

D'après le Tableau III-38, il n'y a pas de changements significatifs de la structure des procyanidines, ni de leur degré de polymérisation au cours de l'enchaînement et ceci même si le séchage de finition dure 5 h.

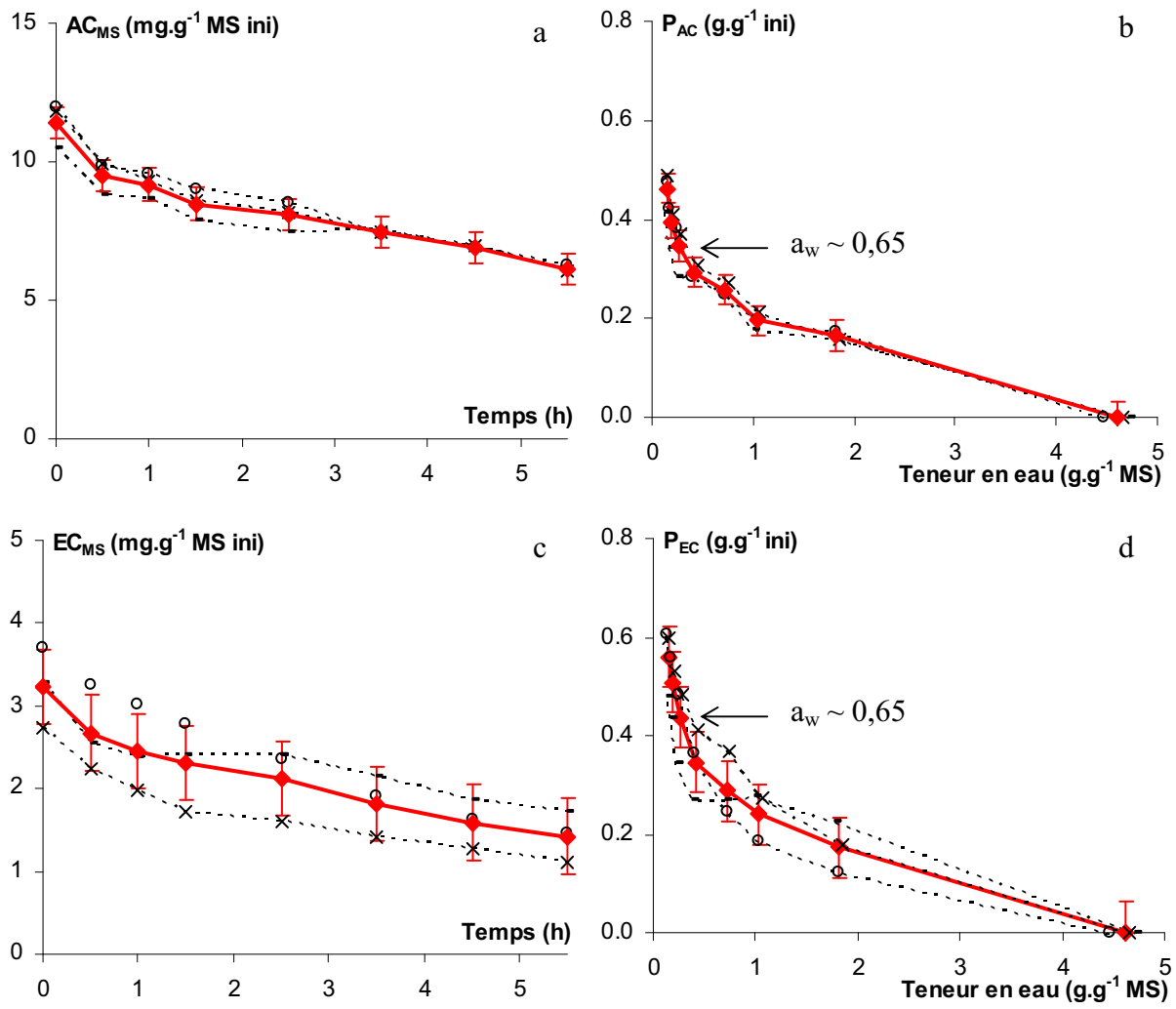


Figure III-56 : Cinétiques d'évolution de la teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS}) et en épicatéchine (EC_{MS}) fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_{AC} ; P_{EC}) en fonction de la teneur en eau (b, d) lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

3 expériences et moyenne ± écart-type (Tableau III-37). DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 de la variété Marie Ménard, récolte 2008, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. **Trait pointillé : essai individuel ; trait plein rouge : moyenne**.

Malgré des teneurs initiales différentes, l'acide caféoylquinique et la (–)-épicatéchine ont des comportements semblables au cours de l'enchaînement DII / séchage convectif (Figure III-56). La diminution de leur teneur est assez importante durant la DII, puis plus faible en séchage tout en restant linéaire en fonction du temps (Figure III-56a, c). Pour une teneur en eau égale à 0,25 $g.g^{-1}$ MS, la perte en (–)-épicatéchine est supérieure à celle en acide caféoylquinique, respectivement 0,43 $g.g^{-1}$ ini et 0,35 $g.g^{-1}$ ini. De plus, ces pertes augmentent alors que le produit est presque sec, jusqu'à des valeurs finales égales à 0,56 $g.g^{-1}$ ini et 0,47 $g.g^{-1}$ ini pour la (–)-épicatéchine et l'acide caféoylquinique, respectivement.

Les pertes totales en (–)-épicatéchine sont plus élevées que celles en acide caféoylquinique et en procyanidines. En DII, les pertes en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine sont équivalentes et environ 1,5 fois plus élevées que celle en procyanidines. Elles sont ensuite corrélées linéairement au temps de séchage, comme observé en III.4 sur pommes fraîches.

III.5.2.4.Incidence de l'année de récolte et de la variété

En comparant les essais précédents à un essai fait dans les mêmes conditions sur Marie Ménard l'année précédente, nous avons constaté des différences semblables à celles déjà mentionnées dans le chapitre III.4. Il s'agit principalement :

- de l'impact de la différence de la teneur en eau initiale qui joue sur la vitesse de séchage initiale et,
- d'une activité de la polyphénoloxydase plus importante lors de l'année 2008.

L'imprégnation en soluté lors de l'étape de DII n'a donc pas d'incidence sur l'effet année observé en séchage (III.4), même avec des gains en solutés significativement différents : 0,8 $g.g^{-1}$ MS ini en 2007 et 1,0 $g.g^{-1}$ MS ini en 2008 (écart-type : 0,06 $g.g^{-1}$ MS ini).

La Figure III-57 présente l'évolution de la teneur en eau au cours du temps et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau pour les différentes variétés.

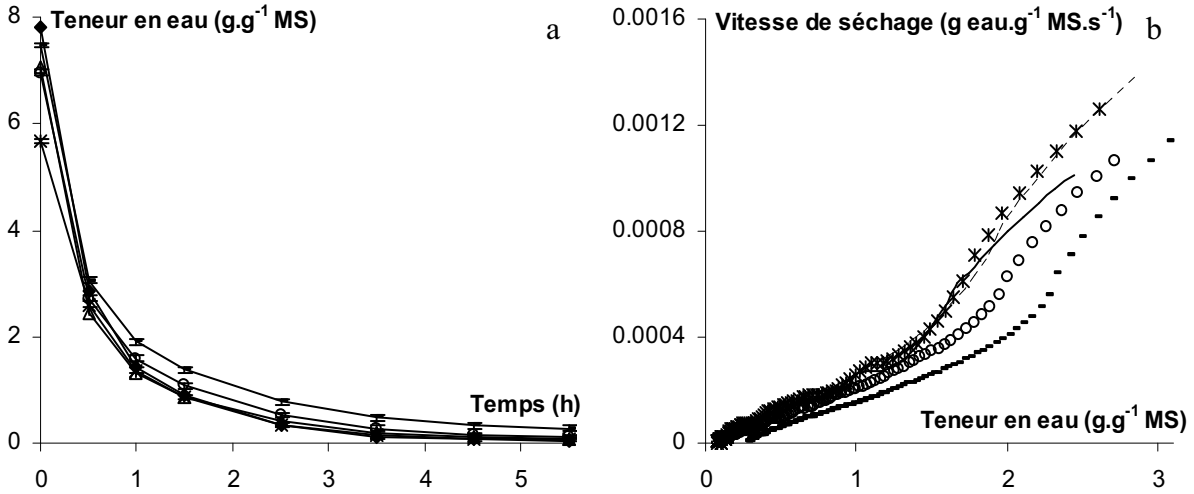


Figure III-57 : Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur en eau en fonction du temps (a) et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. 1 expérience sur **Avrolles (♦ ou trait pointillé), Gala (-), Guillevic (✱), Marie Ménard (Δ ou trait plein)** et **Reinette (○).**

Partant de teneur en eau initiale différente (de 5,7 à 7,8 $g.g^{-1}$ MS), l'étape de DII a permis d'homogénéiser les teneurs en eau des pommes avant le séchage, qui par la suite, ont des

cinétiques de teneurs en eau superposables avec une légère différence pour la variété Gala qui a une teneur en eau post DII supérieure (Figure III-57a ; Tableau III-39). Une différence entre pommes de table et pommes à cidre apparaît au niveau de la durée de séchage nécessaire pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS ; les pommes à table nécessitent une durée de séchage plus longue, d'au minimum 0,5 h (Tableau III-39). Cette même différence est également observée sur les vitesses de séchage en fonction de la teneur en eau qui est plus faible pour les deux variétés de pommes de table (Figure III-57b), et est confirmée par les estimations des diffusivités apparentes de l'eau (Tableau III-39). Cette différence est plus marquée pour Gala qui en outre, n'atteint pas la même teneur en eau finale. Cette différence ne peut s'expliquer par une différence d'imprégnation en saccharose qui ralentirait le transfert d'eau car les gains en solutés obtenus à l'issue de la DII sont significativement identiques (Tableau III-39). De plus, pour une même teneur en eau (X ~ 2,5 $g.g^{-1}$ MS), toutes les variétés, sauf Avrolles, ont les mêmes vitesses de séchage en fonction de la teneur en eau que le produit soit imprégné ou non ; la vitesse de séchage d'Avrolles lorsque le produit est imprégné est 1,6 fois plus faible que lorsque le produit est frais.

Tableau III-39 : Incidence de la variété sur le gain en soluté (en DII), la teneur en eau post DII, la diffusivité apparente de l'eau (au cours du séchage) et le temps pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS.

Variété	Gain en solutés (DII) $g.g^{-1}$ MS ini	X post DII $g.g^{-1}$ MS	Dapp (Séchage) m².s-1	Durée de séchage pour X = 0,25 $g.g^{-1}$ MS h
Avrolles	0,8	2,8	$6,2.10^{-10}$	2,3
Gala	0,7	3,1	$3,4.10^{-10}$	X = 0,27 g.g-1 MS à 5 h
Guillevic	0,6	2,6	$5,8.10^{-10}$	2,3
Marie Ménard	0,7	2,4	$5,2.10^{-10}$	2,6
Reinette	0,6	2,7	$4,5.10^{-10}$	3,1
Ecart-type[1]	0,06	0,05	$0,2.\ 10^{-10}$	0,3

X : teneur en eau ; Dapp : diffusivité apparente de l'eau.

1 expérience pour chaque condition. DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%.

[1] : Ecart-type calculé sur la moyenne des 3 expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008

La Figure III-58 présente l'évolution des teneurs en polyphénols totaux des variétés de pommes sélectionnées et la Figure III-59 présente celle des procyanidines, de l'acide caféoylquinique et de la (–)-épicatéchine, lors d'un enchaînement DII / séchage.

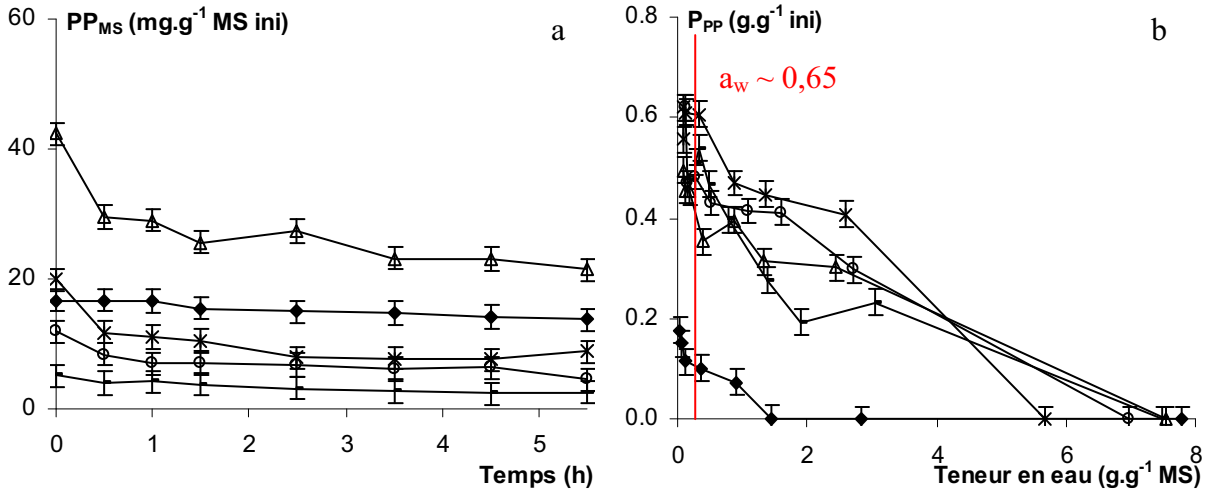


Figure III-58 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et sur les pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. 1 expérience sur **Avrolles (♦), Gala (-), Guillevic (∗), Marie Ménard (Δ)** et **Reinette (O).**

D'après la Figure III-58a, la diminution de la teneur en polyphénols totaux au cours de l'enchaînement DII / séchage se produit principalement pendant l'étape de DII puis la teneur varie peu. La variété Avrolles se démarque des autres variétés par sa teneur en polyphénols totaux quasiment constante pendant tout le procédé. Pour une même teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, cette variété affiche une perte en polyphénols totaux limitée, voisine de 10%, alors que les pertes des autres variétés varient entre 40 et 60%.

Lors du séchage de finition, la teneur réduite en polyphénols est très liée au temps de séchage suivant l'Équation III–1. Entre les variétés, son évolution est similaire avec une constante de vitesse de 0,09 h^{-1}, hormis, pour Avrolles avec une valeur de 0,04 h^{-1}, soit des valeurs légèrement plus faibles que celles calculées pour un séchage sur pommes non imprégnées en saccharose (III.4.3).

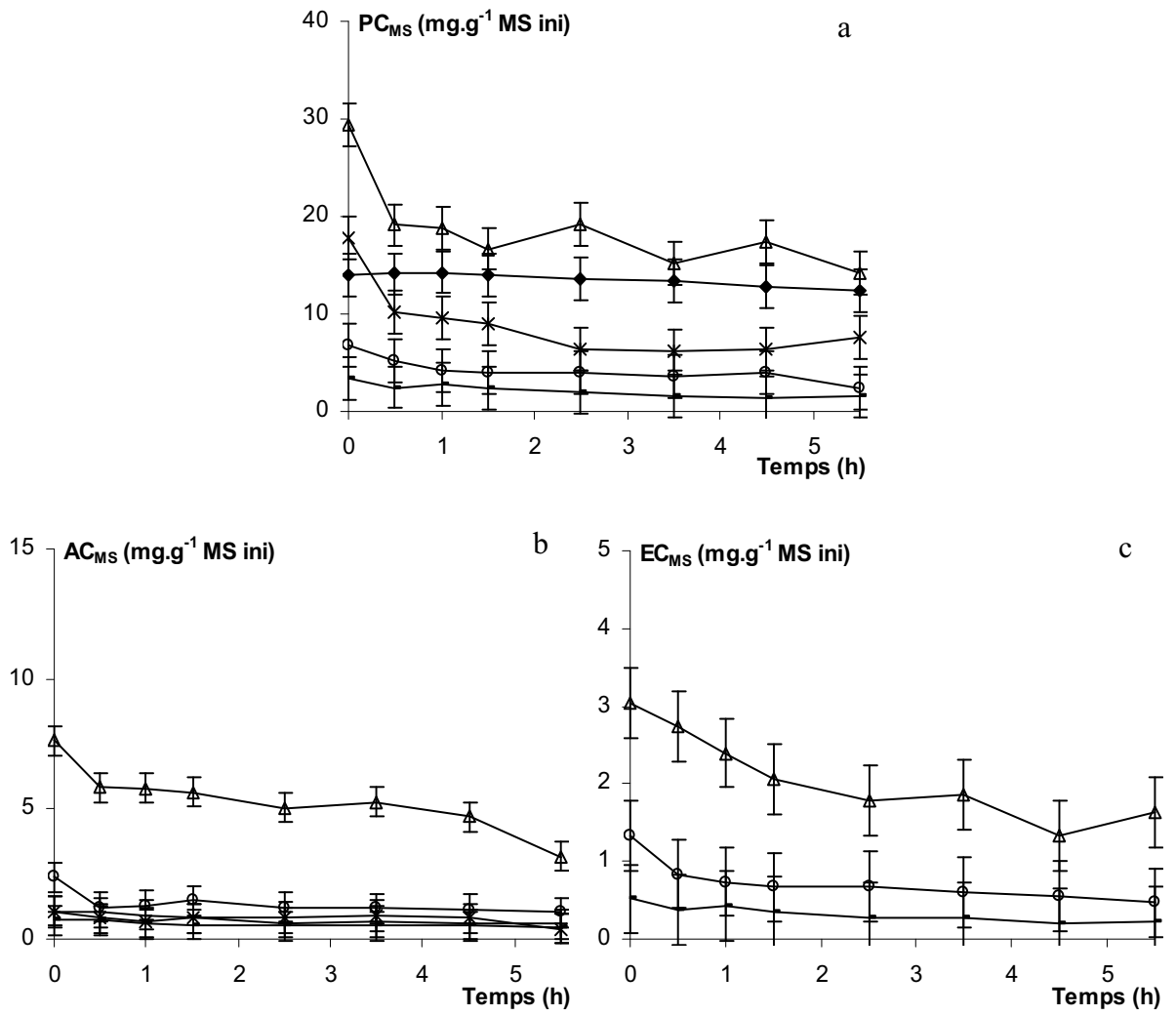


Figure III-59 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b), en épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%. 1 expérience sur **Avrolles (♦), Gala (-), Guillevic (✱), Marie Ménard (Δ) et Reinette (O)**.

Quel que soit le composé phénolique considéré, les cinétiques ont des allures semblables.

Comme déjà constaté en DII et en séchage, les observations faites pour l'ensemble des polyphénols sont transposables aux procyanidines. Pour une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, les pertes finales en procyanidines varient entre 0,3 et 0,5 $g.g^{-1}$ ini, sauf pour Avrolles qui a des pertes limitées à hauteur de 0,05 $g.g^{-1}$ ini. Aucune variation du degré de polymérisation des procyanidines (Tableau III-40) n'est observée au cours de l'enchaînement DII / séchage pour Avrolles, Marie Ménard et Reinette. Seule une diminution du degré de polymérisation est observée en fin de procédé pour Guillevic, tout comme déjà observé en fin de séchage de pommes non imprégnées (Tableau III-34), indiquant probablement une dépolymérisation des procyanidines.

En ce qui concerne l'acide caféoylquinique, aucune différence liée à la variété n'est observée avec des pertes pour une teneur en eau proches de celles des procyanidines. La cinétique de la teneur en (−)-épicatéchine de Marie Ménard en fonction du temps apparaît différente de celle de Gala et Reinette (Figure III-59c) ; néanmoins, quelle que soit la variété, les pertes pour une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS sont toutes voisines de 0,6 $g.g^{-1}$ ini, valeur légèrement supérieure à celle des autres composés phénoliques.

Tableau III-40 : Evolution du degré de polymérisation moyen sur différentes variétés de pommes, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif.

Temps (h)	Avrolles (1)	Gala (1)	Guillevic (1)	Marie Ménard (1)	Reinette (1)
0	39,1	4,5	79,6	5,0	3,8
0,5	39,1	5,7	75,9	5,1	3,5
1	39,8	5,7	77,0	5,3	3,3
1,5	39,8	5,8	73,1	4,8	3,3
2,5	44,6	6,0	73,7	4,9	3,6
3,5	38,6	5,8	64,0	5,1	3,7
4,5	39,0	4,6	50,1	4,8	3,5
5,5	41,1	4,5	45,8	4,9	3,6

DII réalisée durant 0,5 h, dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de 1 cm^3 de pommes de différentes variétés récoltées en 2007, suivie d'un séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9%.
(1) : 1 expérience. Ecart-type sur le degré de polymérisation de 0,4 (8%) calculé sur la moyenne des 3 expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008 (Tableau III-38).

En résumé, l'étape de DII n'introduit pas de différences sur l'effet variété déjà constaté sur les cinétiques de déshydratation, qui semble influencées par des variables non mesurées comme, par exemple, la composition des parois cellulaires. Concernant l'évolution des polyphénols au cours de l'enchaînement de la DII au séchage, la variété a peu d'incidence, sauf pour Avrolles qui s'est différenciée par une perte trois fois moins importante. De plus, lors du séchage de finition, la perte des différents composés phénoliques était liée au temps de séchage, par l'Équation III–1, avec des valeurs retenues pour les constantes de vitesses s'élevant, en moyenne, à 0,09 h^{-1} pour l'acide caféoylquinique, 0,10 h^{-1} pour les procyanidines et 0,12 h^{-1} pour la (−)-épicatéchine.

III.5.3. Comparaison des cinétiques de séchage et de pertes en composés antioxydants lors du séchage convectif avec ou sans prétraitement par DII

Les cinétiques de vitesse de séchage et de perte en composés phénoliques lors du séchage convectif de pommes préalablement imprégnées en saccharose ou non vont être comparées. Cette comparaison sera faite sur les deux années de récolte étudiées et sur les trois variétés de pommes à cidre. Les tendances relatives aux deux autres variétés de pommes de table : Gala et Reinette, étaient les mêmes (annexe O).

III.5.3.1. Cinétiques de séchage

Le Tableau III-41 compare la durée de séchage nécessaire pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS sur les trois pommes à cidre et pour les deux années étudiées dans le cas de Marie Ménard.

Pour un séchage de pommes imprégnées ou non, la teneur en eau est exprimée par rapport à la matière sèche. En séchage seul, celle-ci fait référence à la matière sèche propre à la pomme tandis qu'en séchage de pommes imprégnées, elle fait référence à la matière sèche propre à la pomme à laquelle s'ajoute le saccharose imprégné lors de la DII. Dans nos gammes de gain en solutés, entre 0,6 et 1,0 $g.g^{-1}$ MS ini, aucune influence sur le comportement en sorption des produits par rapport au produit frais n'a été observée (Thémelin, 1994)

Tableau III-41 : Comparaison de la durée de séchage de pommes avec ou sans imprégnation préalable.

Variétés	Durée de séchage (h) pour X = 0,25 $g.g^{-1}$ MS	
	Sans DII	Avec DII
Avrolles	2,7	2,3
Guillevic	2,3	2,3
Marie Ménard	1,9	2,6
Marie Ménard 2008	2,4 ± 0,3	3,0 ± 0,3

Le temps de séchage pour atteindre la même teneur en eau, qu'une DII de 0,5 h ait été effectuée avant ou non, diffère suivant la variété. La DII, en tant que prétraitement, ne permet pas de gagner du temps pendant le séchage de finition. En effet, pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, le même temps total de traitement est nécessaire pour Avrolles et est même plus élevée pour les trois autres variétés. Par exemple, le temps de traitement lors du procédé combiné est plus long de 0,5 h (la durée de la DII) pour Guillevic et jusqu'à plus d'une heure pour les essais réalisés sur Marie Ménard, par rapport à un séchage seul.

La Figure III-60 présente l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau pour des pommes fraîches et imprégnées.

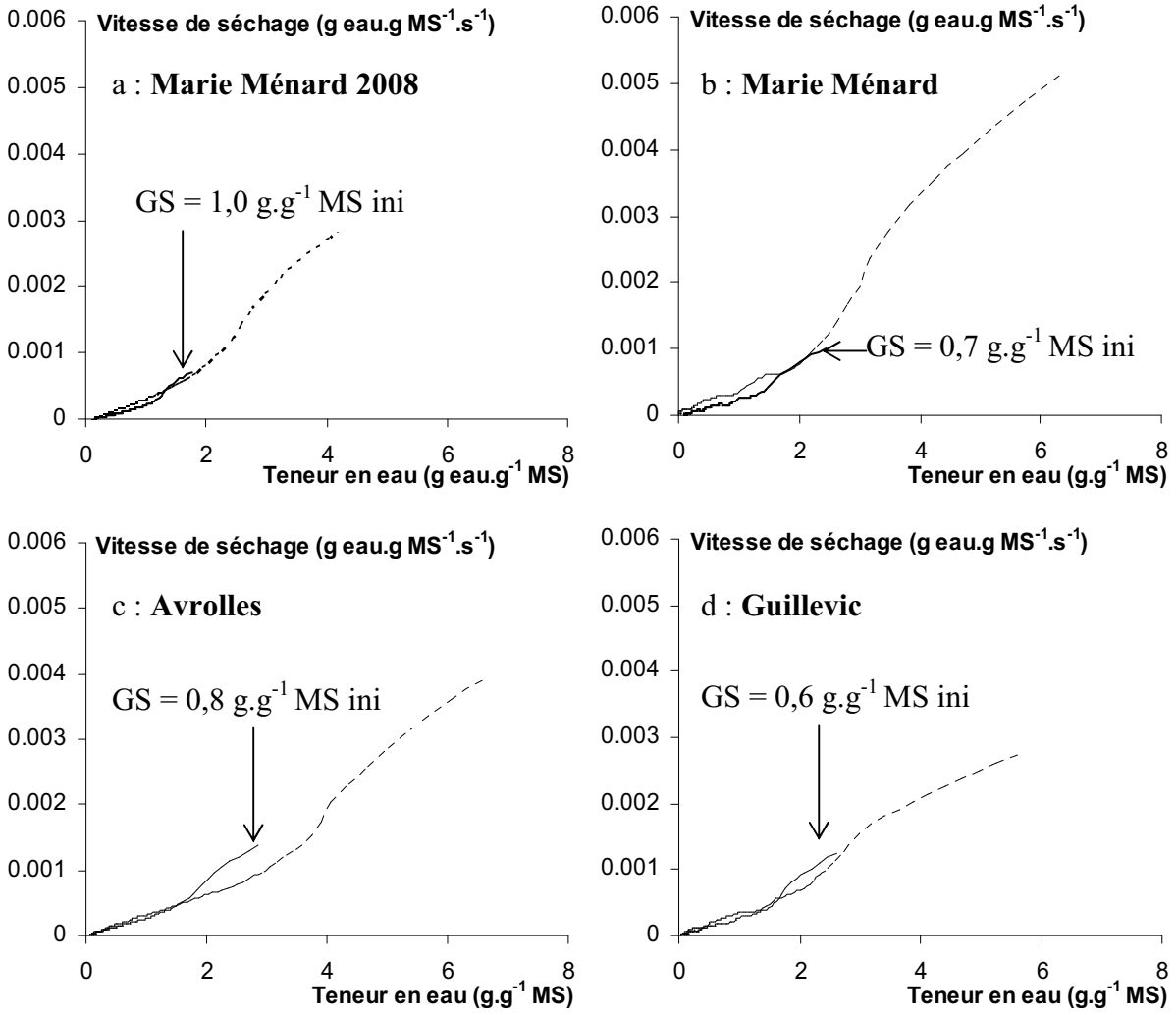


Figure III-60 : Cinétiques de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau lors d'un séchage avec ou sans imprégnation préalable en saccharose.

Trait pointillé : séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein : 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus sur Marie Ménard, récolte 2008 (moyenne sur 3 expériences ± écart-type, a) et sur 1 expérience pour Marie Ménard (b), Avrolles (c) et Guillevic (d) récoltées en 2007.

Les pommes fraîches ayant des teneurs en eau supérieures, elles ont logiquement des vitesses de séchage initiales beaucoup plus élevées que les pommes préalablement imprégnées. Ce rapport varie également en fonction de la variété, il est d'environ 2,5 pour Avrolles et Guillevic et de plus de 5 pour Marie Ménard. Ceci se traduit par le fait que les diffusivités apparentes de l'eau estimées sont également supérieures lorsque le séchage est appliqué sur des pommes sans imprégnation (Tableau III-42). Ainsi pour un séchage précédé d'une DII de 0,5 h sur Marie Ménard (2008), la diffusivité s'élève à 3,9 ± 0,2. 10^{-10} m².s^{-1} alors que celle sur pommes fraîches est de 8,8 ± 0,7. 10^{-10} m².s^{-1}, soit deux fois moins élevée, confirmant

ainsi le ralentissement de la vitesse de séchage lorsqu'il est précédé par une DII. Un écart similaire, d'un facteur d'environ 1,6, a été observé entre un séchage de tomates fraîches et de tomates imprégnées (Souza *et al.*, 2007). Néanmoins, pour une même teneur en eau, les profils de vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau sont semblables que le produit ait été prétraité par DII, ou non. La vitesse de séchage évolue de la même manière quel que soit le gain en solutés, le paramètre important étant alors la quantité d'eau perdue par quantité de matière sèche. En particulier, dans le cas de la variété Marie Ménard, le taux d'imprégnation en sucre est 40% plus élevé en 2008 qu'en 2007 et les vitesses de séchage initiales sont très différentes. Malgré cela, dans les deux cas, les courbes de vitesses de séchage, avec ou sans imprégnation préalable en saccharose sont superposables.

Tableau III-42 : Comparaison des diffusivités apparentes de l'eau estimées lors du séchage de pommes avec ou sans imprégnation préalable.

Variétés	**Diffusivité apparente de l'eau ($m^2.s^{-1}$)**	
	Sans DII	Avec DII
Avrolles	$7.5.10^{-10}$	$6,2.10^{-10}$
Guillevic	$8,2.10^{-10}$	$5,8.10^{-10}$
Marie Ménard	$11,3.10^{-10}$	$5,2.10^{-10}$
Marie Ménard 2008	$8,8 \pm 0,7\ 10^{-10}$	$3,9 \pm 0,2\ 10^{-10}$

III.5.3.2.Polyphénols

Les pertes en polyphénols totaux sont présentées sur la Figure III-61 pour la variété Marie Ménard, récoltée en 2008 et les variétés Avrolles, Guillevic et Marie Ménard, récoltées en 2007.

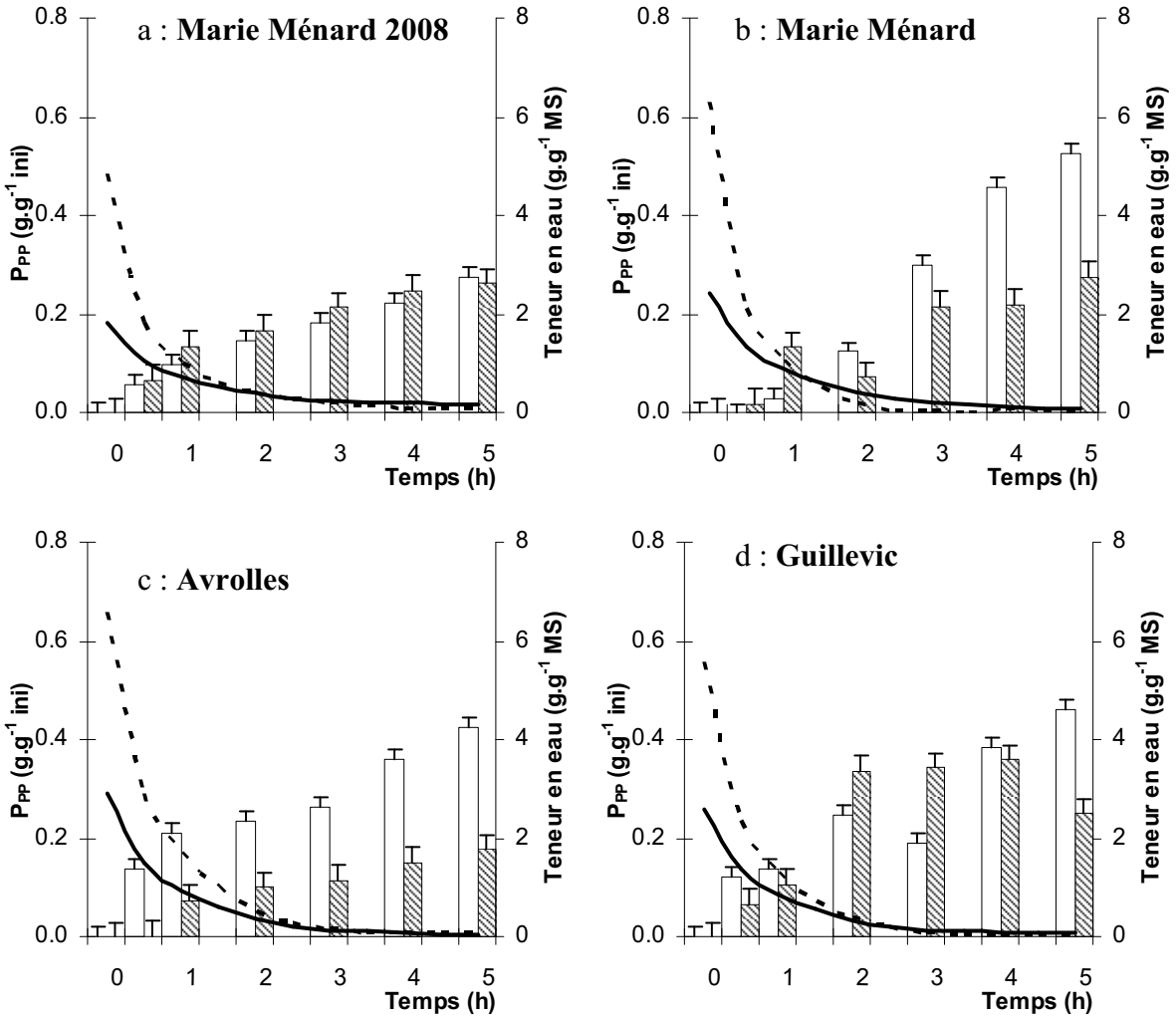


Figure III-61 : Cinétiques de teneur en eau (courbes) et de perte en polyphénols totaux (P_{PP}), lors d'un séchage avec ou sans imprégnation préalable en saccharose.

Trait pointillé et barres blanches : séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein et barres rayés : 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus sur Marie Ménard , récolte 2008 (moyenne sur 3 expériences ± écart-type, a) et sur 1 expérience pour Marie Ménard (b), Avrolles (c) et Guillevic (d) récoltées en 2007.

Si nous comparons les pertes en polyphénols totaux pour une même teneur en eau de 0,25 g.g^{-1} MS, correspondant à des durées qui ont été précédemment discutées (Tableau III-42), nous observons que les pertes en polyphénols totaux lors d'un séchage seul sont inférieures pour Guillevic à celles obtenues pour un séchage après DII ; elles sont du même ordre de grandeur pour Marie Ménard 2008 et supérieures lors d'un séchage après DII pour Avrolles et Marie Ménard 2007.

Concernant Marie Ménard, alors que les pertes au séchage mesurées sur pommes fraîches sont très différentes entre 2007 et 2008, celles mesurées sur des pommes imprégnées en saccharose sont au contraire similaires : la perte est alors d'environ 0,15 $g.g^{-1}$ ini après 1 h et d'environ 0,30 $g.g^{-1}$ ini après 5 h.

Au vu de ces résultats, il est difficile de dégager une tendance générale, si ce n'est que les polyphénols seraient dans la plupart des cas mieux préservés lors du séchage si un prétraitement par DII a été effectué en amont. L'imprégnation en saccharose pourrait limiter la perte en polyphénols lors du séchage de finition.

Les Figure III-62 et la Figure III-63 permettent de comparer les pertes respectives en procyanidines, en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine.

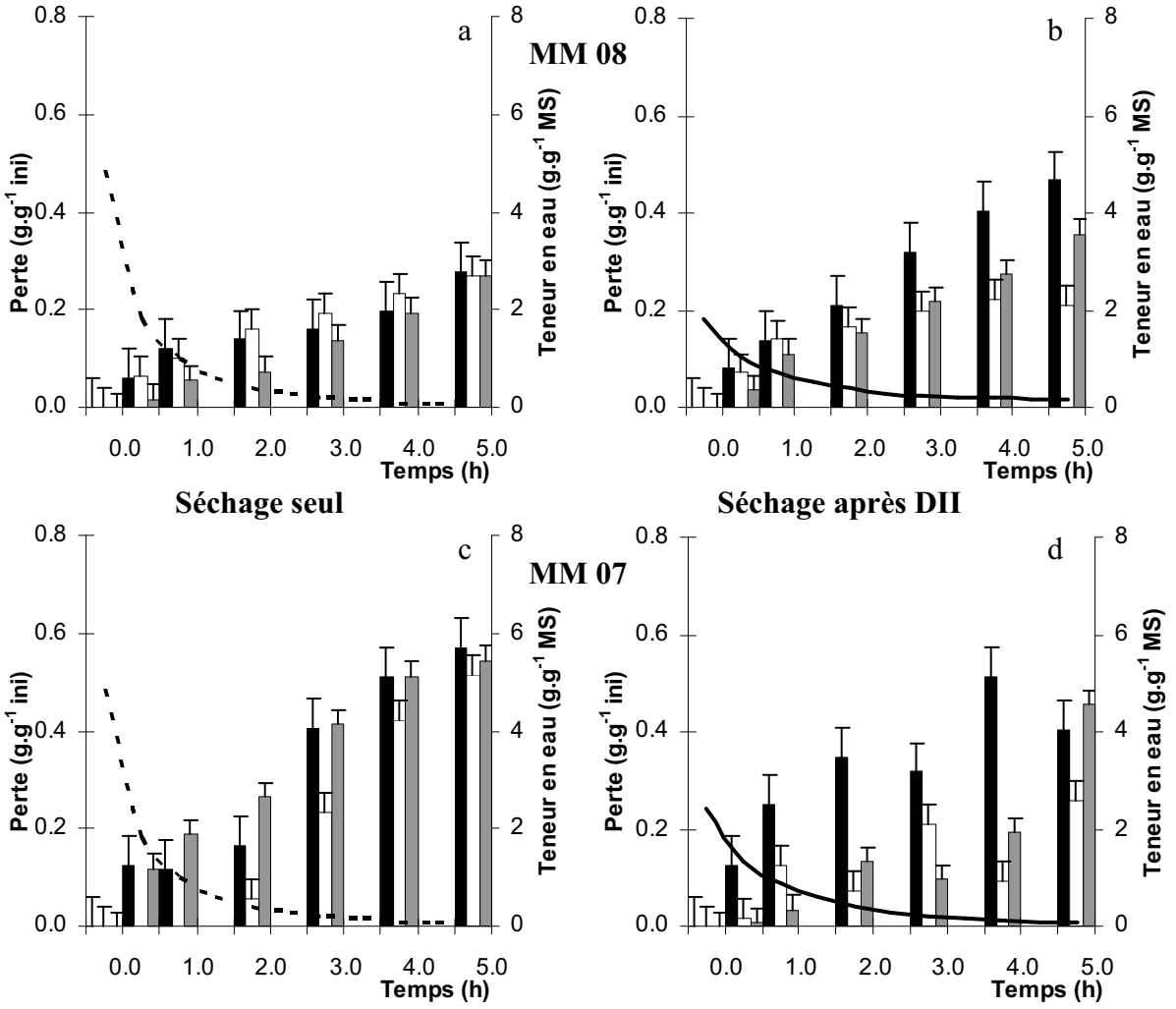


Figure III-62 : Cinétiques de teneur en eau (courbes) et de perte en composés phénoliques (barres), lors d'un séchage seul (a, c) ou après DII (b, d), réalisées sur Marie Ménard, récoltes 2007 (a, b) et 2008 (c, d).

Barres noires : (–)-épicatéchine, barres blanches : procyanidines et **barres grises : acide caféoylquinique. Trait pointillé : séchage réalisé** à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein: 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus sur Marie Ménard, récolte 2008 (moyenne sur 3 expériences ± écart-type, a, b) et sur 1 expérience pour Marie Ménard (c, d), récolte 2007.

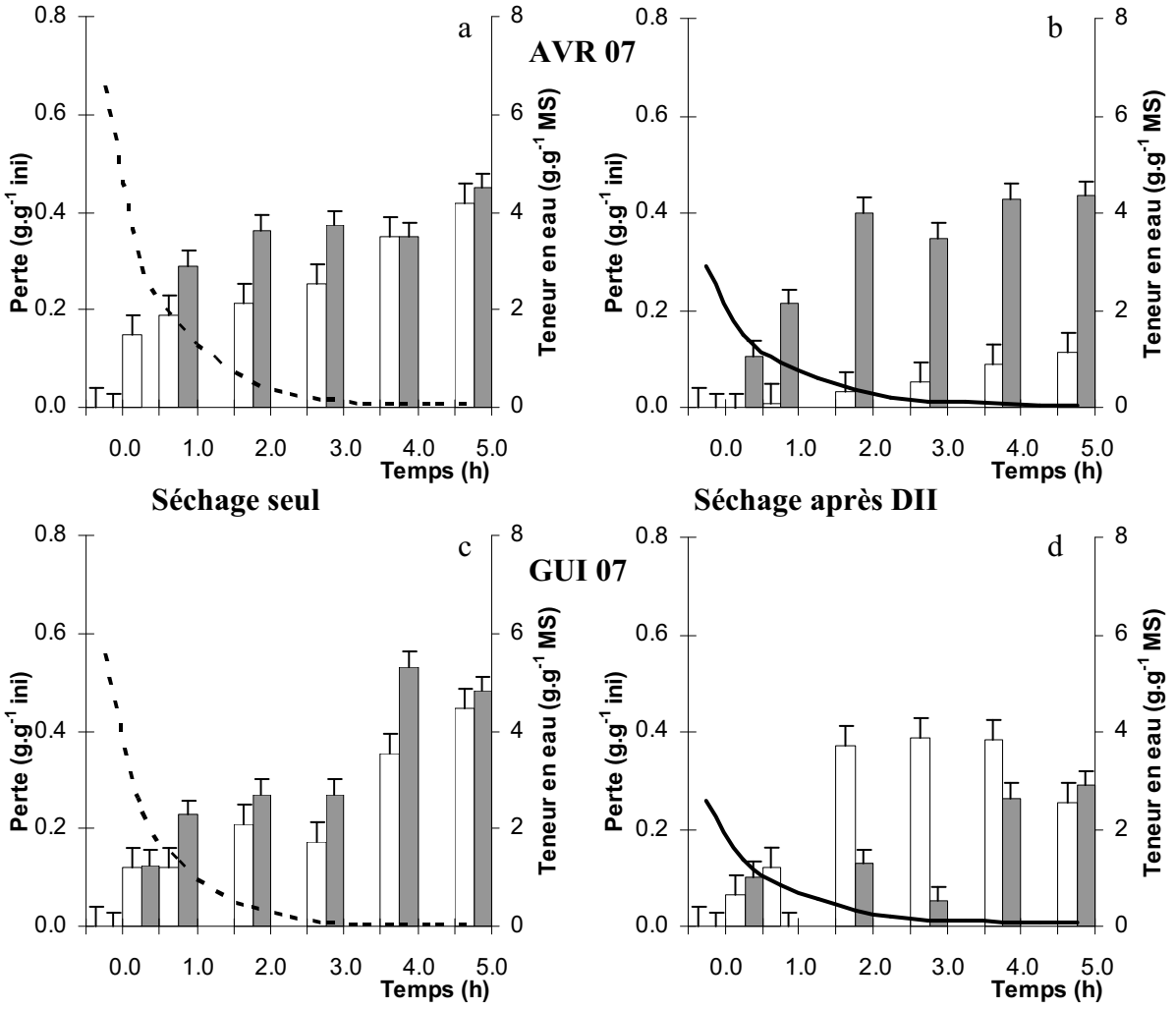


Figure III-63 : Cinétiques de teneur en eau (courbes) et de perte en composés phénoliques (barres), lors d'un séchage seul (a, c) ou après DII (b, d), réalisées sur Avrolles (a, b) et Guillevic (c, d).

Barres blanches : procyanidines et **barres grises : acide caféoylquinique. Trait pointillé : séchage réalisé** à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein: 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus 1 expérience pour Avrolles (a, b) et pour Guillevic (c, d), récolte 2007.

La Figure III-62, correspondant aux essais effectués avec la variété Marie Ménard, montre qu'il y a peu de différence entre les évolutions des trois composés phénoliques lors d'un séchage convectif alors que l'introduction d'une étape de DII induit des différences, notamment une perte en (–)-épicatéchine plus importante que celle des autres composés. Ceci ne se voit pas sur la Figure III-61 car la (–)-épicatéchine représente seulement 7% du total des composés phénoliques de Marie Ménard (Tableau III–13). Les tendances relatives aux procyanidines et à l'acide caféoylquinique sont plus contrastées entre les deux années.

La Figure III-63, correspondant aux essais effectués avec les variétés Avrolles et Guillevic, confirme que l'étape de DII induit bien une disparité de comportement entre les composés

phénoliques. En l'absence d'expériences complémentaires, il est cependant difficile de tirer des conclusions détaillées si ce n'est que les pertes en procyanidines sont inférieures ou égales quand le séchage est précédé d'une DII à celles mesurées lors d'un séchage seul (Nikkhah *et al.*, 2007) ont observé un effet semblable dans une solution tamponnée contenant des anthocyanes et du saccharose, à température ambiante. Alors qu'une concentration en saccharose de 20% protégeait les anthocyanes de la dégradation, une concentration de 40 et de 60% se traduisait par une augmentation de leur dégradation. Les anthocyanes sont des composés phénoliques qui comme les procyanidines ne sont pas directement impliqués dans l'oxydation enzymatique. Dans nos expériences de DII à 45 °C, la teneur moyenne en saccharose mesurée au bout de 0,5 h est environ de 19 % (g.100 g^{-1} MF), nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les procyanidines seraient protégées, lors du séchage de finition, par le saccharose imprégné dans les couches superficielles des cubes de pommes.

III.5.4.Conclusion

Une combinaison de DII / séchage a été proposée dans le but d'obtenir des produits stables, ayant une teneur en saccharose faible mais suffisante pour masquer l'astringence des procyanidines et une rétention maximale en composés phénoliques.

En tant que pré traitement, 0,5 h de DII à 45 °C permet d'éliminer un tiers de la perte en eau totale qui s'élève à 82% après 5 h de séchage convectif à 45 °C. De plus, partant de teneurs en eau initiale différentes suivant les variétés, cette étape de DII permet d'homogénéiser les teneurs en eau avant le séchage. Le gain en soluté, entre 0,6 et 1,0 g.g^{-1} MS ini n'a pas eu d'incidence sur les vitesses de séchage en fonction du temps. En ce qui concerne les polyphénols, la majorité des pertes enregistrées se produit lors de la DII. Lors du séchage de finition, les teneurs réduites en procyanidines, en acide caféoylquinique et en (–)-épicatéchine diminuent linéairement en fonction du temps.

Le comportement des composés phénoliques au séchage a été comparé sur produits imprégnés en saccharose ou non. Il est également dépendant de la variété et de la année étudiées. Néanmoins, il semblerait que les polyphénols totaux subissent moins de pertes ou des pertes équivalentes lors d'un séchage après imprégnation. De plus, alors que les pertes en différents composés phénoliques étaient quantitativement similaires lors d'un séchage convectif, l'introduction d'une étape de DII a eu pour conséquences de modifier le profil de pertes lors du séchage de finition, la (–)-épicatéchine ayant enregistré des pertes accrues. Aucune conclusion claire n'a pu être établie sur l'effet d'un prétraitement par DII ; par contre, il semble diminuer légèrement en procyanidines lors du séchage.

Nous avons vu que pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, assurant la stabilité de notre produit, le temps de séchage était soit le même, voire plus long quand le produit était prétraité par DII ; le temps du procédé combiné sera donc plus important que celui d'un séchage seul.

La Figure III-64 compare l'évolution des polyphénols totaux et des composés phénoliques suivis au cours d'un séchage convectif et d'un enchaînement DII / séchage convectif.

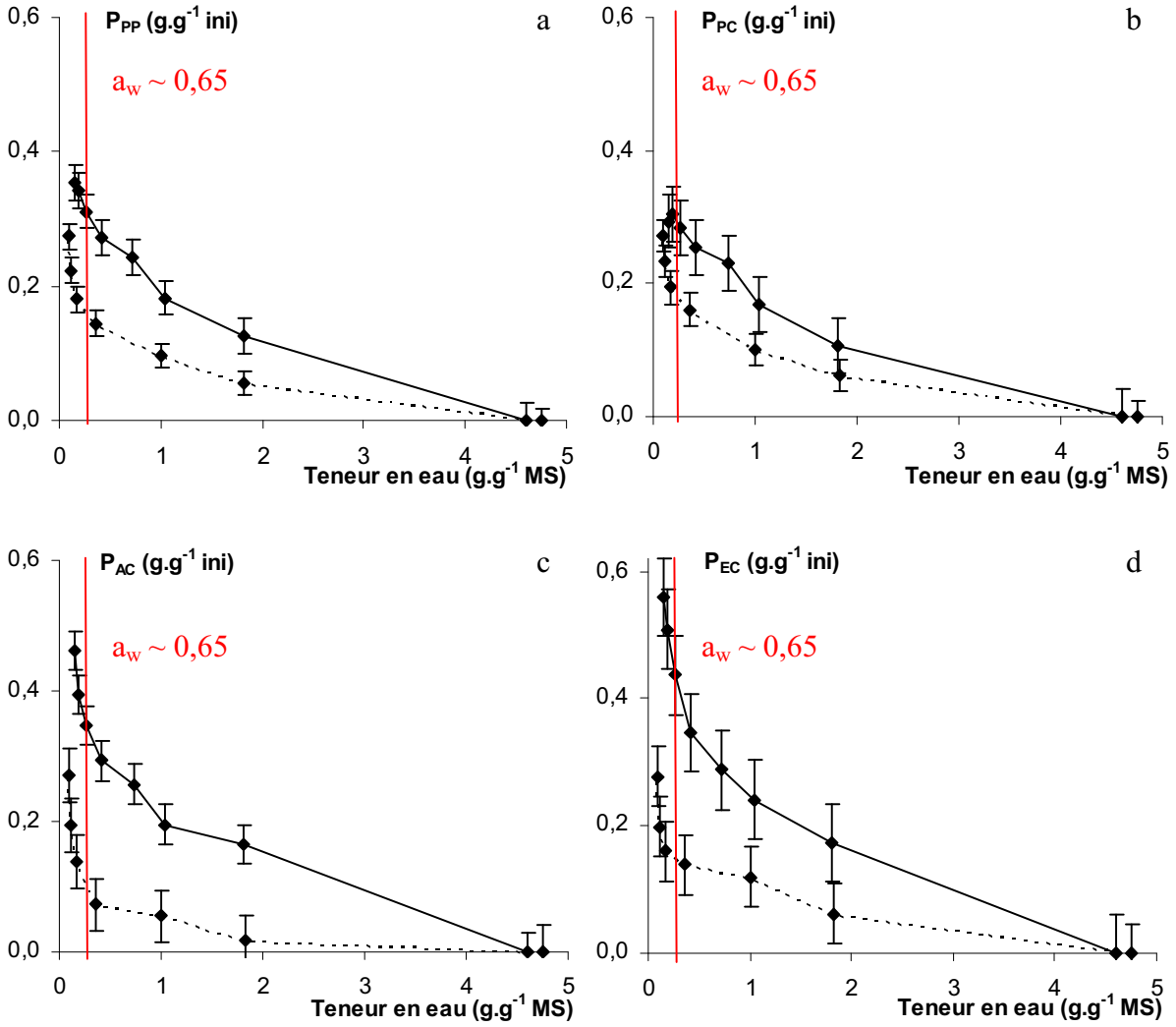


Figure III-64 : Comparaison des pertes en polyphénols totaux (P_{PP} ; a), en procyanidines (P_{PC} ; b), en acide caféoylquinique (P_{AC} ; c) et en (–)-épicatéchine (P_{EC} ; d) en fonction de la teneur en eau lors d'un séchage convectif et d'un enchaînement de DII / séchage convectif, sur la variété Marie Ménard, récolte 2008.

Trait pointillé : séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein: 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus.

Quel que soit le composé phénolique considéré, les pertes mesurées en fonction de la teneur en eau du produit sont toujours supérieures pour un enchainement DII / séchage par rapport à un séchage seul. Cette différence est certainement due à l'étape de DII.

Pour une même teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS, les pertes en polyphénols totaux sont supérieures de 16% lors de l'enchaînement DII / séchage. La différence entre ces deux procédés est plus élevée pour les pertes en (−)-épicatéchine et en acide caféoylquinique, 28 et 26%, respectivement, que pour les procyanidines, pour lesquelles la différence n'est que de 10%.

Malgré un temps de séchage plus long pour atteindre une même teneur en eau et une perte plus importante en composés phénoliques, l'enchaînement DII / séchage convectif peut tout de même permettre de masquer l'astringence des procyanidines, et rendre consommables des produits à base de pommes à cidre, particulièrement riches en polyphénols.

IV. DISCUSSION GENERALE SUR LES PERTES EN ACIDE ASCORBIQUE ET EN COMPOSES PHENOLIQUES LORS D'UNE DII ET D'UN SECHAGE CONVECTIF

L'acide ascorbique et les composés phénoliques ont été suivis lors des procédés de DII et de séchage convectif. Les pertes en acide ascorbique ont toujours été plus importantes que celle enregistrées pour les composés phénoliques. Des différences ont également été constatées entre ces deux procédés de déshydratation, notamment sur l'acide ascorbique qui disparaît totalement et rapidement en DII, mais qui est relativement bien conservé (environ 50%) au cours d'un séchage convectif (5 h).

Dans cette partie, les hypothèses permettant d'expliquer la diminution des teneurs en acide ascorbique et en composés phénoliques et qui ont été émises au fil de l'exposé des résultats seront reprises. En DII, l'entraînement des composés par le flux d'eau sortant et les mécanismes oxydatifs sont les principales hypothèses retenues, tandis qu'en séchage l'oxydation serait principalement responsable de la perte en composés. Ces hypothèses seront discutées pour chacun des deux procédés.

IV.1. ANALYSE DES MECANISMES DE PERTE EN DII

D'après la Figure III-9, la perte en acide ascorbique est rapide. Dès 0,25 h, elle est comprise entre 60 et 83%. La perte en polyphénols totaux est quant à elle plus limitée, 28% en 3 h, et est linéaire avec la perte en eau (Figure III-10). Le comportement spécifique de chacun des composés phénoliques n'est cependant pas le même durant la DII. Seule la teneur en procyanidines varie linéairement avec le temps de traitement. Pour les autres composés, les pertes respectives diminuent linéairement avec la perte en eau. De plus, les pertes finales sont différentes et la perte en acide caféoylquinique est toujours supérieure à celle des autres composés phénoliques.

Aucune donnée n'existe concernant l'évolution des teneurs en acide ascorbique et en composés phénoliques au cours de la DII de pommes. De plus, très peu de données existent sur l'évolution des polyphénols en fonction de la température et lors des procédés des transformations des aliments.

Trois hypothèses de disparition sur les mécanismes, déjà évoquées au fil du manuscrit, peuvent être envisagées pour expliquer la disparition des différents composés antioxydants ; elles sont d'importance variable selon le composé considéré (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Principaux mécanismes permettant d'expliquer la disparition des différents composés antioxydants de la pomme lors d'une DII.

	Entraînement	Oxydation[1]	Régénération[2]
Acide ascorbique	+++	+++	+++
Procyanidines	+	-	++
Acide caféoylquinique	++	+++	-
(–)-épicatéchine	+++	++	+
Dihydrochalcones	++	+	-

[1] : oxydation enzymatique impliquant la PPO pour les composés phénoliques.
[2] : principalement de la quinone de l'acide caféoylquinique.
- : hypothèse de disparition non envisageable pour le composé considéré jusqu'à +++ : hypothèse très fortement envisageable.

En ce qui concerne l'acide ascorbique, le fort pourcentage de perte enregistré dans le premier quart d'heure de DII est explicable par la disparition de l'acide ascorbique pulvérisé lors de la découpe (350 à 1600% par rapport à la teneur propre contenue dans la pomme fraîche (III.2.3). L'acide ascorbique pulvérisé est majoritairement localisé en superficie des cubes de pommes et sera donc plus facilement perdu.

L'oxydation étant un des phénomènes pouvant expliquer la perte en acide ascorbique et en certains composés phénoliques, il est intéressant d'estimer la quantité d'oxygène disponible dans la solution osmotique au voisinage du cube de pommes susceptible d'initier les réactions d'oxydation. En effet, la vitesse de dégradation par oxydation des composés est directement liée à la teneur en oxygène dissous. Dhuique-Mayer *et al.*, (2007) ont montré que lors d'un traitement thermique de jus de citron à 90 °C, la dégradation de l'acide ascorbique est 10 fois plus lente quand la concentration en oxygène dissous est égale à 0,2 $mg.L^{-1}$ par rapport à 2,5 $mg.L^{-1}$. De plus, la disponibilité de l'oxygène est presque toujours un facteur limitant dans la réaction d'oxydation catalysée par la PPO et, plus particulièrement dans les organes végétaux charnus où la diffusion de l'oxygène est faible (Marquès *et al.*, 2006). La quantité d'oxygène dissous en solution dépend de la concentration en sucres de la solution et de la température. Entre 4 et 40 °C, l'Équation IV–1, permet de la calculer (Sadler *et al.*, 1988):

$$LN\,[O_2]dissous = 2{,}63 - 0{,}0179S - 0{,}0190T$$

Équation IV-1

$[O_2]$ étant la concentration en oxygène dissous (en $mg.L^{-1}$), S la concentration en sucres de la solution (en °B) et T sa température (en °C).

A notre connaissance, il n'existe pas de données pour évaluer la solubilité de l'oxygène en solution sucrée au-delà de 40 °C ; nous utiliserons donc cette même équation à 45 et à 60 °C. La concentration maximale en oxygène dissous dans la solution de saccharose à 60 °B est de

63 µM (2,02 mg.L^{-1}) à 45 °C et de 47 µM (1,52 mg.L^{-1}) à 60 °C. Cette quantité d'oxygène est non négligeable et les réactions d'oxydation sont tout à fait possibles. Néanmoins, l'oxygène doit aussi diffuser de la surface de la solution osmotique vers l'intérieur du cube de pommes pour oxyder les composés cibles.

La diffusivité de l'oxygène dans de la purée de pomme est estimée à $9.10^{-10}m^2.s^{-1}$ à 20 °C (Pénicaud, 2009). La teneur en oxygène présente dans la pomme à l'instant t peut être approximée dans la pomme en utilisant le calcul développé pour calculer la diffusivité apparente de l'eau (II.2.4.3), en faisant les hypothèses suivantes:

- la diffusivité de l'oxygène de la pomme est constante quelle que soit la température,
- les cubes sont indéformables au cours de la DII,
- les cubes de pommes sont assimilés à une solution d'eau en équilibre avec la solution sucrée (mêmes pressions en oxygène),
- la solution osmotique est en équilibre avec l'air ; celle-ci étant agitée, la vitesse de diffusion de l'oxygène de l'air vers la solution est négligée. L'oxygène dissous dans la solution est renouvelé en permanence et sa concentration est maximale et égale à la concentration calculée à l'aide de l'Équation IV–1, c'est-à-dire 63 µM à 45 °C et 47 µM à 60 °C,
- la concentration à l'interface solution sucrée / cube de pomme, est la même que celle concentration de la solution sucrée,
- la concentration en oxygène initiale dans la pomme est nulle,
- l'oxygène qui diffuse dans la pomme est consommé uniquement pour la réaction d'oxydation et est réparti de façon homogène.

Les résultats de cette estimation sont présentés sur la Figure IV-1.

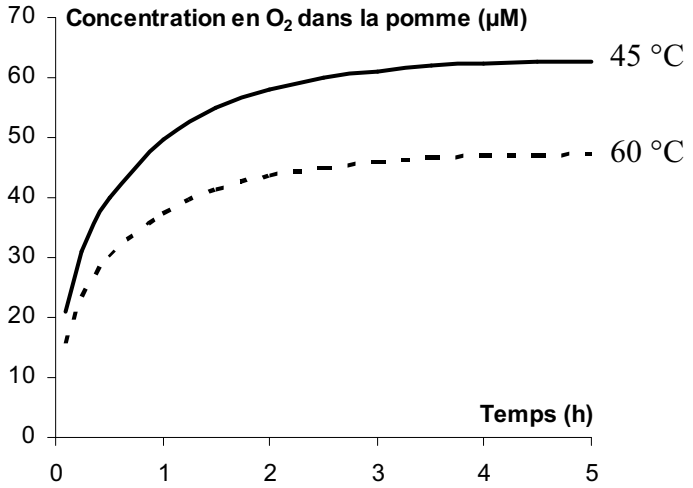


Figure IV-1 : Variation estimée de la concentration en oxygène moyenne dans les cubes de pommes à 45 et à 60 °C.

La concentration en oxygène à l'équilibre étant plus faible à 60 qu'à 45 °C, l'évolution de la concentration en oxygène moyenne dans la pomme est également inférieure à 60 °C. De plus, il est clair que même pour des temps très courts, l'oxygène diffuse rapidement dans les cubes de pommes (1 cm^3). En effet, au bout de 0,1 h, la concentration s'élève à 21 µM à 45 °C et à 16 µM à 60 °C. Ensuite, elle augmente jusqu'aux alentours de 3 h puis se stabilise.
Les réactions d'oxydation sont donc envisageables pendant la DII.

D'après le Tableau IV-1, l'acide ascorbique est très sensible à l'oxydation. En effet, lorsqu'il est au contact de l'oxygène de l'air, il s'altère rapidement en acide déhydroascorbique (Figure I–4 ; Équation IV–2), et son oxydation est accélérée par une augmentation de la température (Le Grusse, 2003).

$$\text{acide ascorbique} + \text{oxygène} \longrightarrow \text{acide déhydroascorbique} + \text{eau}$$

$$1\,C_6H_8O_6 + ½\,O_2 \longrightarrow 1\,C_6H_6O_6 + 1\,H_2O$$

Équation IV-2

Il est généralement admis que l'oxydation de l'acide ascorbique suit une cinétique de dégradation du premier ordre (Leskova *et al.*, 2006 ; Santos et Silva, 2008).
Pour estimer la proportion d'acide ascorbique susceptible d'être oxydé et en faisant l'hypothèse que l'oxygène et l'acide ascorbique sont mélangés en solution, nous pouvons utiliser le modèle stoechiométrique développé par Pénicaud (2009) qui tient compte de la teneur en acide ascorbique initiale, de la température dans un domaine de 8 à 33 °C, ainsi que de la teneur en oxygène dissous, en l'extrapolant à nos températures opératoires. La Figure IV-2 présente les cinétiques de dégradation par oxydation de l'acide ascorbique prédites, à 45 et à 60 °C, pour des teneurs en oxygène variables en fonction du temps telles que présentée sur la Figure IV-1. La teneur initiale en acide ascorbique a été fixée pour être égale à la concentration moyenne initiale (à t = 0) dans une pomme de la variété Marie Ménard, choisie pour sa richesse en acide ascorbique, soit de 1 mM pour la solution d'acide caféoylquinique.

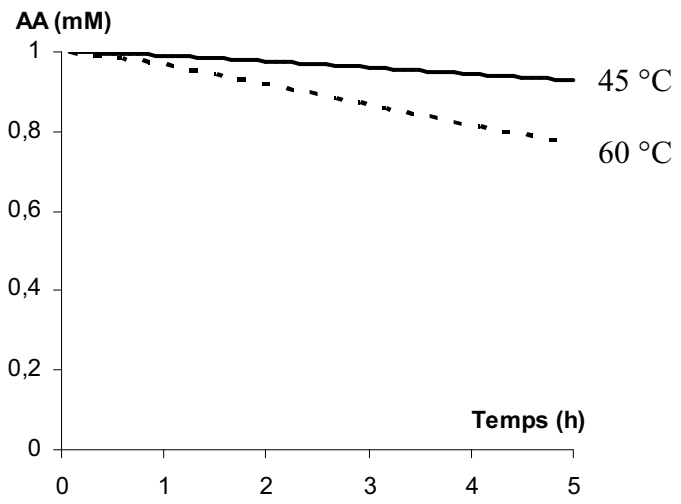


Figure IV-2 : Estimation de la cinétique de dégradation de l'acide ascorbique par oxydation, lors d'une DII à 45 et à 60 °C.

D'après la Figure IV-2, la diminution de la teneur en acide ascorbique par oxydation est limitée et lente. Comme attendu, la perte en acide ascorbique est plus importante à 60 °C (22% en 5 h) qu'à 45 °C (8% en 5 h) malgré une concentration en oxygène dissous inférieure. La perte en acide ascorbique observée dans nos expériences est beaucoup plus rapide et nettement plus importante. L'oxydation ne peut donc expliquer qu'une très faible proportion de la perte mesurée expérimentalement.

L'oxydation enzymatique des polyphénols par la PPO débute dès qu'il y a perte de l'intégrité cellulaire. Les polyphénols vacuolaires sont alors mis en contact avec la PPO plastidiale et l'oxygène. Ce phénomène a plus ou moins d'importance selon le composé phénolique considéré (Tableau IV-1), l'acide caféoylquinique étant le substrat préférentiel de la PPO (Janovitz-Klapp *et al.*, 1990b). Ce composé a une affinité apparente pour l'enzyme plus importante que les autres composés phénoliques de la pomme car sa puissance catalytique (Km/Vm)[1] est la plus élevée. Par exemple, sur la variété Red Delicious, elle s'élève à 24,8 contre 10,2 pour la (+)-catéchine, 9,1 pour la (−)-épicatéchine et seulement 1,4 pour la phloridzine qui est donc un très mauvais substrat pour la PPO (Nicolas *et al.*, 1994). Du fait de leur encombrement stérique, les procyanidines ne sont pas impliquées dans l'oxydation enzymatique (Sanoner, 2001). Ainsi en présence d'oxygène et de PPO, les structures de type o-phénols, tels que l'acide caféoylquinique, sont oxydées en o-quinones (Figure I–13), selon l'Équation IV–3 :

[1] : Km : constante de Michaelis, concentration (millimole) du substrat pour laquelle la vitesse de la reaction enzymatique est la moitié de la vitesse de réaction maximale : Vm (% 4-methylcatéchol).

$$\text{acide caféoylquinique} + \text{oxygène} \xrightarrow{\text{PPO}} \text{quinone d'acide caféoylquinique} + \text{eau}$$

$$1\,C_{16}H_{18}O_9 + ½\,O_2 \xrightarrow{PPO} 1\,C_{16}H_{16}O_9 + 1\,H_2O \qquad \textbf{Équation IV-3}$$

Cette oxydation dépend donc de l'activité de la PPO mais également de la concentration en acide caféoylquinique, ces deux paramètres variant selon la variété (Amiot *et al.*, 1992 ; Nicolas *et al.*, 1994 ; Podsedek *et al.*, 2000). La PPO est une enzyme, son activité dépend donc aussi de la température. Son inactivation commence dès que la température du procédé dépasse 40 °C et est totale à 80 °C (Nicolas *et al.*, 1994).

Aucune information n'étant disponible sur la stabilité de l'acide caféoylquinique à 45 et à 60 °C, des essais en solutions tamponnées (pH : 3,8 correspondant au pH moyen de la pomme) ont été réalisés (Billaud et Chow, 2010). L'évolution d'une teneur en acide caféoylquinique équivalente à celle rencontrée initialement pour la variété Marie Ménard (3 mM) a été suivie, avec ou sans polyphénoloxydase dans le milieu. Dans les mêmes conditions, l'activité résiduelle de l'enzyme a été étudiée par polarographie. Lors de ces expériences, l'oxygène n'était pas renouvelé et le milieu non agité. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure IV-3.

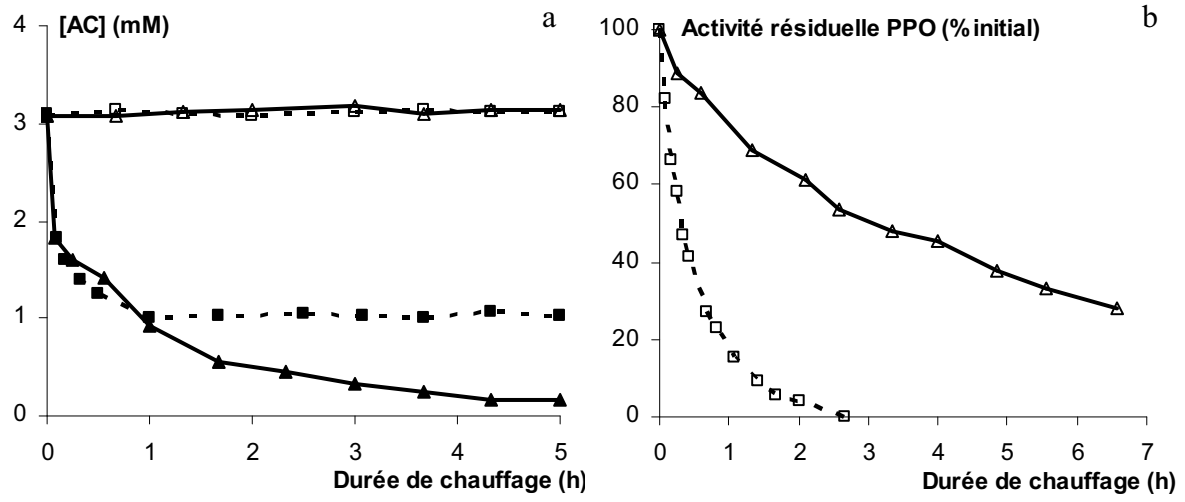


Figure IV-3 : Evolutions de l'acide caféoylquinique seul et en présence de PPO (a), et de l'activité résiduelle de la PPO (b) en solution aqueuse tamponnée, non agitée, à 45 et 60 °C, en fonction du temps.

Trait plein et symbole triangle : 45 °C, trait pointillé et symbole carré : 60 °C. Symboles creux : composé suivi seul ; symboles noircis : acide caféoylquinique suivi en présence de PPO. Moyenne de 3 expériences, écart-type de 0,04 mM sur la concentration en acide caféoylquinique et de 3% sur l'activité résiduelle de la PPO.

Quelle que soit la température, l'acide caféoylquinique seul en solution est très stable, et aucune perte significative n'est enregistrée au bout de 5 h de traitement. La Figure IV-3b confirme l'augmentation de l'inactivation de la PPO par la température. Au bout de deux heures, la PPO conserve 60% de son activité à 45 °C, mais uniquement 4% à 60 °C. En

présence de PPO, les évolutions des teneurs en acide caféoylquinique sur 1 h à 45 et 60 °C sont équivalentes (Figure IV-3a) ; 66% de l'acide caféoylquinique initial est perdu en 1 h. Au-delà, nous observons que la teneur en acide caféoylquinique diminue à 45 °C, alors qu'elle se stabilise à 60 °C. Ceci peut s'expliquer par une activité fortement réduite de la PPO à 60 °C (Figure IV-3b) ou par l'épuisement de l'oxygène disponible dans le milieu.
Ces résultats montrent que l'oxydation de l'acide caféoylquinique en présence de PPO suit une tendance décroissante de type « exponentielle » et qu'elle est plus faible à température élevée.

De plus, il est possible que la DII, plus particulièrement l'imprégnation en saccharose, réduise l'activité de la PPO, en diminuant la teneur en eau et l'air dans les espaces intercellulaires. Ces modifications diminuent la concentration en oxygène qui devient limitante autour de l'enzyme. Lors d'une DII à 25 °C de tranches de pommes de 1,5 cm d'épaisseur dans une solution de saccharose à 65 °B (rapport pommes / solution = 1/50), Quiles *et al.* (2005) ont observé une perte d'activité de la PPO de 44% au bout de 2 h et de 88% au bout de 8 h. Une situation semblable s'est certainement produite lors de nos essais.

En DII, l'oxydation enzymatique de certains composés phénoliques est donc probable mais n'a pas pu être quantifiée. Toutefois, le fait que l'acide caféoylquinique soit le composé le plus susceptible d'être dégradé est tout à fait cohérent avec nos résultats selon lesquels ce composé enregistre la perte la plus élevée.

L'autre phénomène pouvant également expliquer la disparition de l'acide ascorbique et des composés phénoliques (Tableau IV-1) est l'entraînement par le flux d'eau sortant du produit vers la solution.
La perte de l'acide ascorbique par entraînement par le flux d'eau sortant dans la solution de DII a été souvent décrite dans la littérature (Heng *et al.*, 1990 ; Vial *et al.*, 1991 ; Jiokap-Nono *et al.*, 2001a ; Jiokap-Nono *et al.*, 2001b ; Konopacka et Markowski, 2004 ; Marfil *et al.*, 2008 ; Azoubel *et al.*, 2009). Suivant les auteurs et les produits traités, elle est responsable de 10 à 50% de la perte totale en acide ascorbique ce qui pourrait expliquer une partie de nos résultats.
Sur la Figure IV-4, la perte en acide ascorbique et la perte en fructose sont tracées en parallèle en fonction de la perte en eau. Nous constatons qu'elles augmentent linéairement avec des pentes identiques, une fois terminée la phase de réduction très rapide de la teneur en acide

ascorbique, qui correspond comme précédemment discutée à l'élimination de l'acide ascorbique ajouté lors de la préparation. En accord avec l'hypothèse émise par Saurel *et al.* (1994), nous avons montré que la perte en fructose est principalement due à l'entraînement par le flux d'eau sortant (III.3.1.1). De plus, le fructose et l'acide ascorbique ont des masses molaires très proches : 180,2 et 176,1 $g.mol^{-1}$ respectivement, leur capacité à être entraînée par le flux d'eau doivent donc être sensiblement les mêmes. Ces observations suggèrent que l'entraînement par le flux d'eau sortant est bien un phénomène important pouvant expliquer la disparition de l'acide ascorbique.

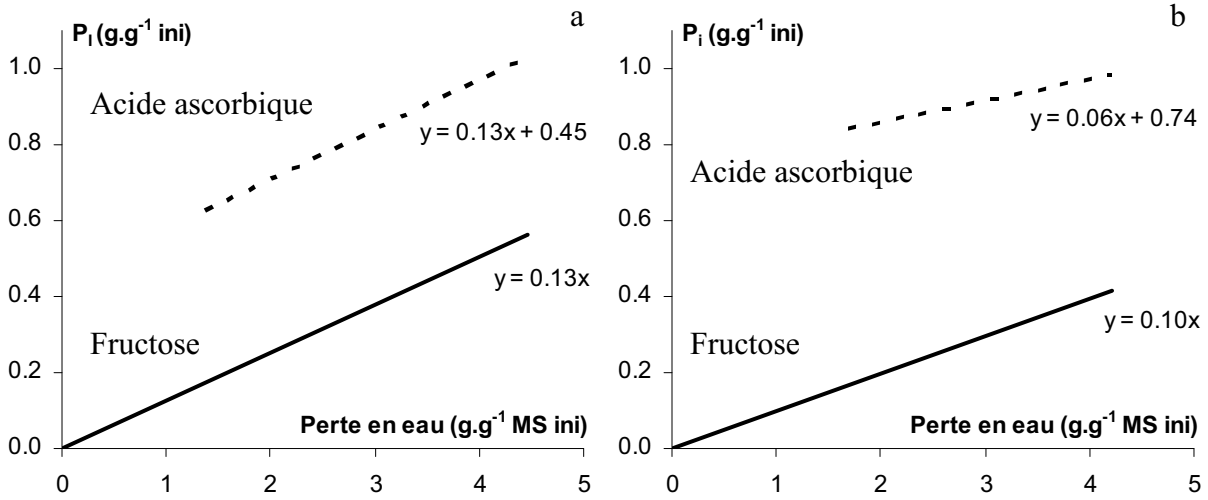


Figure IV-4 : Comparaison des pertes en acide ascorbique et en fructose en fonction de la perte en eau, lors de DII à 45 °C.

I : un composé étant le **fructose : trait plein** et l'**acide ascorbique : trait pointillé** suivis lors de DII sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type, sur 4 expériences pour Avrolles, récolte 2006 (a) et sur 3 expériences pour Marie Ménard, récolte 2007 (b).

Nous avons également constaté que les pertes en composés phénoliques (exceptées les procyanidines) étaient proportionnelles à la perte en eau (Figure III-10, Figure III-12 – Figure III-14). Tous les composés phénoliques n'ayant pas la même structure, leurs pertes respectives sont comparées entre elles, sur la Figure IV-5 et avec celle du fructose.

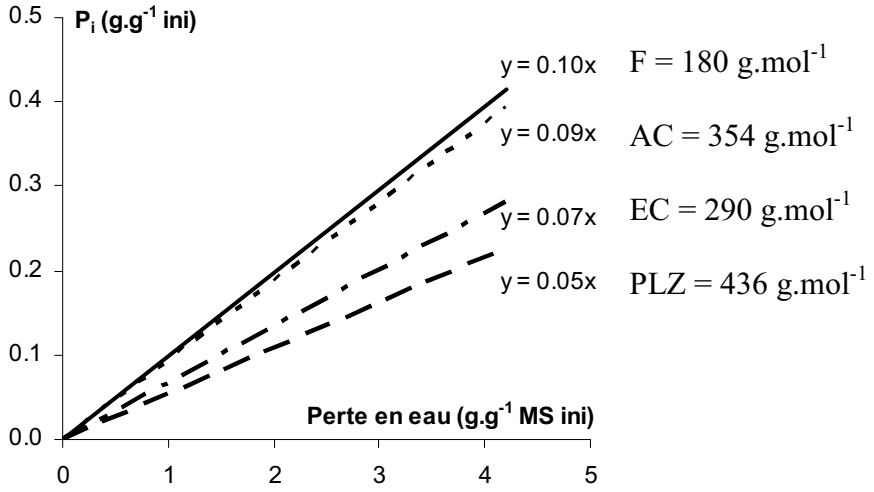


Figure IV-5 : Comparaison des pertes en fructose, en acide caféoylquinique, en (–)-épicatéchine et en phloridzine en fonction de la perte en eau, lors de DII à 45 °C.

I : un composé représenté par **F : fructose en trait plein, AC : acide caféoylquinique en trait pointillé, EC : (–)-épicatéchine en tiret** et **PLZ : phloridzine en long tiret**, suivis lors de DII sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type, sur 3 expériences pour Marie Ménard, récolte 2007.

Quel que soit le composé phénolique, les droites représentant leurs pertes respectives sont parallèles à celle de la perte en fructose ; il est donc possible qu'un phénomène d'entraînement ait lieu. Tous ces composés étant localisés dans la vacuole, ils vont devoir tous sortir du milieu intracellulaire au milieu extracellulaire, et être transportés jusque dans la solution. Ce transport sera en partie contrôlé par leur masse molaire. Ceci est en partie vérifié sur la Figure IV-5, sur laquelle nous voyons que les pertes en composés phénoliques sont quasiment ordonnées en fonction de leur masse molaire. Ainsi, il est logique que la phloridzine (PLZ) qui a une masse molaire plus importante que la (–)-épicatéchine (EC) ait une perte plus limitée. Néanmoins, la perte en acide caféoylquinique (AC) ne suit pas ce classement. En effet, même s'il est fort probable que ce composé soit entraîné par le flux d'eau sortant, nous avons précédemment vu qu'il était aussi le substrat préférentiel de la PPO, alors que la phloridzine ne l'était pas et que la (–)-épicatéchine peut l'être mais avec une moindre affinité.

La Figure IV-5 plaide donc en faveur de la migration des composés phénoliques vers la solution osmotique, phénomène auquel pour l'acide caféoylquinique, viennent s'ajouter des réactions d'oxydation.

Comme nous l'avons vu sur la Figure IV-3a, l'acide caféoylquinique seul en solution est stable à 60 °C et son oxydation par la PPO est identique à celle mesurée à 45 °C tant que la PPO est active. A 60 °C, l'acide caféoylquinique en solution est très stable et son oxydation via la PPO est limitée par rapport à 45 °C. Or, nous avons observé que les pertes en DII sont généralement plus élevées à 60 qu'à 45 °C, en fonction de la variété (Tableau III-24). Par contre, la perte en fructose est globalement plus élevée à 60 qu'à 45 °C (Tableau III-23). Tout porte à croire, que l'oxydation ne peut pas expliquer l'augmentation de la perte en acide caféoylquinique avec la température, ce qui renforce l'hypothèse selon laquelle l'entraînement par le flux d'eau sortant pourrait être une des principales causes de perte en composés phénoliques en DII.

Les procyanidines, composés phénoliques polymérisés, ont une masse molaire importante qui risque de limiter leur fuite dans la solution (Tableau IV-1). La perte en procyanidines pour la variété Marie Ménard, qui possède un faible degré de polymérisation, est comparée à celle du fructose sur la Figure IV-6.

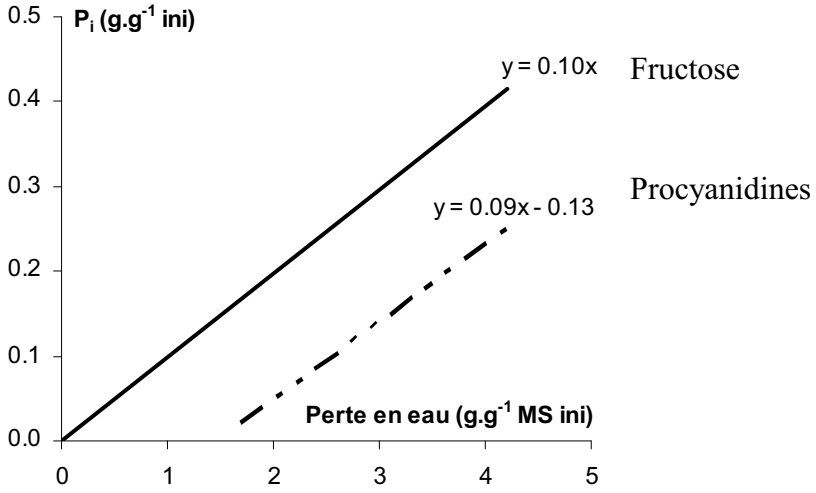


Figure IV-6 : Comparaison des pertes en fructose et en procyanidines en fonction de la perte en eau, lors de DII à 45 °C.

I : un composé représenté par **le fructose : trait plein** et **les procyanidines : trait pointillé** suivis lors de DII sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type, sur 3 expériences pour Marie Ménard, récolte 2007.

Alors que la perte en fructose est proportionnelle à la perte en eau dès le début de la DII, la perte en procyanidines ne l'est qu'à partir d'une perte en eau d'environ 1,7 g.g^{-1} MS ini. La très faible perte en procyanidines en deçà de ce seuil peut s'expliquer par le fait qu'elles peuvent difficilement être entraînées par le flux d'eau étant donné leur masse moléculaire élevée, environ 1500 g.mol^{-1} pour Marie Ménard. Néanmoins, pour des pertes en eau plus

élevées, les droites des pertes en procyanidines et en fructose sont parallèles. Il est donc fort envisageable que les pertes en procyanidines soient causées par un entraînement par le flux d'eau sortant, à partir du moment où les membranes des cellules sont endommagées et cessent de s'opposer à leur transport vers la solution osmotique. Malgré une température opératoire supérieure aux nôtres, une situation semblable a été observée lors de la cuisson à ébullition de poires ; dès lors que les membranes cellulaires avaient perdu leur intégrité, la teneur en procyanidines dans le fruit avait considérablement diminué alors qu'elle augmentait dans l'eau de cuisson (Renard, 2005).
Dans le cas de Marie Ménard, nous n'avons pas observé d'évolution du degré de polymérisation des procyanidines au cours de la DII (Tableau III-17), ce qui tendrait à prouver que les procyanidines migrent sans qu'il y ait eu modification de leur structure par dépolymérisation dans le fruit.

De plus, nous avons montré que selon leur degré de polymérisation, les procyanidines n'avaient pas le même comportement lors d'une DII (Figure III–22 ; Tableau III–21). Par exemple, au bout de 3 h de DII à 45 °C, correspondant à une perte en eau d'environ 4,2 $g.g^{-1}$ MS ini, la perte en procyanidines de Marie Ménard (DPn = 5) est de 26% alors que celle de Guillevic (DPn = 63) est de 9%. Ce résultat est tout à fait logique avec ce que nous venons de dire car les procyanidines ayant une masse molaire plus élevée (18300 $g.mol^{-1}$ pour Guillevic contre 1500 $g.mol^{-1}$ pour Marie Ménard) sont moins entraînées par le flux d'eau sortant. Nous avons déjà évoqué le fait que les procyanidines peuvent s'adsorber aux polysaccharides pariétaux. Des différences d'affinités ont été observées au niveau de l'établissement de cette liaison, les procyanidines de DPn élevé (Tableau III–22) ayant une affinité plus élevée (Renard *et al.*, 2001) ; ceci pourrait également expliquer le faible pourcentage de perte enregistré pour Guillevic.

L'effet de la température sur la perte en procyanidines n'est pas le même pour toutes les variétés ; alors qu'aucune différence liée à la température n'est observée sur les pertes en procyanidines sur Marie Ménard, un effet marqué est constaté pour Guillevic (Figure III-27 ; Tableau III-24). Pour expliquer cette différence, nous pouvons faire l'hypothèse que les compositions des parois cellulaires sont différentes et ne sont pas dénaturées de la même façon lors de la DII. Dans le cas de Marie Ménard, il se peut que les parois soient suffisamment fragilisées dès 45 °C, et que, de ce fait aucun effet supplémentaire ne soit observé à 60 °C. Pour Guillevic, les parois sont certainement plus résistantes ; elles ne

seraient que très faiblement fragilisées à 45 °C, cette fragilisation augmentant avec la température et induisant une migration plus importante des procyanidines à 60 °C. Nous pouvons aussi envisager que la température ait un effet sur la liaison des procyanidines aux polysaccharides pariétaux ; à 60 °C, il se pourrait qu'il y ait un phénomène de « deliaison » des procyanidines qui seraient alors donc libres de migrer.

Une dernière hypothèse pour expliquer la disparition de certains composés antioxydants serait la régénération des quinones formées par oxydation en présence de PPO (Figure III-35). Dans notre cas, il s'agirait principalement de la régénération des quinones d'acide caféoylquinique en acide caféoylquinique natif, impliquant l'oxydation de l'acide ascorbique ou des réactions d'oxydation couplées des procyanidines voire de la (–)-épicatéchine. Néanmoins, nous n'avons pas pu quantifier ce phénomène.

En conclusion de tout ce qui précède, nous pouvons donc estimer que l'entraînement par le flux d'eau sortant du produit est vraisemblablement le phénomène principal qui explique les pertes en acide ascorbique et en composés phénoliques de plus faible masse molaire lors de la DII. Pour les procyanidines, les pertes dépendent fortement de leur degré de polymérisation moyen et seraient dues également à un phénomène d'entraînement plus ou moins important selon l'état des parois cellulaires et le degré de liaison aux polysaccharides pariétaux. Dans tous les cas, les pertes par oxydation sont vraisemblablement négligeables devant les pertes par entraînement sauf pour l'acide caféoylquinique, qui est le substrat préférentiel de la PPO.

IV.2. ANALYSE DES MECANISMES DE PERTE EN SECHAGE CONVECTIF

Contrairement à la DII, le séchage convectif permet d'obtenir des produits stables, à une activité en eau de 0,65, correspondant à une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS.

Le Tableau III-29 résume les pertes en acide ascorbique, en polyphénols totaux, en procyanidines, en acide caféoylquinique et en (−)-épicatéchine à cette teneur en eau et après 5 h de séchage (0,10 $g.g^{-1}$ MS). Dans les deux cas, la perte en acide ascorbique est environ le double de celle enregistrée pour les polyphénols totaux. De plus, quelle que soit la teneur en eau, les pertes mesurées sur les différents composés phénoliques sont très proches. La perte en acide ascorbique augmente de 7% lorsque la teneur en eau passe de 0,25 à 0,1 $g.g^{-1}$ MS, celle en procyanidines de 9% et celle en acide caféoylquinique et en (−)-épicatéchine de 12%. Il n'est donc pas conseillé de poursuivre le séchage au-delà d'une activité en eau égale à 0,65.

En séchage convectif, l'oxygène est renouvelé en permanence autour du produit et peut diffuser sous forme dissoute dans l'eau libre de la pomme et ainsi participer aux réactions d'oxydation. En prenant comme concentration en oxygène à la surface, la teneur maximale d'oxygène dissous dans de l'eau à 45 °C (5,94 $mg.L^{-1}$, soit 186µM), l'évolution de la concentration d'oxygène dans la pomme au cours du séchage peut être estimée comme décrit au IV.1 ; le résultat est représenté sur la Figure IV-7.

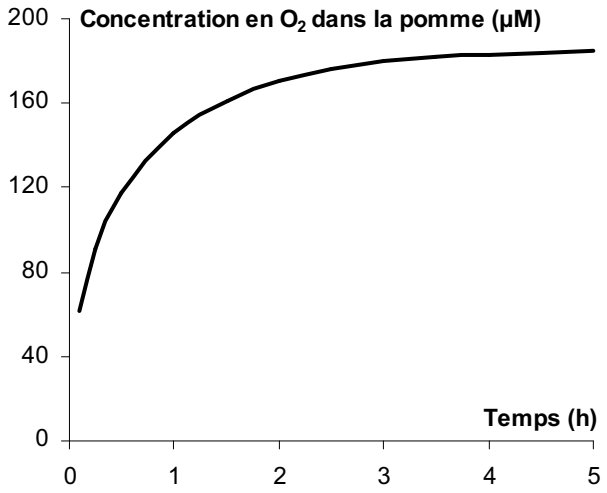


Figure IV-7 : Variation estimée de la concentration en oxygène moyenne dans les cubes de pommes calculée à 45 °C, lors d'un séchage.

A 45 °C, les concentrations en oxygène ainsi estimées sont trois à quatre fois plus importantes que lors d'une DII. Les réactions d'oxydation risquent donc d'être nettement favorisées.

Dans ces conditions, l'acide ascorbique peut sans doute être oxydé selon l'Équation IV–2 et l'évolution de sa teneur au cours du temps, peut être estimée à l'aide du modèle de Pénicaud (2009), si nous ne prenons en compte que le phénomène oxydatif (Figure IV-8).

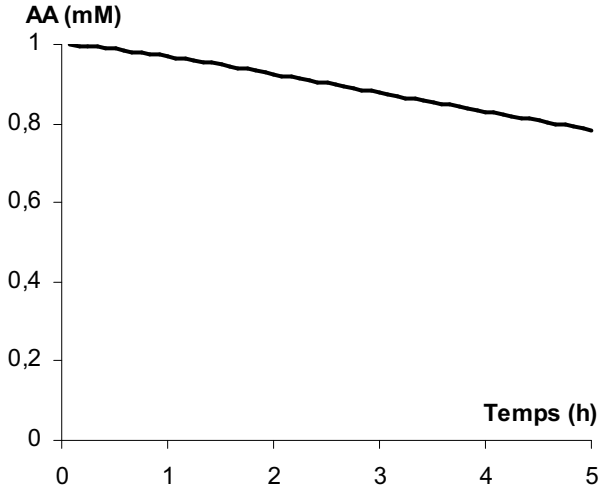


Figure IV-8 : Estimation de la cinétique de dégradation de l'acide ascorbique par oxydation, lors d'un séchage à 45 °C.

La diminution de la teneur en acide ascorbique est limitée et lente, mais plus importante qu'en DII à la même température (Figure IV-2). Néanmoins, ce modèle prédit une perte de 8% après 2 h de séchage, et de 14% après 5 h, à 45 °C, soit respectivement environ 20 et 30% des pertes mesurées expérimentalement au séchage. Ceci suggère qu'en plus d'être oxydé directement par l'oxygène dissous, l'acide ascorbique est impliqué dans d'autres réactions, comme par exemple la régénération des *o*-quinones. De plus, nous avons observé que pour certaines variétés, la diminution de la teneur en acide ascorbique s'arrêtait à partir de 1 ou 2 h de séchage (Figure III-43) alors que les concentrations en o-phénols continuent à décroître linéairement avec le temps de séchage. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que lorsque l'activité en eau du produit est faible, l'acide ascorbique est protégé de l'oxydation et ce mécanisme n'intervient plus l'oxydation de l'acide ascorbique est donc réduite pour une teneur en eau réduite. Une même tendance à été observée dans la litérrature ; à 37 °C, Kirk *et al.* (1977) ont démontré que la constante de dégradation de l'acide ascorbique était réduite d'un facteur 15 lors d'une diminution d'activité en eau de 0,6 à 0,1.

De l'oxygène étant disponible (Figure IV-7), l'acide caféoylquinique peut être oxydé tout comme les catéchines monomères dans des proportions moins importantes, selon l'Équation IV–3. Néanmoins, ce phénomène d'oxydation ne peut avoir lieu, que tant que la PPO est active. Madrau *et al.* (2009) ont montré que lors d'un séchage d'abricots à 55 °C, la

PPO restait active sur une durée de 30 à 40 h. Nous pouvons donc considérer que, dans nos expériences, la PPO est active durant toute la durée du séchage. Toutes les conditions sont donc réunies pour oxyder dans un premier temps l'acide caféoylquinique, puis les catéchines monomères. Or, nous avons vu que la perte en acide caféoylquinique restait inférieure à celle en procyanidines et en (−)-épicatéchine, jusqu'à une teneur en eau de 0,34 $g.g^{-1}$ MS, et que les pertes en composés phénoliques augmentait considérablement ensuite (Figure III-34). Nous avons également vu qu'à partir de cette teneur en eau, la perte en acide ascorbique est réduite. Lors du séchage, les composés phénoliques sont probablement dégradés par des mécanismes d'oxydo-réduction couplées, mais tant que la teneur en eau reste supérieure à une valeur de 0,34 $g.g^{-1}$ MS, l'acide caféoylquinique est partiellement régénéré principalement par oxydation de l'acide ascorbique, ce qui explique sa moindre dégradation apparente. Par contre, si le séchage est poursuivi par delà 0,20 $g.g^{-1}$ MS, les teneurs en composés phénoliques continuent à décroître linéairement avec le temps de séchage alors que la teneur en eau ne diminue que très lentement ; la PPO étant active et l'oxygène disponible, l'oxydation enzymatique et les oxydations couplées se poursuivent en impliquant principalement les procyanidines et la (−)-épicatéchine.
Pour une meilleure conservation du contenu polyphénolique du produit il est donc préférable de stopper le procédé dès que le produit est stable.

Lors de l'enchaînement de la DII au séchage convectif, les principales conclusions obtenues lors des procédés unitaires sont confirmées. La perte d'acide ascorbique est rapide et quasi-totale (90%) pendant l'étape de DII (0,5 h). Lors du séchage des cubes de pommes imprégnées en sucre, la diminution des teneurs en composés phénoliques est toujours linéaire avec le temps et pour une même teneur en eau, les pertes en polyphénols totaux ont des niveaux similaires avec ou sans DII préalable. Nous avons toutefois constaté que lors d'un séchage post-DII, la perte en procyanidines était plus réduite alors que celle en (−)-épicatéchine était augmentée par rapport à un séchage seul.
En IV.1, nous avons vu que l'activité de la PPO risquait d'être réduite suite à une DII (Quiles *et al.*, 2005). En séchage, l'oxydation enzymatique est la cause principale de perte de l'acide caféoylquinique qui a lieu uniquement si la PPO est active. D'après nos résultats, les pertes en acide caféoylquinique observées durant un séchage de finition (post-DII) sont du même ordre de grandeur que celles constatées lors du séchage seul ; il est donc probable que l'activité de la PPO soit très proche lors du séchage de pommes imprégnées en saccharose ou non. Une

durée de DII de 0,5 h ne causerait donc que peu de dommages sur la PPO. Il semblerait également que l'activité de la PPO soit très peu modifiée au bout de 1,5 h de DII, mais cette condition n'ayant pas été répétée, nous ne pouvons pas tirer de conclusion définitive sans expériences complémentaires.

Pour la variété Marie Ménard, les pertes en acide caféoylquinique sont inférieures à celles en (−)-épicatéchine lors du séchage de pommes imprégnées. Comme discuté auparavant, il est fort probable que les quinones d'acide caféoylquinique formées suite à l'oxydation enzymatique via la PPO soient régénérées en composé natif. En IV.2, nous avons montré que la régénération faisait intervenir l'oxydation de l'acide ascorbique, or lors d'un séchage de pommes imprégnées il n'y a presque plus d'acide ascorbique. Il est donc envisageable que d'autres composés soient impliqués dans cette régénération, comme les procyanidines et la (−)-épicatéchine. Etant donné, la forte perte en (−)-épicatéchine constatée lors du séchage de pommes imprégnées, il est probable que ce composé participe largement à la régénération des quinones.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le but de cette étude était de mettre en évidence l'incidence des procédés de déshydratation sur les composés d'intérêt nutritionnel des fruits, en prenant comme modèle la pomme. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux antioxydants naturellement présents dans ce fruit, à savoir l'acide ascorbique et les polyphénols. Rappelons que ces derniers ont un fort potentiel antioxydant (Eberhardt *et al.*, 2000) qui classe la pomme comme étant la première source de l'apport en composés phénoliques (Brat *et al.*, 2006).

Pour atteindre cet objectif, deux procédés de déshydratation ont été étudiés : la déshydratation-imprégnation par immersion (DII) et le séchage convectif. La DII a été choisie car elle permet en plus d'éliminer l'eau du produit sans changement de phase, de formuler le produit en fonction du composé introduit dans la solution osmotique et d'apporter du sucre dans des quantités raisonnables pour adoucir et diminuer l'astringence éventuelle du produit, tandis que le séchage convectif, permet une élimination d'eau plus poussée, par évaporation. Pour la DII, deux températures ont été étudiées : 45 °C, température considérée « moyenne », et 60 °C, comme température « haute » à laquelle les dégradations risquent d'être plus importantes. L'originalité de l'approche adoptée ici est le suivi cinétique des antioxydants tout au long de ces procédés, par opposition aux quelques travaux ayant porté sur l'impact des procédés uniquement sur le contenu en antioxydants des produits finaux. Tous les composés phénoliques de la pomme, y compris les procyanidines, ont été dosés au cours des procédés. Cette étude a impliqué d'adapter les protocoles de dosage des composés phénoliques à des milieux enrichis en sucres. Il est à noter que si cette démarche est originale, elle a aussi été très lourde du point de vue analytique car nous dosions à la fois les teneurs en sucres, en acide ascorbique et les profils phénoliques sur tous les échantillons prélevés.
De manière à réduire la variabilité due à la matière première inhérente à toute étude sur les fruits, nous avons travaillé sur des lots de pommes homogènes, récoltés au même endroit pour une même variété, et suivis sur plusieurs années de récolte. Obtenus sur six variétés de pommes de table et à cidre, avec des répétitions sur des lots récoltés au cours d'années différentes, les résultats de cette étude sont relativement exhaustifs et permettent de bien identifier les effets spécifiques des procédés appliqués. Ils peuvent ainsi servir tant aux nutritionnistes qu'aux industriels en leur fournissant des données sur le devenir des différents antioxydants lors de la déshydratation.

En DII, la perte en acide ascorbique est très rapide et quasi-totale après 0,5 h de traitement à 45°C ou 60°C ; la perte en fructose et glucose et en composés phénoliques est plus lente et

proportionnelle à la perte en eau. Les variétés possédant des procyanidines fortement polymérisées subissent moins de pertes ; néanmoins, ces variétés sont très astringentes et il est important de maîtriser l'imprégnation en sucre afin de masquer cette astringence et de rendre ce produit organoleptiquement acceptable. Pour avoir une bonne maîtrise du procédé, un point important à contrôler est l'état de maturité des pommes, qui a pu introduire une source de variation non quantifiée dans nos expériences.

Le séchage convectif permet une diminution plus poussée de la teneur en eau et la stabilisation du produit obtenu. La teneur en composés antioxydants décroît linéairement avec la durée de séchage. Il est donc conseillé de ne pas prolonger le séchage par delà la teneur en eau assurant la stabilité du produit, tout sur-séchage entrainant une perte en composés phénoliques. De manière à limiter le temps de traitement et donc limiter les pertes en antioxydants, il serait intéressant de regarder l'impact d'un séchage à une vitesse ou à une température supérieure à celle étudiée ($2 m.s^{-1}$; 45 °C). Ce dernier paramètre pourrait sans doute permettre d'inactiver plus rapidement la PPO et d'avoir ainsi une meilleure rétention des composés phénoliques tels que l'acide caféoylquinique ou la (−)-épicatéchine.

Pour les deux procédés étudiés, les relations linéaires établies entre les teneurs en composés phénoliques et soit la perte en eau, soit le temps de traitement, doivent permettre de réduire le nombre de prélèvements nécessaires dans des études ultérieures sur la déshydratation de la pomme.

Une condition d'enchaînement de ces deux procédés de déshydratation a été proposée cherchant à allier une perte en eau et une rétention en polyphénols maximales et un gain en saccharose limité. Réalisée en prétraitement, la DII a permis d'homogénéiser la teneur en eau des pommes avant le séchage et jusqu'à $1 g.g^{-1}$ MS ini, le gain en sucre modifie peu la vitesse de séchage. En ce qui concerne la perte en polyphénols, la majorité des pertes est enregistrée durant l'étape de DII. Il serait donc intéressant de chercher à la raccourcir. Néanmoins, un prétraitement par DII a induit des pertes au séchage accrues en (−)-épicatéchine et réduites en procyanidines. Cet effet a été attribué à une éventuelle protection par le sucre imprégné sur les cubes mais nécessiterait un approfondissement de manière à comprendre cette probable interaction sucre / procyanidines.

Des trois procédés étudiés, le séchage convectif est le procédé qui permet de mieux stabiliser les pommes tout en préservant une bonne rétention des composés antioxydants. Néanmoins, même si le prétraitement par DII ne permet pas réduire le temps total de procédé et provoque des pertes supplémentaires allant de 10% pour les procyanidines à environ 25% pour les

composés phénoliques simples, il permet de formuler le produit par imprégnation ; dans cette étude, nous avons utilisé du saccharose dans le but de masquer l'astringence des procyanidines, mais d'autres solutés à vertus prébiotiques, par exemple, pourraient être envisagés. Des études sensorielles seraient toutefois nécessaires pour déterminer les quantités minimales de saccharose nécessaires pour que les produits à base de pommes à cidre, riches en polyphénols, soient appréciés par les consommateurs.

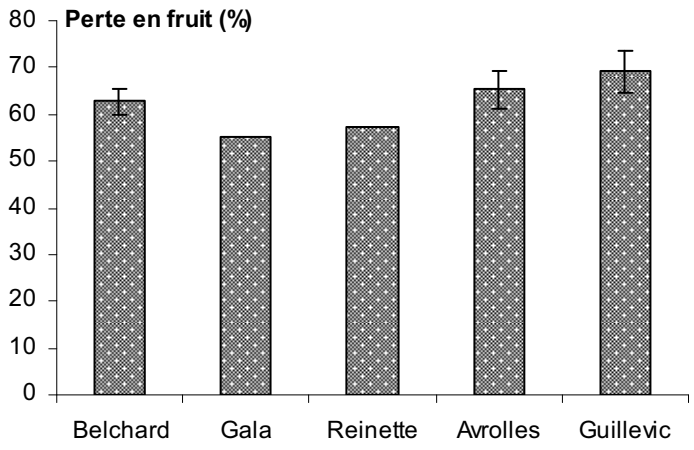
Lors du séchage convectif, les pertes en composés antioxydants sont majoritairement attribuables à l'oxydation enzymatique. Cette hypothèse est également envisageable en DII où vient s'ajouter en plus l'hypothèse d'un entrainement des composés par le flux d'eau sortant. D'après nos résultats, cette seconde hypothèse est importante, mais des expériences complémentaires, en dosant de la teneur en antioxydants dans la solution sucrée ou en réalisant la DII sous vide ou sous balayage d'azote, pourraient la conforter. Il serait également intéressant de mesurer la solubilité de l'oxygène dans une solution sucrée à température modérée.

Par ailleurs, il parait intéressant d'approfondir les connaissances scientifiques sur les mécanismes de dégradation des composés phénoliques aux températures des traitements appliqués, en présence ou en absence d'oxygène. Des études cinétiques en solution aqueuse, comme celles réalisés pour l'acide caféoylquinique, seraient intéressantes pour la (−)-épicatéchine ou les procyanidines ayant différents degrés de polymérisation, en complexifiant petit à petit les mélanges pour essayer de comprendre les interactions qui existent entre ces composés et, avec l'acide ascorbique et la PPO. L'impact du degré Brix de la solution pourrait aussi être étudié. Enfin, l'identification, par spectrométrie de masse, ainsi que le suivi des produits de dégradation de l'acide ascorbique et des composés phénoliques permettraient également une meilleure compréhension des schémas réactionnels.

Cette étude pourrait également être étendue à d'autres procédés et à d'autres fruits. Les fruits rouges sont notamment riches en vitamines antioxydantes et en polyphénols et largement répandus dans nos consommations quotidiennes. Il serait intéressant de voir si les résultats obtenus sur la pomme sont transposables à d'autres fruits et si les interactions avec les autres composants peuvent être négligées.

ANNEXES

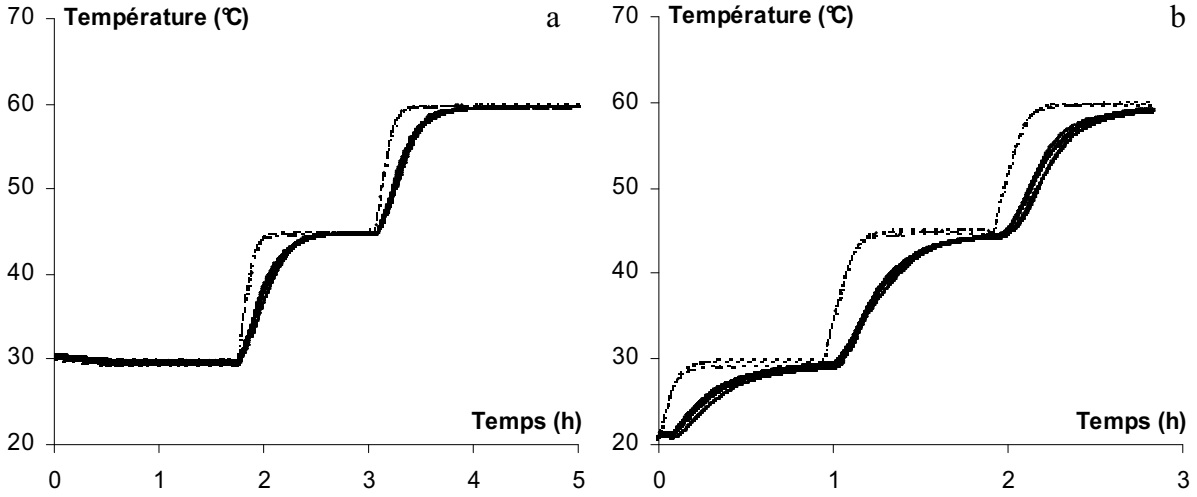
ANNEXE A. PERTES EN FRUIT INDUITES PAR LA DECOUPE



Pourcentage massique du fruit perdu lors de la préparation des cubes de pommes.

Moyennes ± écarts-types calculés lors de la préparation de cubes (1 cm^3) pommes avant des expériences de DII ; Belchard : 6 expériences, Gala : 2 expériences, Reinette : 2 expériences, Avrolles : 4 expériences, Guillevic : 2 expériences. Pommes récoltées en 2006.

ANNEXE B. SUIVI DE LA TEMPERATURE DU BAIN-MARIE



Vérification de la température de consigne fixée au bain-marie et de la température de la solution osmotique, par des thermocouples de type K.

Vérification de trois températures : 30, 45 et 60 °C. Trait pointillé : sondes placées dans le bain-marie, vérifiant la température de l'eau. Trait plein : sondes placées dans les pots contenant 440 g de solution à 60 °B de saccharose sans (a) et avec 20 g de cubes de pommes (Avrolles, récolte 2006) (b).

ANNEXE C. REPETABILITE DES ANALYSES

C.1. Répétabilité de la mesure de la teneur en eau

Répétabilité de la mesure de la teneur en eau.

N° mesure	X 24h ($g.g^{-1}$ MS)	X 48h ($g.g^{-1}$ MS)
1	5,08	5,16
2	5,33	5,33
3	5,33	5,33
4	5,31	5,35
5	5,21	5,25
6	5,25	5,29
7	5,50	5,54
8	6,01	6,01
9	5,84	5,84
10	5,68	5,72
11	5,77	5,82
12	5,68	5,77
13	5,59	5,68
14	5,65	5,74
Moyenne	**5,52**	**5,56**
Ecart-type	**0,27**	**0,27**

14 mesures réalisées sur un mélange de cubes (1 cm^3) issus de dix pommes de la variété Guillevic, récoltée en 2006.

C.2 Répétabilité de l'analyse des sucres et des acides organiques

Répétabilité de l'analyse des sucres et des acides.

Concentration ($g.kg^{-1}$ MF)	Fructose	Glucose	Saccharose	Acide ascorbique ($.10^{-3}$)
1	78	30	31	24
2	75	29	29	27
3	74	28	28	31
4	73	28	33	28
Moyenne	**75**	**29**	**30**	**28**
Ecart-type	**2**	**1**	**2**	**3**

4 expériences de l'extraction et dosage CLHP réalisées sur un mélange de cubes (1 cm^3) issus de dix pommes de la variété Gala, récoltée en 2006.

ANNEXE D. DOSAGE DES POLYPHENOLS

D.1. Extraction des procyanidines par la réaction de thiolyse

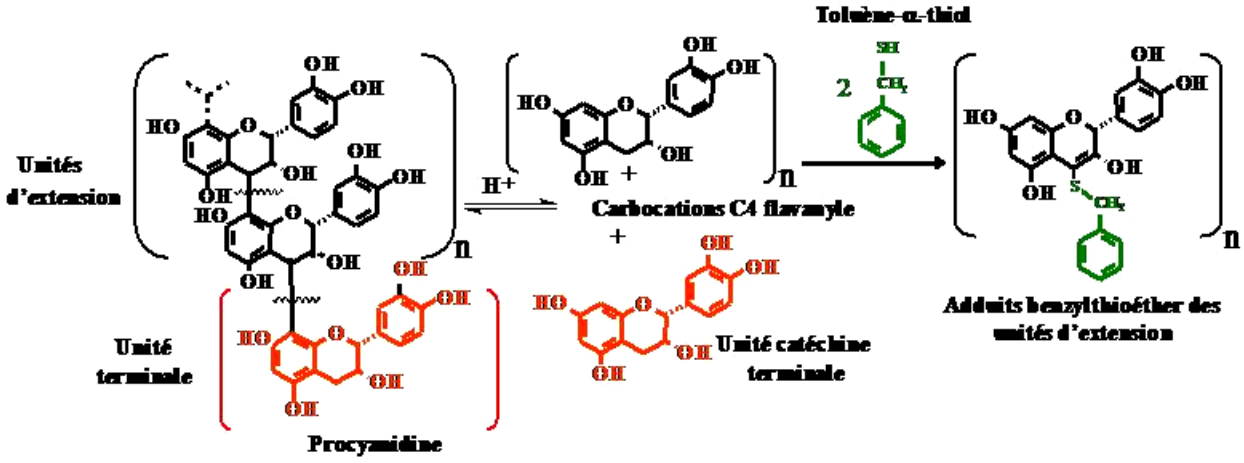
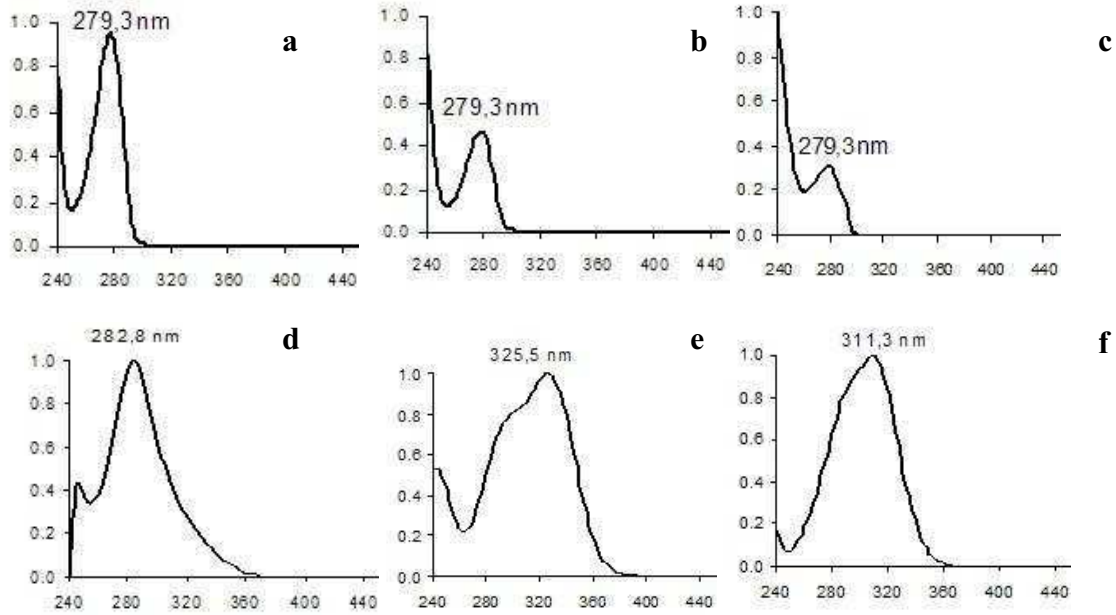


Schéma réactionnel de la réaction de thiolyse.

D.2. Caractérisation des composés phénoliques standards



Spectres chromatographiques UV-visibles des composés phénoliques standards.

Analyse par CLHP-UV-BD.

a : (+)-catéchine, (-)-épicatéchine ; b : procyanidine B2 ; c : (-)-epicatéchine-4R- benzylthioether ; d : phloridzine ; e : acide 5'-caféoylquinique ; f : acide 4'-*p*-coumaroylquinique.

D.3. Répétabilité de l'analyse du profil polyphénolique

Répétabilité de la mesure du profil polyphénolique

Concentration (mg.g^{-1} MS)	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**Moyenne**	**Ecart-type**
Procyanidine B1[2]	0,22	0,20	0,17	0,16	0,20	0,19	0,02
Procyanidine B2[2]	3,82	3,45	3,34	3,39	3,73	3,55	0,22
Procyanidine B5[2]	0,21	0,18	0,17	0,13	0,19	0,18	0,03
Procyanidines[1]	**23,36**	**24,71**	**21,84**	**22,33**	**25,70**	**23,59**	**1,61**
Degré de polymérisation moyen	**3,0**	**3,2**	**3,3**	**3,3**	**3,3**	**3,2**	**0,1**
Acide 5'-caféoylquinique[1]	8,71	7,91	7,28	7,86	8,17	7,99	0,52
Acide 4'-para-coumaroylquinique[1]	0,32	0,29	0,26	0,29	0,30	0,29	0,02
Acides hydroxycinnamiques[1]	**9,06**	**8,20**	**7,55**	**8,18**	**8,50**	**8,30**	**0,55**
(+)-catéchine[2]	0,20	0,17	0,16	0,18	0,19	0,18	0,02
(-)-épicatéchine[2]	3,25	3,20	3,18	3,23	3,26	3,22	0,03
Catéchines monomères[2]	**3,45**	**3,37**	**3,34**	**3,41**	**3,45**	**3,40**	**0,06**
Phloridzine[1]	0,23	0,14	0,20	0,13	0,15	0,17	0,04
Xyloglucoside de phlorétine[1]	0,21	0,17	0,21	0,16	0,18	0,19	0,02
Dihydrochalcones[1]	**0,44**	**0,33**	**0,41**	**0,40**	**0,43**	**0,40**	**0,04**

Moyenne ± écart-type sur 5 expériences du protocole mis au point sur la variété Marie Ménard, récolte 2007.

[1] : Composé analysé par CLHP / BD après thiolyse.

[2] : Composé analysé par CLHP / BD après extraction méthanolique.

ANNEXE E. EXTRACTION ET DOSAGE DE LA PPO

E.1. Protocole d'extraction de la PPO de pomme

L'ensemble des opérations est effectué entre 0 et 4 °C, et sur des pommes de la variété Marie Ménard.

50 g de pulpe de pommes fraîches sont homogénéisés dans 100 mL d'une solution tampon d'extraction réalisée à partir de tampon phosphate pH 7,2 (0,1 M), additionné de Triton X100 (0,5%), d'acide ascorbique (25 mM) et de 12 g de polyvinylpolypyrrolidone (PVPP) humide (à raison de 1 g sec.5 mL^{-1} d'eau).

L'échantillon est homogénéisé par broyage à l'Ultra-Turrax : 3 x 30 s avec 2 x 30 s de repos entre chaque broyage. Après 20 min de contact à 4 °C, l'échantillon est centrifugé (37 800 g) pendant 30 min à 4 °C, puis filtré sur nylon (20 µm). Le filtrat récupéré constitue l'extrait brut enzymatique sur lequel sont effectuées les mesures d'activité diphénolase par polarographie.

E.2. Dosage de l'activité PPO

Le substrat phénolique utilisé pour mesurer l'activité PPO de pomme est le 4-méthylcatéchol (4-MC, Sigma-Aldrich) 20 mM en solution dans du tampon citrate-phosphate (Mac Ilvaine), 0,1 M en phosphate à pH 4,5. La solution est préparée extemporanément avant chaque série de dosages et répartie en fractions aliquotes conservées à 4 °C jusqu'au moment d'utilisation.

Le dosage s'effectue à 30 °C, par la mesure de la consommation d'oxygène dans le milieu réactionnel, à l'aide d'un oxymètre Heito-Sordalab équipé du logiciel Datastudio Sordalab et d'une sonde à oxygène de type burstein (Heito) placée dans une cellule thermostatée de 1,5 mL.

La solution de substrat est saturée en air à 30 °C par barbotage continu d'air, soit une concentration de départ de 220 µM d'oxygène.

Après addition au milieu réactionnel (contenant 1,4 mL de substrat phénolique) de 20 à 100 µL d'extrait enzymatique (selon la teneur en PPO), la pente initiale de la courbe donnant la variation de la concentration en oxygène en fonction du temps permet de calculer la vitesse de consommation d'oxygène pour le volume réactionnel total.

L'activité PPO est exprimée en nmoles d'oxygène consommées par seconde (nkatals). Elle est ensuite ramenée au mL d'extrait brut enzymatique. La limite de la linéarité entre la quantité d'enzyme introduite et la réponse de l'électrode à oxygène est atteinte pour une activité de 25 nkatals. Il a été vérifié que les consommations d'oxygène dues à l'autoxydation du 4-MC en absence d'extrait enzymatique ou à cet extrait en l'absence de 4-MC restent négligeables et ne faussent pas les mesures d'activité.

ANNEXE F. DOSAGE DES SUCRES PAR CLHP / IR

Méthode de dosage CLHP / IR des sucres utilisée au laboratoire analytique de l'UMR Génial.

Matériels nécessaires

- **Colonne Aminex HPX 87C Carbohydrate** 300mm x 7,8mm (Biorad) + précolonne correspondante.
- **Détecteur Réfractomètre RID (Shimazu)**
- Passeur d'échantillons Kontron.
- Four pour la colonne et régulateur de température IGLOO.
- Pompe à gradient Gilson 321 ou pompe isocratique Gilson 307.
- Pompe à vide.
- Système de filtration.

Réactifs

- Phase mobile : eau ultra pure (dégazée et filtrée à 0,45 µm)
- Saccharose de qualité analytique (séché dessiccateur)
- Glucose de qualité analytique (séché dessiccateur)
- Fructose de qualité analytique (séché dessiccateur)

Conditions opératoires

- Température du four : 85 °C
- Injection : 20 µL
- Débit : 0,6 $mL.min^{-1}$
- Pression maximale autorisée pour cette colonne : 75 bars
- Phase mobile (eau ultra pure.)

ANNEXE G. DOSAGE DES ACIDES ORGANIQUES PAR CLHP / UV

Méthode de dosage CLHP / UV des acides organiques utilisée au laboratoire analytique de l'UMR Génial.

Matériels nécessaires

- **Colonne Aminex HPX 87H** 300mm x 7,8mm (Biorad).
- **Détecteur Waters 996 Photodiode Array Detector**: détecteur ultraviolet à barrette de diodes tridimensionnel de balayage réglé pour mesurer entre 190et 290nm.
- Passeur d'échantillons Kontron.
- Four pour la colonne et régulateur de température IGLOO.
- Pompe à gradient Gilson 321 ou pompe isocratique Gilson 307.
- Pompe à vide.
- Système de filtration.

Réactifs

- Phase mobile : solution d'acide sulfurique de concentration 8.10^{-3} mol.L^{-1} (dégazée et filtrée à 0,45 µm)
- Acide formique pur.
- Acide acétique pur.
- Acide propanoïque pur.
- Acide butyrique pur.
- Acide valérique pur.
- Acide hexanoïque pur.

Conditions opératoires

- Température du four : 45 °C
- Injection : 20 µL
- Débit : 0,5 mL.min^{-1}
- Pression maximale autorisée pour cette colonne : 103 bars
- Phase mobile (acide sulfurique : 8.10^{-3} mol.L^{-1})

ANNEXE H. COMPOSITION NUTRITIONNELLE DES POMMES, A L'ETAT FRAIS, RAPPORTEE A LA MATIERE FRAICHE ET INCIDENCE DE LA VARIETE ET DE L'ANNEE

Concentration moyenne (en mg ou g.kg^{-1} MF), à l'état frais, dans la chair des pommes pour les trois années de récolte étudiées

		2006	2007	2008
Avrolles (2006 : n = 4 ; 2007 : n = 7, polyphénols : n = 3)	Eau[a]	868 ± 8	882 ± 6	n. d.
	Fructose[a]	58 ± 3	n. d.	n. d.
	Glucose[a]	30 ± 2	n. d.	n. d.
	Saccharose[a]	24 ± 6	n. d.	n. d.
	Acide ascorbique[b]	11 ± 2	9 ± 2	n. d.
	Polyphénols[b]	n. d.	2262 ± 435	n. d.
Belchard (2006 : n = 6 ; 2007 : n = 4)	Eau[a]	874 ± 10	862 ± 16	n. d.
	Fructose[a]	57 ± 8	n. d.	n. d.
	Glucose[a]	20 ± 3	n. d.	n. d.
	Saccharose[a]	40 ± 6	n. d.	n. d.
	Acide ascorbique[b]	3 ± 1	3 ± 1	n. d.
	Polyphénols[b]	n. d.	n. d.	n. d.
Gala (2006 : n = 4 ; 2007 : n= 6, sucres : n = 4)	Eau[a]	882 ± 3	885 ± 4	n. d.
	Fructose[a]	66 ± 4	68 ± 8	n. d.
	Glucose[a]	17 ± 1	14 ± 2	n. d.
	Saccharose[a]	18 ± 3	25 ± 5	n. d.
	Acide ascorbique[b]	5 ± 2	5 ± 2	n. d.
	Polyphénols[b]	n. d.	559 ± 130	n. d.
Guillevic (2006 : n = 2, 2007 : n= 6, sucres : n = 4)	Eau[a]	864	868 ± 16	n. d.
	Fructose[a]	51	48 ± 3	n. d.
	Glucose[a]	14	18 ± 1	n. d.
	Saccharose[a]	31	17 ± 3	n. d.
	Acide ascorbique[b]	26	18 ± 3	n. d.
	Polyphénols[b]	n. d.	1501 ± 155	n. d.
Marie Ménard (2007 : n = 7, sucres : n = 5 ; 2008 : n = 6, sucres : n = 3)	Eau[a]	n. d.	880 ± 8	825 ± 7
	Fructose[a]	n. d.	50 ± 9	91 ± 5
	Glucose[a]	n. d.	20 ± 4	26 ± 1
	Saccharose[a]	n. d.	20 ± 6	22 ± 5
	Acide ascorbique[b]	n. d.	23 ± 7	36 ± 3
	Polyphénols[b]	n. d.	3671 ± 797	8373 ± 580
Reinette (2006 : n = 2 ; 2007 : n = 6, polyphénols : n = 2)	Eau[a]	862	879 ± 4	n. d.
	Fructose[a]	64	n. d.	n. d.
	Glucose[a]	20	n. d.	n. d.
	Saccharose[a]	18	n. d.	n. d.
	Acide ascorbique[b]	14 ± 1	18 ± 3	n. d.
	Polyphénols[b]	n. d.	1259	n. d.

n : nombre de répétitions pour le calcul de la moyenne ; [a] : exprimé en g.kg^{-1} MF, [b] : exprimé en mg.kg^{-1} MF, n. d. : non déterminé

Composition complète à l'état frais (en mg ou g.kg^{-1} MF) dans la chair pommes pour deux années de récolte étudiées

	Sac[a]	Glu[a]	Fru[a]	So[a]	AA[b]	PP[b]	Ant[b]	Ac[a]	Pro[a]	Fib[a]	MS[a]
Avrolles 07	38	15	49	8	249	4619	176	14	3	32	175
Belchard 07	58	19	54	3	114	2675	n.d.	5	4	26	179
Gala 07	36	13	58	2	72	1638	133	3	3	21	152
Guillevic 07	51	11	43	5	137	2847	n.d.	7	4	35	164
Marie Ménard 07	26	24	53	3	45	6612	70	2	5	37	167
Marie Ménard 08	21	35	97	10	-	7523	n.d.	2	4	39	214
Reinette 07	35	16	65	7	132	2152	n.d.	7	4	24	159

Dosage réalisé par R. Klewicki, Technical University de Lodz, Pologne. Moyenne de deux répétitions. Sac : saccharose ; Glu : glucose ; Fru : fructose ; So : sorbitol ; AA : acide ascorbique ; PP : polyphenols totaux ; Ant : anthocyanines ; Ac : acidité (en acide malique) ; Pro : protéines ; Fib : fibres totales ; MS : matière sèche.

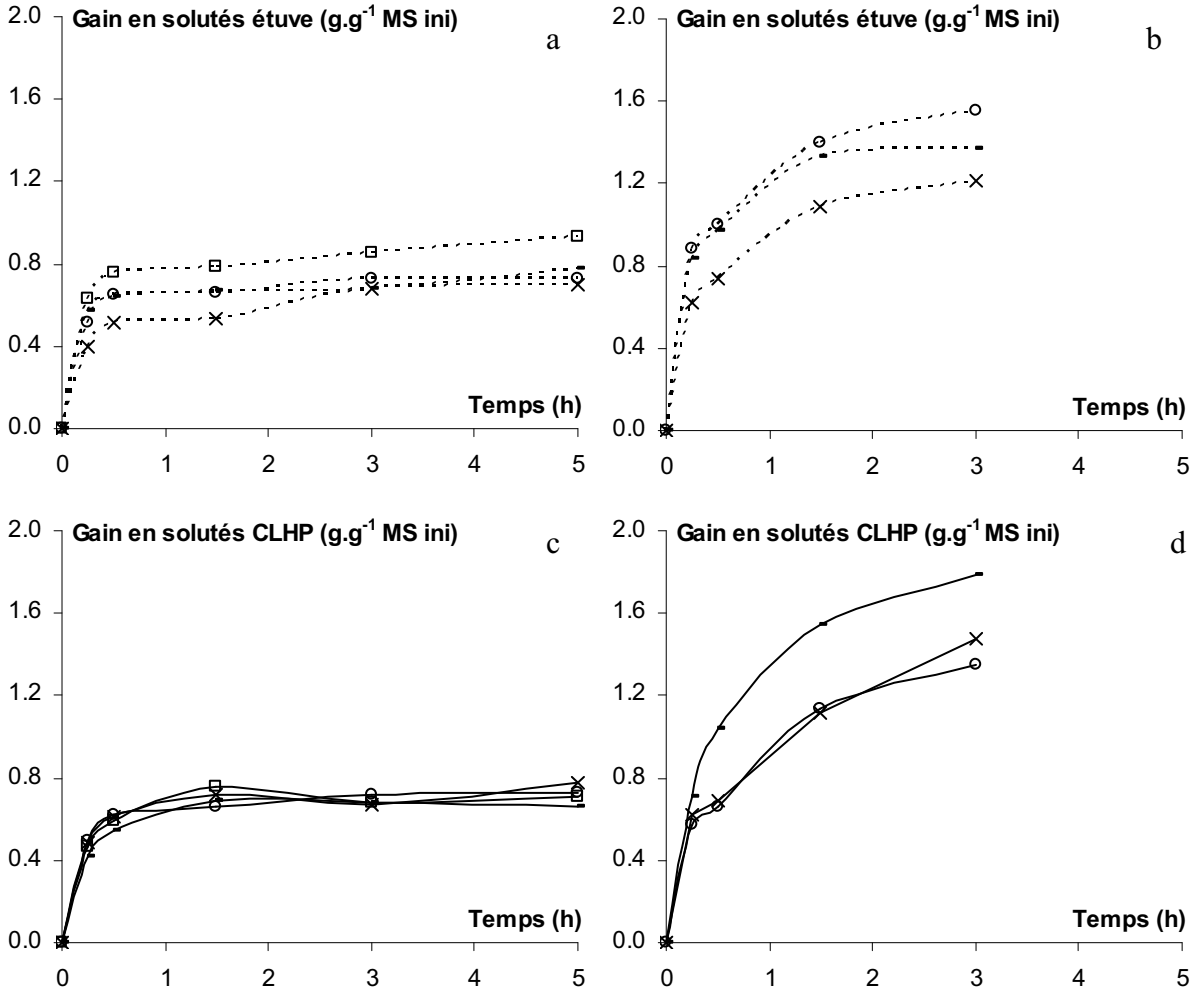
[a] : en g.kg^{-1} MF ; [b] : en mg.kg^{-1} MF.

Concentrations (mg.kg^{-1} MF) de composés phénoliques dans la chair des différentes variétés de pommes étudiées

	Avrolles (n = 3)	**Gala** (n = 6)	**Guillevic** (n = 6)	**Marie Ménard 07** (n = 7)	**Marie Ménard 08** (n = 6)	**Reinette** (n = 2)
Procyanidine B1	0 ± 0	7 ± 3	4 ± 1	28 ± 7	55 ± 10	34
Procyanidine B2	12 ± 3	34 ± 8	16 ± 4	477 ± 120	840 ± 100	156
Procyanidine B5	9 ± 3	1 ± 1	3 ± 1	34 ± 6	60 ± 9	13
Procyanidines	**1954 ± 340**	**344 ± 102**	**1264 ± 175**	**2240 ± 797**	**5934 ± 398**	**733**
Acide 5'-caféoylquinique	133 ± 45	98 ± 28	111 ± 14	881 ± 106	1753 ± 309	236
Acide 4'-para-coumaroylquinique	91 ± 28	18 ± 5	57 ± 30	32 ± 8	49 ± 7	35
Acides hydroxycinnamiques	**243 ± 67**	**125 ± 31**	**207 ± 30**	**971 ± 122**	**1808 ± 314**	**316**
(+)-catéchine	-	9 ± 2	-	25 ± 6	54 ± 6	30
(-)-épicatéchine	-	39 ± 5	-	391 ± 53	496 ± 98	128
Catéchines monomères	**-**	**48 ± 5**	**-**	**416 ± 53**	**550 ± 103**	**159**
Phloridzine	21 ± 11	4 ± 1	4 ± 2	19 ± 6	23 ± 4	21
Xyloglucoside de phlorétine	46 ± 16	7 ± 1	10 ± 2	24 ± 7	56 ± 12	31
Dihydrochalcones	**67 ± 27**	**11 ± 2**	**14 ± 4**	**45 ± 13**	**80 ± 14**	**51**

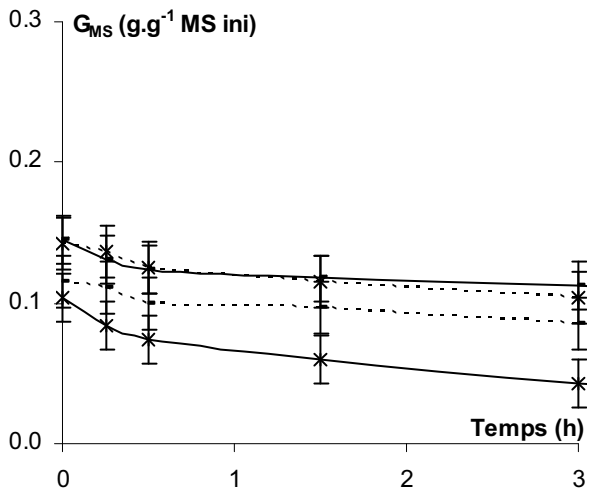
n : nombre de répétitions pour le calcul de la moyenne.

ANNEXE I : TRANSFERTS DE MATIERE LORS D'UNE DII



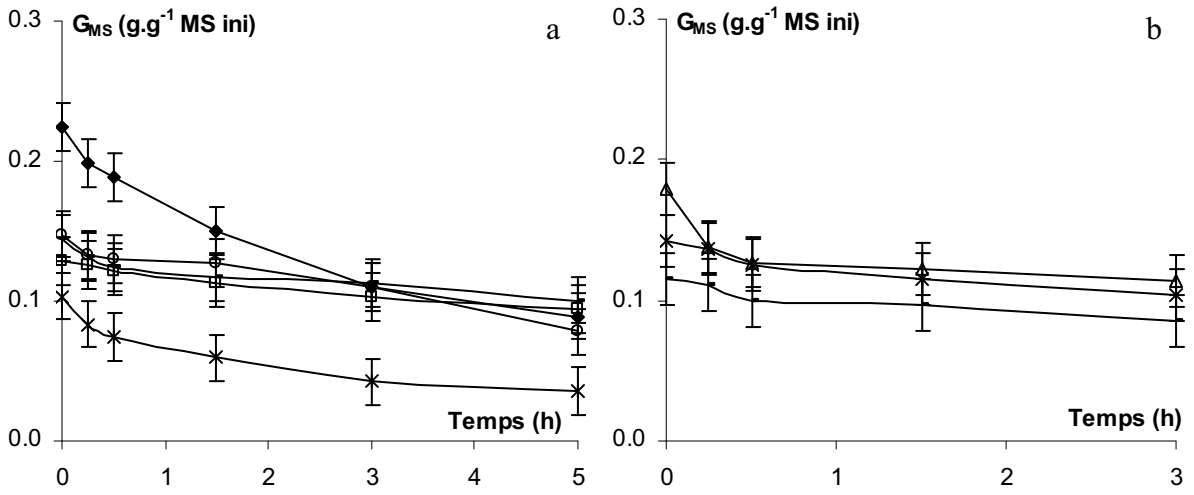
Cinétiques de gain en solutés après mesure à l'étuve (a ; c) ou après détermination des composés par CLHP (b ; d) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne ± écart-type sur 4 répétitions sur la variété Avrolles, récolte 2006 (a ; b) et sur 3 expériences sur la variété Marie Ménard, récolte 2007 (c ; d).



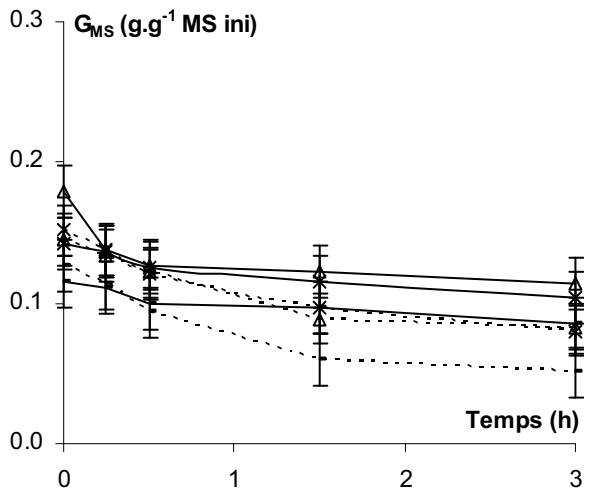
Incidence du lot sur les cinétiques de teneur mesurée en glucose (G_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne de 2 expériences, sur **Gala (-)** et sur **Guillevic (∗),** lors des récoltes **2006 : trait plein** et **2007 : trait pointillé.**



Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur mesurée en glucose (G_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Pommes récoltées en 2006 : a et en 2007 : b. Moyenne sur 2 expériences pour **Belchard (□** ; a), **Gala (-)**, **Guillevic (∗)** et **Reinette (○** ; a), sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ** ; b) et sur 4 expériences pour **Avrolles (♦** ; a).

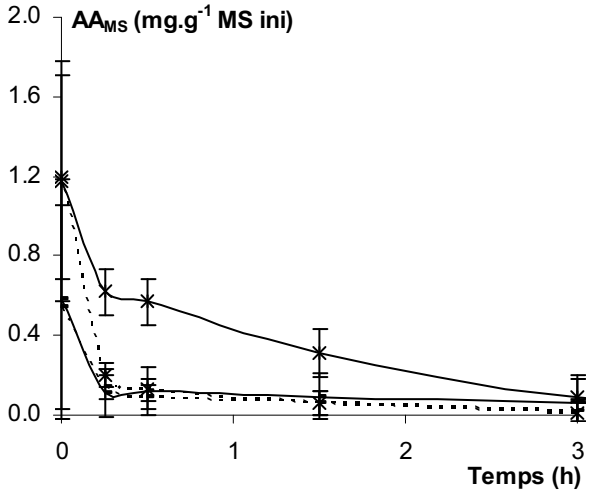


Incidence de la température sur les cinétiques de teneur mesurée en fructose (G_{MS} ; a) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), à **45 °C : trait plein et à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-), Guillevic (∗)** et **Marie Ménard (Δ)** à 60 °C, et sur 3 expériences pour Marie Ménard (Δ) à 45 °C, récolte 2007.

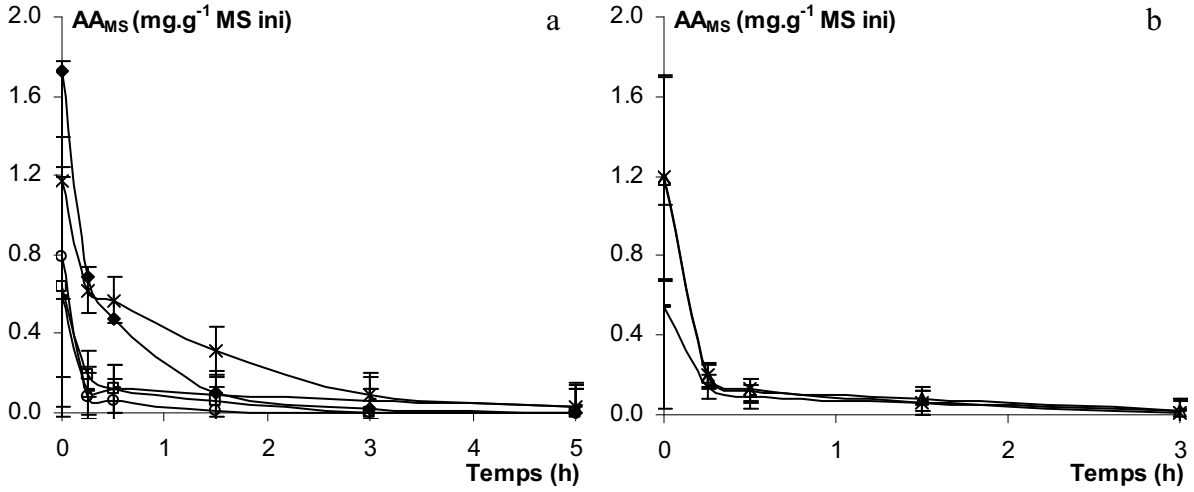
.

ANNEXE J : CINETIQUES D'EVOLUTION DE L'ACIDE ASCORBIQUE LORS D'UNE DII



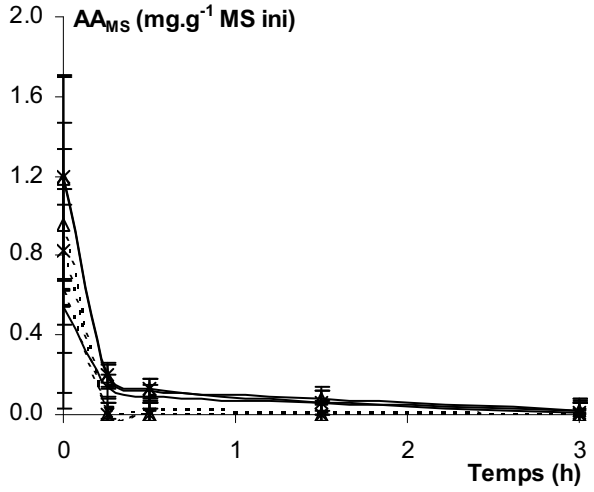
Incidence du lot sur les cinétiques de teneur mesurée acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Moyenne de 2 expériences, sur **Gala (-)** et sur **Guillevic (✱),** lors des récoltes **2006 : trait plein** et **2007 : trait pointillé.**



Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur mesurée en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). Pommes récoltées en **2006 : a** et en **2007 : b**. Moyenne, sur 2 expériences pour **Belchard (□ ; a), Gala (-), Guillevic (✱), Reinette (○ ; a)**, sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ ; b)** et sur 4 répétitions pour **Avrolles (♦ ; a)**.



Incidence de la température sur les cinétiques de teneur mesurée en acide ascorbique (AA_{MS}, a) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), **à 45 °C : trait plein** et **à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-)**, **Guillevic (∗)**, et sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ)** à 45 °C, récolte 2007.

ANNEXE K : REPETABILITE DE L'EVOLUTION DES UNITES CONSTITUTIVES ET DU DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN DES PROCYANIDES LORS D'UNE DII

Etude de la répétabilité de la détermination des unités terminales (+)-catéchine des procyanidines, lors d'une DII, dont la moyenne et l'écart-type sont présentés sur le Tableau III-17.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	2,7	1,6	1,6	1,6	
0,25	1,5	1,4	2,1	1,8	
0,5	1,9	1,8	2,1	2,1	0,3
1,5	2,5	2,0	2,4	2,4	
3	2,6	2,4	2,3	2,4	

Etude de la répétabilité de la détermination des unités terminales (–)-épicatéchine des procyanidines, lors d'une DII, dont la moyenne et l'écart-type sont présentés sur le Tableau III-17.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	16,5	15,2	25,3	19,5	
0,25	17,9	17,0	21,8	18,2	
0,5	15,7	15,4	16,4	16,9	2,8
1,5	19,0	14,9	15,2	15,9	
3	17,7	16,4	15,9	16,8	

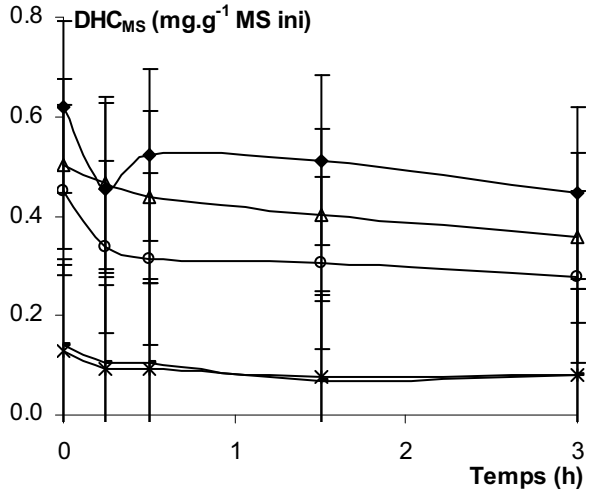
Etude de la répétabilité de la détermination des unités d'extension (–)-épicatéchine des procyanidines, lors d'une DII, dont la moyenne et l'écart-type sont présentés sur le Tableau III-17.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	80,8	83,1	73,0	78,9	
0,25	80,6	81,6	76,1	80,0	
0,5	82,4	82,8	81,4	80,9	3,0
1,5	78,5	83,0	82,4	81,7	
3	79,9	81,2	77,9	81,4	

Etude de la répétabilité de la détermination des du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'une DII, dont la moyenne et l'écart-type sont présentés sur le Tableau III-17.

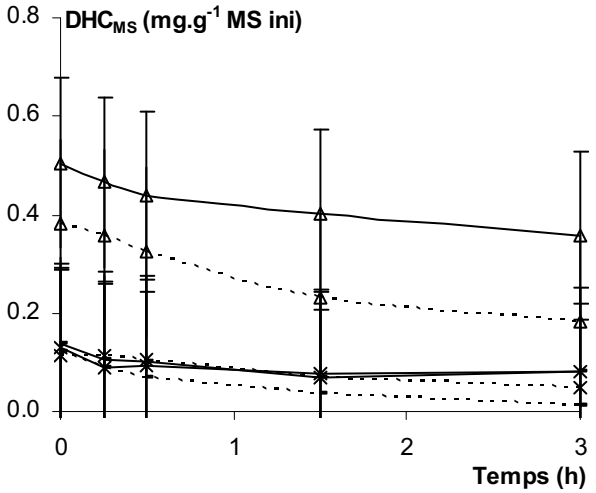
Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	5,2	5,9	3,7	5,0	
0,25	5,1	5,4	4,2	5,0	
0,5	5,7	5,8	5,4	5,5	1,1
1,5	4,6	5,9	5,7	5,5	
3	4,9	5,3	5,5	5,5	

ANNEXE L : INCIDENCE DE LA VARIETE ET DE LA TEMPERATURE SUR LES CINETIQUES D'EVOLUTION DES DIHYDROCHALCONES LORS D'UNE DII



Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur mesurée en dihydrochalcones (DHC_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII.

DII réalisée à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20). 1 expérience pour **Avrolles (♦)** et **Reinette (O)**, moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-)** et **Guillevic (∗)**, et sur 3 expériences pour **Marie Ménard (Δ)**, récolte 2007.



Incidence de la température sur les cinétiques de teneur mesurée en dihydrochalcones (DHC_{MS}, a) en fonction du temps et de perte correspondante (P_{DHC} ; b) en fonction de la perte en eau, lors d'une DII.

DII réalisée sur des cubes de pommes de 1 cm^3 dans une solution de saccharose à 60 °B (rapport pommes / solution : 1/20), à **45 °C : trait plein et à 60 °C : trait pointillé**. Moyenne sur 2 expériences pour **Gala (-), Guillevic (∗)** et **Marie Ménard (Δ)** à 60 °C, et sur 3 expériences pour Marie Ménard (Δ) à 45 °C, récolte 2007.

ANNEXE M : REPETABILITE DE L'EVOLUTION DES UNITES CONSTITUTIVES ET DU DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN DES PROCYANIDES LORS D'UN SECHAGE CONVECTIF

Répétition de la détermination des unités terminales (+)-catéchine des procyanidines, lors d'un séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III-28.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	2,0	2,0	2,1	2,0	
0,5	1,9	1,8	2,4	2,0	
1	2,0	1,8	2,1	1,9	
2	1,8	1,6	2,3	1,9	0,3
3	2,0	1,4	2,2	1,9	
4	1,9	1,7	2,2	2,0	
5	1,9	1,6	1,9	1,8	

Répétition de la détermination des unités terminales (–)-épicatéchine des procyanidines, lors d'un séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III-28.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	20,2	21,3	19,4	20,3	
0,5	19,0	20,2	19,1	19,4	
1	20,4	19,3	18,0	19,2	
2	18,6	18,4	20,2	19,0	1,1
3	19,4	18,3	19,2	19,0	
4	18,9	20,0	20,0	19,6	
5	18,7	19,0	17,0	18,2	

Répétition de la détermination des unités d'extension (–)-épicatéchine des procyanidines, lors d'un séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III-28.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	77,8	76,7	78,4	77,6	
0,5	79,1	78,0	78,5	78,5	
1	77,6	78,9	80,0	78,8	
2	79,6	80,1	77,5	79,1	1,2
3	78,6	80,3	78,6	79,2	
4	79,1	78,3	77,9	78,4	
5	79,4	79,4	81,1	79,9	

Répétition de la détermination du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'un séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III-28.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	4,5	4,3	4,6	4,5	
0,5	4,8	4,5	4,6	4,7	
1	4,5	4,7	5,0	4,7	
2	4,9	5,0	4,4	4,8	0,3
3	4,7	5,1	4,7	4,8	
4	4,8	4,6	4,5	4,6	
5	4,8	4,8	5,3	5,0	

ANNEXE N : REPETABILITE DE L'EVOLUTION DES UNITES CONSTITUTIVES ET DU DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN DES PROCYANIDES LORS D'UN ENCHAINEMENT DII / SECHAGE CONVECTIF

Répétition de la détermination des unités terminales (+)-catéchine des procyanidines, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III–39.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	2,6	2,3	1,6	2,2	
0,5	2,3	1,6	1,8	1,9	
1	1,9	1,9	2,0	1,9	
1,5	1,8	1,9	1,7	1,8	0,4
2	2,2	1,7	2,0	2,0	
3	2,5	1,8	2,2	2,2	
4	1,9	1,9	2,3	2,0	
5	1,9	2,2	2,0	2,0	

Valeurs alignées à droite : après la DII. Valeurs alignées à gauche : lors du séchage convectif.

Répétition de la détermination des unités terminales (–)-épicatéchine des procyanidines, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III–39.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	18,9	19,9	20,4	19,8	
0,5	17,6	19,7	18,3	18,5	
1	16,4	20,3	18,1	18,2	
1,5	15,3	19,9	16,2	17,1	1,6
2	17,6	18,3	17,6	17,8	
3	19,9	17,9	18,0	18,6	
4	16,6	18,3	17,5	17,5	
5	16,3	19,6	18,7	18,2	

Valeurs alignées à droite : après la DII. Valeurs alignées à gauche : lors du séchage convectif.

Répétition de la détermination des unités d'extension (–)-épicatéchine des procyanidines, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III–39.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	78,5	77,8	77,9	78,1	
0,5	80,1	78,7	79,9	79,6	
1	81,7	77,9	80,0	79,8	
1,5	82,9	78,2	82,1	81,1	1,7
2	80,2	80,0	80,4	80,2	
3	77,6	80,3	79,8	79,2	
4	81,5	79,8	80,2	80,5	
5	81,8	78,2	79,3	79,8	

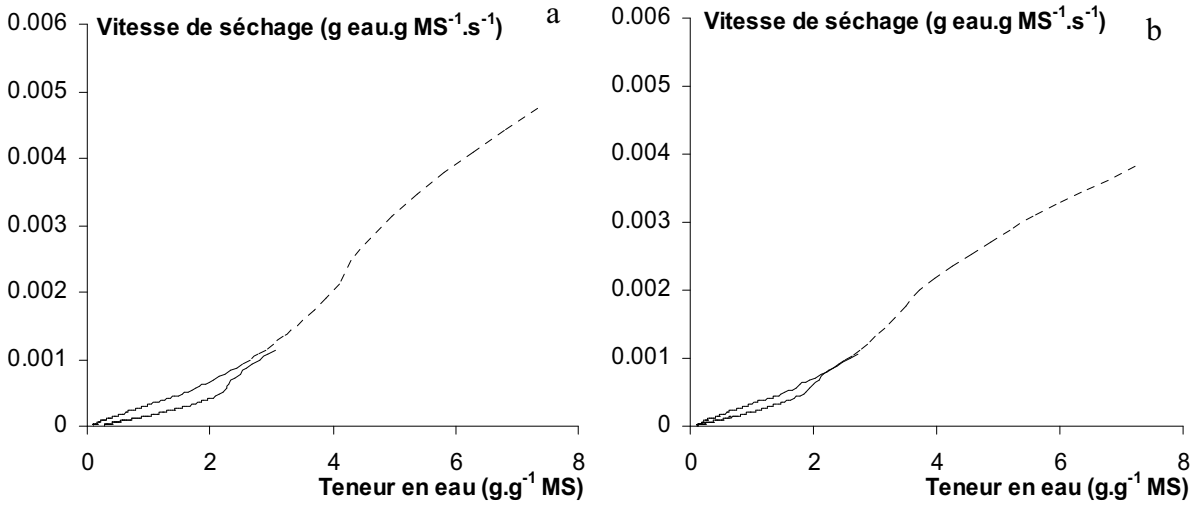
Valeurs alignées à droite : après la DII. Valeurs alignées à gauche : lors du séchage convectif.

Répétition de la détermination du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif, dont la moyenne et l'écart-type est présenté sur le Tableau III–39.

Temps (h)	Repet 1	Repet 2	Repet 3	Moyenne	Ecart-type
0	4,6	4,5	4,5	4,6	
0,5	5,0	4,7	5,0	4,9	
1	5,5	4,5	5,0	5,0	
1,5	5,9	4,6	5,6	5,3	0,4
2	5,0	5,0	5,1	5,0	
3	4,5	5,1	4,9	4,8	
4	5,4	4,9	5,1	5,1	
5	5,5	4,6	4,8	4,9	

Valeurs alignées à droite : après la DII. Valeurs alignées à gauche : lors du séchage convectif.

ANNEXE O : COMPARAISON DES CINETIQUES DE SECHAGE ET DE PERTES EN COMPOSES ANTIOXYDANTS LORS DU SECHAGE CONVECTIF, AVEC OU SANS PRETRAITEMENT PAR DII.

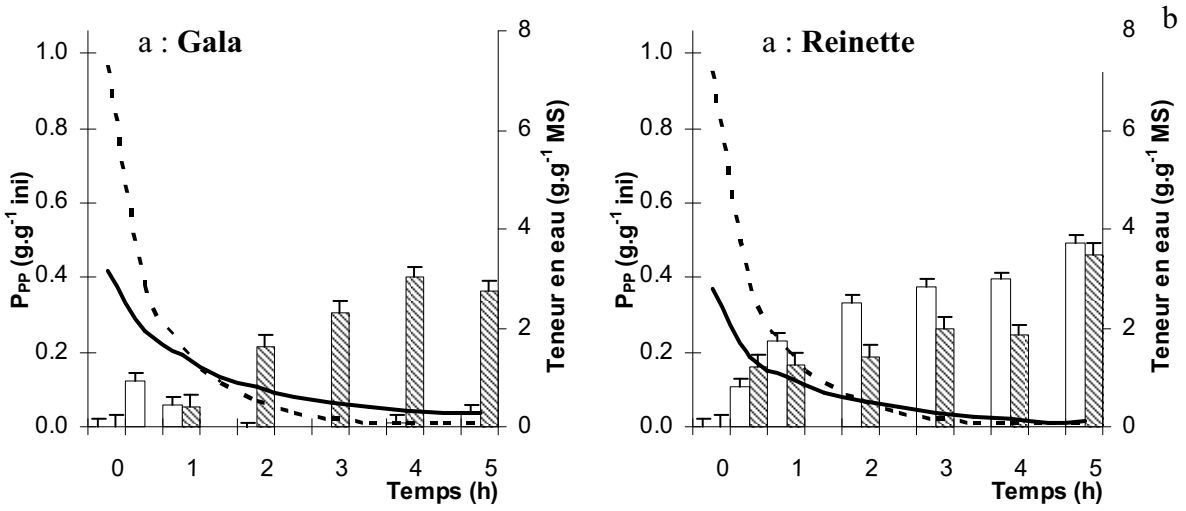


Cinétiques de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau lors d'un séchage avec ou sans imprégnation préalable en saccharose, pour Gala (a) et Reinette (b).

Trait pointillé : séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein : 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus sur 1 expérience pour **Gala(a)** et **Reinette (b)** récoltées en 2007.

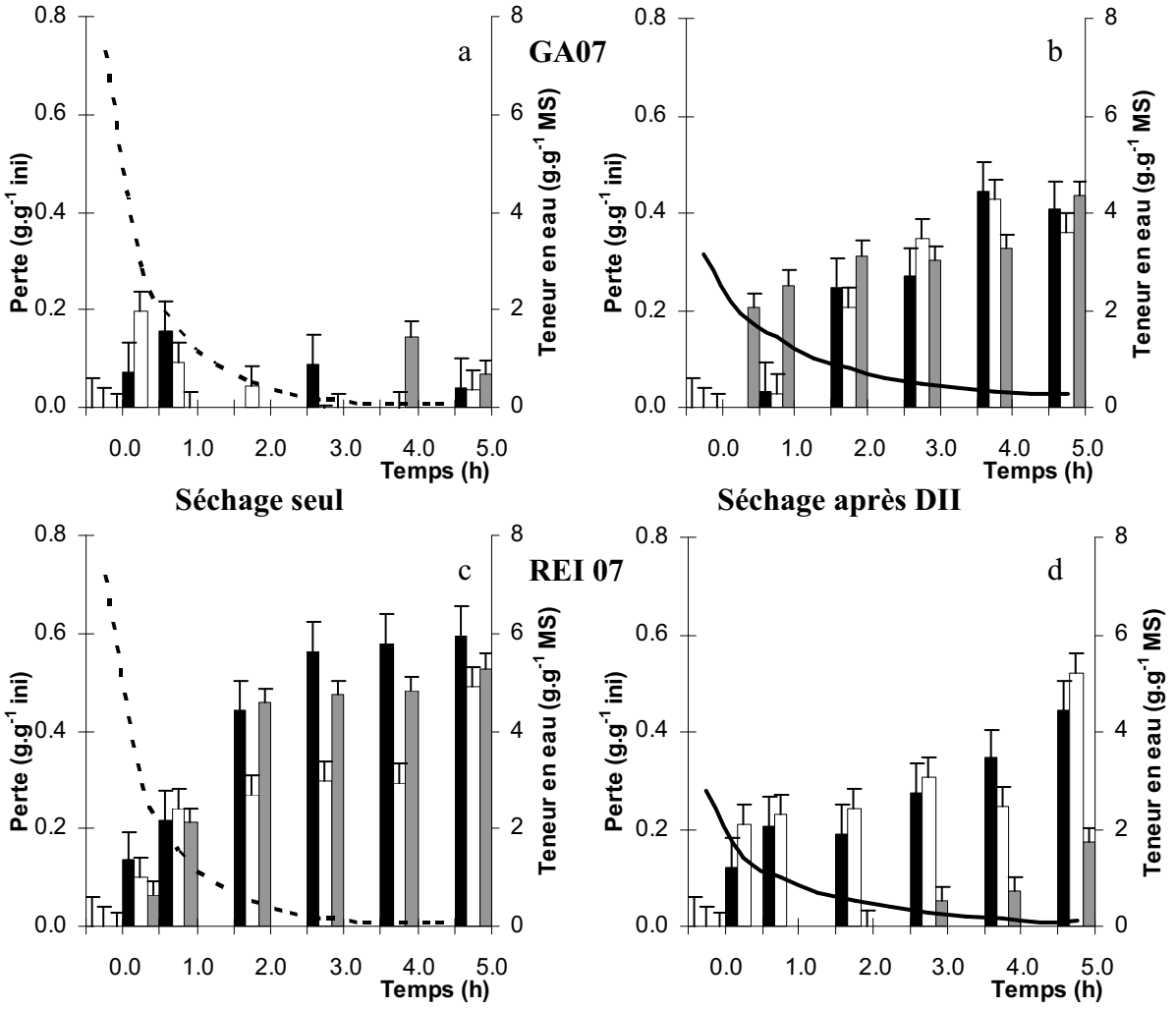
Comparaison de la durée de séchage et des diffusivités apparentes de l'eau estimées lors du séchage de pommes avec ou sans imprégnation préalable.

Variétés	Durée de séchage (h) pour X = 0,25 g.g^{-1} MS		Diffusivité apparente de l'eau (m².s^{-1})	
	Sans DII	Avec DII	Sans DII	Avec DII
Gala	2,6	X=0,27 g.g^{-1} MS à 5h	8,7.10^{-10}	3,4.10^{-10}
Reinette	2,5	3,1	8,7.10^{-10}	4,5.10^{-10}



Cinétiques de teneur en eau et de perte en polyphénols (P_{PP}) lors d'un séchage avec ou sans imprégnation en saccharose, réalisé sur Gala (a) et Reinette (b), récolte 2007.

Trait pointillé et barres blanches : séchage réalisé à 45 °C, 2 m.s^{-1}, HR ~ 9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. **Trait plein et barres rayés : 0,5 h de DII** dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, **suivie d'un séchage** comme décrit ci-dessus sur 1 expérience pour Gala (a) et Marie Ménard (b) récoltées en 2007.



Cinétiques de teneur en eau et de perte en composés phénoliques lors d'un séchage avec (b) ou sans (a) imprégnation en saccharose, réalisé sur Reinette, récolte 2007.

1 répétition ± écart-type. Courbes : teneur en eau. Barres : composés phénoliques dosés, barres noires : (–)-épicatéchine, barres blanches : procyanidines, barres grises : acide caféoylquinique. a : séchage réalisé à 45 °C, 2 $m.s^{-1}$, HR ~ 8-9% sur des cubes de pommes de 1 cm^3. b : 0,5 h de DII dans une solution de saccharose à 60 °B, à 45 °C, sur des cubes de pommes de 1 cm^3, suivie d'un séchage comme décrit ci-dessus.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ackermann J., Fischer M., Amado R. (1992). Changes in sugars, acids and amino acids during ripening and storage of apples. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40 (7), 1131-1134.

Ade-Omowaye B.I.O., Rastogi N.K., Angersbach A., Knorr D. (2003). Combined effects of pulsed electric field pre-treatment and partial osmotic dehydration on air drying behaviour of red bell pepper. Journal of Food Engineering, 60 (1), 89-98.

Adrian J., Potus J., Frangne R. (2003). La science alimentaire de a à z, Ed. 3, 579 p. Paris: Lavoisier.

AFSSA (2009). Site internet de l'agence française de la sécurité sanitaire des aliments. http://www.afssa.fr/Documents/ANC-Ft-TableauVitC.pdf.

Akyildiz A., Ocal N.D. (2006). Effects of dehydration temperatures on colour and polyphenoloxidase activity of Amasya and Golden Delicious apple cultivars. Journal of the Science of Food and Agriculture, 86 (14), 2362-2368.

Alonso-Salces R.M., Barranco A., Abad B., Berrueta L.A., Gallo B., Vicente F. (2004). Polyphenolic profiles of Basque cider apple cultivars and their technological properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (10), 2938-2952.

Amiot-Carlin M.J., Caillavet F., Cuasse M., Combris P., Dallongeville J., Padilla M., Renard C., Soler L.G. (2007). Les fruits et légumes dans l'alimentation. Enjeux et déterminants de la consommation, 80 p. INRA.

Amiot M.J., Tacchini M., Aubert S., Nicolas J. (1992). Phenolic composition and browning susceptibility of various apple cultivars at maturity. Journal of Food Science, 57 (4), 958-962.

APRIFEL (2009). Site internet de l'agence des fruits et légumes frais. http://www.aprifel.com/.

Arrigoni O., de Tullio M.C. (2002). Ascorbic acid: much more than just an antioxidant. Biochimica et Biophysica Acta, 1569 (1/3), 1-9.

Asami D.K., Yun-Jeong H., Barrett D.M., Mitchell A.E. (2003). Processing-induced changes in total phenolics and procyanidins in clingstone peaches. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83 (1), 56-63.

Awad M.A., de Jager A. (2003). Influences of air and controlled atmosphere storage on the concentration of potentially healthful phenolics in apples and other fruits. Postharvest Biology and Technology, 27 (1, Optimal Controlled Atmosphere), 53-58.

Awad M.A., de Jager A., van Westing L.M. (2000). Flavonoid and chlorogenic acid levels in apple fruit: characterisation of variation. Scientia Horticulturae, 83 (3/4), 249-263.

Azoubel P.M., El-Aouar A.A., Tonon R.V., Kurozawa L.E., Antonio G.C., Murr F.E.X., Kil Jin P. (2009). Effect of osmotic dehydration on the drying kinetics and quality of cashew apple. International Journal of Food Science & Technology, 44 (5), 980-986.

Bartels J., Groot M., Kyriakidi A., van der Lans I. (2008). Trends in fruit consumption: a qualitative analysis in 4 European countries. Troisième assemblée générale d'ISAFRUIT - Poster, Gérone, Espagne.

Behrens W.A., Madere R. (1994). Ascorbic acid, isoascorbic acid, dehydroascorbic acid, and dehydroisoascorbic acid in selected food products. Journal of Food Composition and Analysis, 7 (3), 158-170.

Belliot J.P. (2003). Structure chimique et propriétés physicochimiques. In Les vitamines dans les industries agro-alimentaires, 708 p. Bourgeois C., Ed. Paris: Lavoisier. 289-332.

Billaud C., Chow Y.N. (2010). (Communication personnelle).

Billy L., Mehinagic E., Royer G., Renard C.M.G.C., Arvisenet G., Prost C., Jourjon F. (2008). Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage. Postharvest Biology and Technology, 47, 315-324.

Bimbenet J.J. (1978). Le séchage dans les industries agricoles et alimentaires. Paris: SEPAIC.

Bimbenet J.J. (2002). Séchage. In Technologies de transformation des fruits, 498 p. Albagnac G., Varoquaux P., Montigaud J.-C., Eds. Paris: Lavoisier. 209-234.

Bimbenet J.J., Duquenoy A., Trystram G. (2002). Génie des procédés alimentaires - Des bases aux applications. In Génie des procédés alimentaires - Des bases aux applications, 554 p. Dunod, Ed. Paris.

Blake C.J. (2007). Analytical procedures for water-soluble vitamins in foods and dietary supplements: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 389 (1), 63-76.

Blanda G., Cerretani L., Bendini A., Cardinali A., Scarpellini A., Lercker G. (2008). Effect of vacuum impregnation on the phenolic content of Granny Smith and Stark Delicious frozen apple cvv. European Food Research and Technology, 226 (5), 1229-1237.

Blanda G., Cerretani L., Cardinali A., Barbieri S., Bendini A., Lercker G. (2009). Osmotic dehydrofreezing of strawberries: polyphenolic content, volatile profile and consumer acceptance. LWT - Food Science and Technology, 42 (1), 30-36.

Bohuon P. (1995). Déshydratation-imprégnation par immersion en solutions ternaires: Etude des transports d'eau et de solutés sur gel et produits d'origine animale. Thèse de doctorat: Université de Montpellier 2. 216 p.

Bohuon P., Raoult-Wack A.L. (2002). Procédé de déshydratation osmotique. In L'eau dans les aliments, 708 p. Le Meste M., Ed. Paris: Lavoisier. 405-428.

Bonazzi C., Bimbenet J.J. (2003). Séchage des produits alimentaires. Techniques de l'ingénieur, F3000, 1-14.

Bonazzi C., Dumoulin E., Raoult-Wack A.L., Berk Z., Bimbenet J.J., Courtois F., Trystram G., Vasseur J. (1996). Food drying and dewatering. Drying Technology, 14 (9), 2135-2170.

Boudhrioua N., Michon C., Cuvelier G., Bonazzi C. (2002). Influence of ripeness and air temperature on changes in banana texture during drying. Journal of Food Engineering, 55 (2), 115-121.

Brat P., George S., Bellamy A., du Chaffaut L., Scalbert A., Mennen L., Arnault N., Amiot M.J. (2006). Daily polyphenol intake in France from fruit and vegetables. Journal of Nutrition, 136 (9), 2368-2373.

Carrin M.E., Crapiste G.H. (2009). Convective drying of foods. In Advances in food dehydration, 467 p. Ratti C., Ed. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 123-151.

Castello M.L., Igual M., Fito P.J., Chiralt A. (2009). Influence of osmotic dehydration on texture, respiration and microbial stability of apple slices (var. Granny Smith). Journal of Food Engineering, 91 (1), 1-9.

Castro I., Teixeira J.A., Salengke S., Sastry S.K., Vicente A.A. (2004). Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 5 (1), 27-36.

Causse M., Chervin C., Mauget J.C., Renard C. (2007). Les sources de variabilité des qualités nutritionnelles des fruits et légumes (Chapitre 2). Paris: Institut National de la Recherche Agronomique. 63 p.

Chaovanalikit A., Wrolstad R.E. (2004). Anthocyanin and polyphenolic composition of fresh and processed cherries. Journal of Food Science, 69 (1), FCT73-FCT83.

Chardonnet C.O., Charron C.S., Sams C.E., Conway W.S. (2003). Chemical changes in the cortical tissue and cell walls of calcium-infiltrated 'Golden Delicious' apples during storage. Postharvest Biology and Technology, 28 (1), 97-111.

Christy G. (2009). Pomme - Image, Usages - Baromètre 2008, 86p. Paris, France: CTIFL

Cocci E., Rocculi P., Romani S., dalla Rosa M. (2006). Changes in nutritional properties of minimally processed apples during storage. Postharvest Biology and Technology, 39 (3), 265-271.

Colin-Henrion M. (2008). De la pomme à la pomme transformée : impact du procédé sur deux composés d'intérêt nutritionnel. Thèse de doctorat: Université d'Angers. 274 p.

Corradini M.G., Peleg M. (2006). Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat processes and storage with non-linear kinetic models. Trends in Food Science & Technology, 17 (1), 24-34.

Courtois F., Arbud Archila M., Bonazzi C., Meot J.M., Trystram G. (2001). Modeling and control of a mixed-flow rice dryer with emphasis on breakage quality. Journal of Food Engineering, 49 (4), 303-309.

Crank J. (1975). The mathematics of diffusion, Ed. 2. Londres: Oxford University Press.

CTIFL (2009). Site internet du centre technique interprofessionnel des fruits et légumes. http://www.ctifl.fr/.

Da Silva M.A., Pinedo R.A., Kieckbusch T.G. (2005). Ascorbic acid thermal degradation during hot air drying of CAMU-CAMU (Myrciaria dubia [HBK] McVaugh) slices at different air temperatures. Drying Technology, 23 (9-11), 2277-2287.

Da Silva P.F., Moreira R.G. (2008). Vacuum frying of high-quality fruit and vegetable-based snacks. LWT - Food Science and Technology, 41 (10), 1758-1767.

Daudin J.D., Bimbenet J.J. (1983). Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides. Science des aliments, 3 (1), 1-36.

De Ancos B., Gonzalez E.M., Pilar Cano M. (2000). Ellagic acid, vitamin C, and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry fruit. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48 (10), 4565-4570.

Delage E., Bohuon G., Baron A., Drilleau J.F. (1991). High-Performance Liquid-Chromatography of the Phenolic-Compounds in the Juice of Some French Cider Apple Varieties. Journal of Chromatography, 555 (1-2), 125-136.

Demigné C., Guyot S., Vayasse P., Ripetti-Ballester V., Kelner J.J., Aprikian O., Manach C., Morand C., Remesy C. (2003). Le rôle des différents nutriments et de leurs possibles intéractions dans les effets santé de la pomme. Fruits, 58 (5), 297-306.

Demigné C., Ripetti-Ballester V., Guyot S., Vaysse P. (2001). 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.

Dewanto V., Xianzhong W., Adom K.K., Rui Hai L. (2002). Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50 (10), 3010-3014.

Dhingra D., Singh J., Patil R.T., Uppal D.S. (2008). Osmotic dehydration of fruits and vegetables: A review. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 45 (3), 209-217.

Dhuique-Mayer C., Tbatou M., Carail M., Caris-Veyrat C., Dornier M., Amiot M.J. (2007). Thermal degradation of antioxidant micronutrients in citrus juice: kinetics and newly formed compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (10), 4209-4216.

Dixon G.M., Jen J.J. (1977). Changes of sugars and acids of osmovac-dried apple slices. Journal of Food Science, 42 (4), 1126-1127.

Dragovic-Uzelac V., Delonga K., Levaj B., Djakovic S., Pospisil J. (2005). 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.

Earle R.L. (1983). Drying. In Unit operations in food processing, 207 p. Earle R.L., Ed. Oxford, UK: Pergamon Press (PLC). 137-166.

Eberhardt M.V., Chang Yong L., Rui Hai L. (2000). Antioxidant activity of fresh apples. Nature, 405 (6789), 903-904.

Erenturk S., Gulaboglu M.S., Gultekin S. (2005). The effects of cutting and drying medium on the vitamin C content of rosehip during drying. Journal of Food Engineering, 68 (4), 513-518.

Falade K.O., Igbeka J.C. (2007). Osmotic dehydration of tropical fruits and vegetables. Food Reviews International, 23 (4), 373-405.

FAO (2009). Site internet de l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. http://faostat.fao.org/default.aspx/.

Ferreira D., Guyot S., Marnet N., Delgadillo I., Renard C.M.G.C. (2002). Composition of phenolic compounds in a Portuguese pear (Pyrus communis L. Var. S. Bartolomeu) and changes after sun-drying. Journal of agricultural and food chemistry, 50, 4537-4544.

Gahler S., Otto K., Boehm V. (2003). Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (27), 7962-7968.

George S.D.S., Cenkowski S. (2009). Dehydration processes for nutraceuticals and functional foods. In Advances in food dehydration, 467 p. Ratti C., Ed. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 285-314.

Géraud M. (2008). Isafruit, mieux vivre les fruits. L'arboriculture fruitière hors série, 1.

Gheyas F., Blankenship S.M., Young E., McFeeters R. (1997). Dietary fibre content of thirteen apple cultivars. Journal of the Science of Food and Agriculture, 75 (3), 333-340.

Gonzalez E.M., de Ancos B., Cano M.P. (2003). Relation between bioactive compounds and free radical-scavenging capacity in berry fruits during frozen storage. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83 (7), 722-726.

Goula A.M., Adamopoulos K.G. (2006). Stability of lycopene during spray drying of tomato pulp. Lwt-Food Science and Technology, 38 (5), 479-487.

Grabowski S., Marcotte M., Poirier M., Kudra T. (2002). Drying characteristics of osmotically pretreated cranberries - energy and quality aspects. Drying Technology, 20 (10), 1989-2004.

Grabowski S., Marcotte M., Quan D., Taherian A.R., Zareifard M.R., Poirier M., Kudra T. (2007). Kinetics and quality aspects of Canadian blueberries and cranberries dried by osmo-convective method. Drying Technology, 25 (1-3), 367-374.

Guilland J.C. (2003). Répartition des vitamines dans la nature. In Les vitamines dans les industries agro-alimentaires, 708 p. Bourgeois C., Ed. Paris: Lavoisier. 25-56.

Guyot S., Doco T., Souquet J.M., Moutounet M., Drilleau J.F. (1997). Characterization of highly polymerized procyanidins in cider apple (Malus sylvestris var. Kermerrien). Phytochemistry, 44 (2), 351-357.

Guyot S., Le Bourvellec C., Marnet N., Drilleau J.F. (2002). Procyanidins are the most abundant polyphenols in dessert apples at maturity. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 35 (3), 289-291.

Guyot S., Marnet N., Laraba D., Sanoner P., Drilleau J.F. (1998). Reversed-phase HPLC following thiolysis for quantitative estimation and characterization of the four main classes of phenolic compounds in different tissue zones of a French cider apple variety (Malus domestica var. Kermerrien). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46 (5), 1698-1705.

Guyot S., Marnet N., Sanoner P., Drilleau J.F. (2001). Direct thiolysis on crude apple materials for high-performance liquid chromatography characterization and quantification of polyphenols in cider apple tissues and juices. Methods in enzymology, 335, 57-70.

Guyot S., Marnet N., Sanoner P., Drilleau J.F. (2003). Variability of the polyphenolic composition of cider apple (Malus domestica) fruits and juices. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (21), 6240-6247.

Hall G.C. (1988). Dried apple products. In Processed apple products, 448 p. Downing D.L., Ed. Springer. 257-277.

Heller R., Esnaut R., Lance C. (2000). Formation des fruits et des graines. In Physiologie végétale. 2-Développement, 384 p. Paris: Dunod. 220-239.

Heng K., Guilbert S., Cuq B. (1990). Osmotic dehydration of papaya: influence of process variables on the product quality. Science des aliments, 10 (4), 831-848.

Hernandez Y., Lobo M.G., Gonzalez M. (2006). Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods. Food Chemistry, 96 (4), 654-664.

Hilt P., Schieber A., Yildirim C., Arnold G., Klaiber I., Conrad J., Beifuss U., Carle R. (2003). Detection of phloridzin in strawberries (Fragaria x ananassa Duch.) by HPLC-PDA-MS/MS and NMR spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (10), 2896-2899.

Hong Y.J., Barrett D.M., Mitchell A.E. (2004). 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.

INTERFEL (2009). SIte internet de l'interprofession des fruits et des légumes frais. http://www.interfel.com/.

ISAFRUIT (2009). Site internet du projet Européen Isafruit. http://www.isafruit.org/.

Janovitz-Klapp A.H., Richard F.C., Goupy P., Nicolas J.J. (1990b). Kinetic studies on apple polyphenol oxidase. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38 (7), 1437-1441.

Janovitz-Klapp A.H., Richard F.C., Goupy P.M., Nicolas J.J. (1990a). Inhibition Studies on Apple Polyphenol Oxidase. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38 (4), 926-931.

Janovitz-Klapp A.H., Richard F.C., Nicolas J.J. (1989). Polyphenol oxidase from apple. Parial purification and some properties. Phytochemistry, 28 (11), 2903-2907.

Jeantet R., Croguennec T., Schuck P., Brule G. (2006). Brunissement enzymatique. In Sciences des aliments : biochimie, microbiologie, procédés, produits, 383 p. Lavoisier. 1. Stabilisation biologique et physico-chimique. 143-161.

Jensen E.V., Buch-Andersen T., Ravn-Haren G., Dragsted L.O. (2009). Mini-review: The effects of apples on plasma cholesterol levels and cardiovascular risk - a review of the evidence. The journal of horticultural science and biotechnology, Isafruit special issue, 34-41.

Jiang H., Baoping J., Jiangfen L., Feng Z., Zhiwei Y., Guizhi Z. (2006). Changes of contents and antioxidant activities of polyphenols during fruit development of four apple cultivars. European Food Research and Technology, 223 (6), 743-748.

Jiokap-Nono Y., Bertin Nuadje G., Raoult-Wack A.L., Giroux F. (2001a). Comportement de certains fruits tropicaux traités par déshydratation-imprégnation par immersion dans une solution de saccharose. Fruits, 56 (2), 75-83.

Jiokap-Nono Y., Bertin Nuadje G., Raoult-Wack A.L., Giroux F. (2001b). Déshydratation-imprégnation par immersion de rondelles de mangue (Mangifera indica): influence de la température et de la concentration de la solution sur les cinétiques de certains éléments constitutifs du fruit. Fruits, 56 (3), 169-177.

Jiokap-Nono Y., Reynes M., Zakhia N., Raoult-Wack A.L., Giroux F. (2002). Mise au point d'un procédé combiné de déshydratation imprégnation par immersion et séchage de bananes (Musa Acuminata groupe Cavendish). Journal of Food Engineering, 55, 231-236.

Jokic S., Velic D., Bilic M., Lukinac J., Planinic M., Bucic-Kojic A. (2009). Mathematical modelling of some nutrient losses during heat treatment of stewed apples. Czech Journal of Food Sciences, 27 (2), 88-94.

Karathanos V.T., Kostaropoulos A.E., Saravacos G.D. (1995). Air-drying of osmotically dehydrated fruits. Drying Technology, 13 (5/7), 1503-1521.

Kaya A., Aydin O., Demirtas C. (2007). Drying kinetics of Red Delicious apple. Biosystems Engineering, 96 (4), 517-524.

Khin M.M., Zhou W., Perera C.O. (2007). Impact of process conditions and coatings on the dehydration efficiency and cellular structure of apple tissue during osmotic dehydration. Journal of Food Engineering, 79 (3), 817-827.

Kim Y., Lounds-Singleton A.J., Talcott S.T. (2009). Antioxidant phytochemical and quality changes associated with hot water immersion treatment of mangoes (Mangifera indica L.). Food Chemistry, 115 (3), 989-993.

Kirk J., Dennison D., Kokoczka P., Heldman D. (1977). Degradation of ascorbic acid in a dehydrated food system. Journal of Food Science, 42 (5), 1274-1279.

Klewicki R., Uczciwek M. (2008). Effect of osmotic dehydration in fructose, sucrose and fructooligosaccharide solutions on the content of saccharides in plums and apples and their energy value. Agricultural and Food Science, 17 (4), 367-375.

Kondo S., Tsuda K., Muto N., Ueda J. (2002). Antioxidative activity of apple skin or flesh extracts associated with fruit development on selected apple cultivars. Scientia Horticulturae, 96 (1-4), 177-185.

Konopacka D., Jesionkowska K., Mieszczakowska M., Plocharski W. (2008). The usefulness of natural concentrated fruit juice as osmotic agent for osmo-dehydrated dried fruit production. Journal of Fruit and Ornamental Research, 16, 275-284.

Konopacka D., Markowski J. (2004). Retention of ascorbic acid during apple chips production and storage. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 13/54 (3), 237-241.

Kowalska H., Lenart A. (2001). Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. Journal of Food Engineering, 49 (2/3), 137-140.

Krapfenbauer G., Kinner M., Goessinger M., Schoenlechner R., Berghofer E. (2006). Effect of thermal treatment on the quality of cloudy apple juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54 (15), 5453-5460.

Krokida M.K., Kiranoudis C.T., Maroulis Z.B., Marinos-Kouris D. (2000). Drying related properties of apple. Drying Technology, 18 (6), 1251-1267.

Landseth L. (2000). Antioxidants and their effect on health. In Essentials of functional foods, 368 p. Schmidl M.K., Labuza T.P., Eds. Gaithersburg, Maryland: Aspen publishers, Inc. 303-317.

Lata B., Przeradzka M., Binkowska M. (2005). Great differences in antioxidant properties exist between 56 apple cultivars and vegetation seasons. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53 (23), 8970-8978.

Le Bourvellec C., Guyot S., Renard C.M.G.C. (2004b). Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material Part I. Effect of some environmental parameters. Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects, 1672 (3), 192-202.

Le Bourvellec C., Le Quere J.M., Sanoner P., Drilleau J.F., Guyot S. (2004a). Inhibition of apple polyphenol oxidase activity by procyanidins and polyphenol oxidation products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (1), 122-130.

Le Grusse J. (2003). Structure chimique et propriétés physicochimiques. In Les vitamines dans les industries agro-alimentaires, 708 p. Bourgeois C., Ed. Paris: Lavoisier. 5-23.

Lea A.G.H., Arnold G.M. (1978). The phenolics of ciders: bitterness and astringency. Journal of the Science of Food and Agriculture, 29 (5), 478-483.

Lee S.K., Kader A.A. (2000). Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. Postharvest Biology and Technology, 20 (3), 207-220.

Leskova E., Kubikova J., Kovacikova E., Kosicka M., Porubska J., Holcikova K. (2006). Vitamin losses: Retention during heat treatment and continual changes expressed by mathematical models. Journal of Food Composition and Analysis, 19 (4, After Processing: The Fate of Food Components), 252-276.

Lewicki P., Lenart A. (1992). Energy consumption during osmo-convection drying of fruits and vegetables. In Drying of solids, 539 p. Mujumdar A.S., Ed. New York: International Science Publishers. 354-366.

Lewicki P.P., Jakubczyk E. (2004). Effect of hot air temperature on mechanical properties of dried apples. Journal of Food Engineering, 64 (3), 307-314.

Lewicki P.P., Pawlak G. (2003). Effect of drying on microstructure of plant tissue. Drying Technology, 21 (4), 657-683.

Li M.J., Ma F.W., Zhang M., Pu F. (2008). Distribution and metabolism of ascorbic acid in apple fruits (Malus domestica Borkh cv. Gala). Plant Science 174, 606-612.

Liao M.L., Seib P.A. (1988). Chemistry of L-ascorbic acid related to foods. Food Chemistry, 30, 289-312.

Lin S.H., Agalloco J. (1979). Degradation kinetics of ascorbic acid. Process Biochemistry, 14 (9), 22-32.

Lotte Dock L., Floros J.D. (2000). Thermal and nonthermal preservation methods. In Essentials of functional foods, 368 p. Schmidl M.K., Labuza T.P., Eds. Gaithersburg, Maryland: Aspen publishers, Inc. 49-88.

Lusas E.W. (2001). Overview. In Snack food processing, 639p. Lusas E.W., Rooney L.W., Eds. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC, 3-28.

Macheix J.J., Fleuriet A., Sarni-Manchado P. (2006). Composés phénoliques dans la plante - Structure, biosynthèse, répartition et rôles. In Les polyphénols en agroalimentaire, 398 p. Sarni-Manchado P., Cheynier V., Eds. Paris: Lavoisier. 1-28.

Madrau M.A., Piscopo A., Sanguinetti A.M., del Caro A., Poiana M., Romeo F.V., Piga A. (2009). Effect of drying temperature on polyphenolic content and antioxidant activity of apricots. European Food Research and Technology, 228 (3), 441-448.

Mandala I.G., Anagnostaras E.F., Oikonomou C.K. (2005). Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality characteristics. Journal of Food Engineering, 69 (3), 307-316.

Marfil P.H.M., Santos E.M., Telis V.R.N. (2008). Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. Lwt-Food Science and Technology, 41 (9), 1642-1647.

Marouzé C., Giroux F., Collignan A., Rivier M. (2001). Equipment design for osmotic treatments. Journal of Food Engineering, 49, 207-221.

Marquès L., Fleuriet A., Macheix J.J. (2006). Brunissement enzymatique - Importance des polyphénols, des polyphénoloxydases et des peroxydases. In Les polyphénols en agroalimentaire, 398 p. Sarni-Manchado P., Cheynier V., Eds. Paris: Lavoisier. 135-172.

Matthews S., Mila I., Scalbert A., Pollet B., Lapierre C., Herve du Penhoat C.L.M., Rolando C., Donnelly D.M.X. (1997). Method for estimation of proanthocyanidins based on their acid depolymerization in the presence of nucleophiles. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45 (4), 1195-1201.

Mavroudis N.E., Gekas V., Sjoholm I. (1998a). Osmotic dehydration of apples - effects of agitation and raw material characteristics. Journal of Food Engineering, 35 (2), 191-209.

Mavroudis N.E., Gekas V., Sjoholm I. (1998b). Osmotic dehydration of apples. Shrinkage phenomena and the significance of initial structure on mass transfer rates. Journal of Food Engineering: 38 (1) 101-123, 38 (1), 101-123.

Mayor L., Silva M.A., Sereno A.M. (2005). Microstructural changes during drying of apple slices. Drying Technology, 23 (9-11), 2261-2276.

Mayr U., Treutter D., Santos-Buelga C., Bauer H., Feucht W. (1995). Developmental changes in the phenol concentrations of Golden Delicious apple fruits and leaves. Phytochemistry: 38 (5) 1151-1155, 38 (5), 1151-1155.

McMinn W.A.M., Magee T.R.A. (1997). Kinetics of ascorbic acid degradation and non-enzymic browning in potatoes. Food and Bioproducts Processing, 75 (C4), 223-231.

Ministère de l'agriculture et de la pêche (2009). Panorama des industries agroalimentaires - Transformation et conservation de fruits. http://www.panoramaiaa.agriculture.gouv.fr/rubrique.php3?id_rubrique=76.

Moreira R., Sereno A.M. (2004). Control of solids uptake by convective drying prior to osmotic processing of foods. Drying Technology, 22 (4), 745-757.

Mrkic V., Cocci E., Dalla Rosa M., Sacchetti G. (2006). Effect of drying conditions on bioactive compounds and antioxidant activity of broccoli (Brassica oleracea L.). Journal of the Science of Food and Agriculture, 86 (10), 1559-1566.

Mullen W., Stewart A.J., Lean M.E.J., Gardner P., Duthie G.G., Crozier A. (2002). Effect 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.

Muratore G., Rizzo V., Licciardello F., Maccarone E. (2008). Partial dehydration of cherry tomato at different temperature, and nutritional quality of the products. Food Chemistry, 111 (4), 887-891.

Napolitano A., Cascone A., Graziani G., Ferracane R., Scalfi L., di Vaio C., Ritieni A., Fogliano V. (2004). Influence of variety and storage on the polyphenol composition of apple flesh. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (21), 6526-6531.

Nguyen M.H., Price W.E. (2007). Air-drying of banana: influence of experimental parameters, slab thickness, banana maturity and harvesting season. Journal of Food Engineering, 79 (1), 200-207.

Nicolas J., Potus J. (1994). Phénomènes d'oxydation enzymatique et cooxydations. Exemples du rôle de la lipoxygénase en panification et de la polyphénoloxydase en technologie des fruits. Sciences des aliments, 14 (5), 627-642.

Nicolas J.J., Richard-Forget F.C., Goupy P.M., Amiot M.J., Aubert S.Y. (1994). Enzymatic Browning Reactions in Apple and Apple Products. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 34 (2), 109-157.

Nikkhah E., Khayamy M., Heidari R., Jamee R. (2007). Effect of sugar treatment on stability of anthocyanin pigments in berries. Journal of Biological Sciences, 7 (8), 1412-1417.

Nsonzi F., Ramaswamy H.S. (1998). Quality evaluation of osmo-convective dried blueberries. Drying Technology, 16 (3/5), 705-723.

Oszmianski J., Wojdylo A., Kolniak J. (2009). 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.

Oszmianski J., Wolniak M., Wojdylo A., Wawer I. (2008). Influence of apple puree preparation and storage on polyphenol contents and antioxidant activity. Food Chemistry, 107 (4), 1473-1484.

Pan Y.K., Zhao L.J., Zhang Y., Chen G., Mujumdar A.S. (2003). Osmotic dehydration pretreatment in drying of fruits and vegetables. Drying Technology, 21 (6), 1101-1114.

Panagiotou N.M., Karathanos V.T., Maroulis Z.B. (1999). Effect of osmotic agent on osmotic dehydration of fruits. Drying Technology, 17 (1/2), 175-189.

Pech J.C., Bouzayen M., Latché A. (2002). Maturation des fruits. In Technologies de transformation des fruits, 498 p. Albagnac G., Varoquaux P., Montigaud J.-C., Eds. Paris: Lavoisier. 79-102.

Pénicaud C. (2009). Etude et modélisation du couplage entre le transfert d'oxygène et les réactions d'oxydation dans les aliments au cours de leur conservation. Thèse de doctorat: Université de Montpellier 2.

Perez-Ilzarbe J., Hernandez T., Estrella I., Vendrell M. (1997). Cold storage of apples (cv. Granny Smith) and changes in phenolic compounds. Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A/Food Research and Technology, 204 (1), 52-55.

Perez Carvajal A. (1992). Déshydratation osmotique de produits végétaux - Application à l'obtention de concentrés de tomate. Thèse de doctorat: Université de Montpellier 2. 161 p.

Piga A., Del Caro A., Corda G. (2003). From plums to prunes: Influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (12), 3675-3681.

PNNS (2009). Site internet du Programme National Nutrion Santé. http://www.mangerbouger.fr/pnns/.

Podsedek A., Wilska-Jeszka J., Anders B., Markowski J. (2000). Compositional characterisation of some apple varieties. European Food Research and Technology, 210 (4), 268-272.

Polydera A.C., Stoforos N.G., Taoukis P.S. (2005). Quality degradation kinetics of pasteurised and high pressure processed fresh Navel orange juice: nutritional parameters and shelf life. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 6 (1), 1-9.

Ponting J.D., Watters G.G., Forrey R.R., Jackson R., Stanley W.L. (1966). Osmotic dehydration of fruits. Food Technology, 20, 125-128.

Poupard P. (2008). Oxydation des procyanidines en solutions modèle jus de pomme : caractérisation structurale des produits et étude des propriétés tannantes Thèse de doctorat: Université de Rennes. 226 p.

Price K.R., Prosser T., Richetin A.M.F., Rhodes M.J.C. (1999). A comparison of the flavonol content and composition in dessert, cooking and cider-making apples; distribution within the fruit and effect of juicing. Food Chemistry, 66 (4), 489-494.

Primault J. (2009). (Communication personelle).

Quiles A., Hernando I., Perez-Munuera I., Larrea V., Llorca E., Lluch M.A. (2005). Polyphenoloxidase (PPO) activity and osmotic dehydration in Granny Smith apple. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85 (6), 1017-1020.

Quiles A., Perez-Munuera I., Hernando I., Lluch M.A. (2003). Impact of mass transport on microstructure of Granny Smith apple parenchyma during osmotic dehydration. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83 (5), 425-429.

Ramallo L.A., Mascheroni R.H. (2005). Rate of water loss and sugar uptake during the osmotic dehydration of pineapple. Brazilian Archives of Biology and Technology, 48 (5), 761-770.

Raoult-Wack A.L. (1994). Recent advances in the osmotic dehydration of foods. Trends in Food Science and Technology, 5, 255-260.

Raoult-Wack A.L., Guilbert S., Le Maguer M., Rios G. (1991). Simultaneous water and solute transport in shrinking media. I. Application to dewatering and impregnation soaking process analysis (osmotic dehydration). Drying Technology, 9 (3), 589-612.

Rastogi N.K., Raghavarao K.S.M.S., Niranjan K., Knorr D. (2002). Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. Trends in Food Science and Technology, 13, 48-59.

Ratti C., Mujumdar A.S. (2005). Drying of fruits. In Processing fruits: science and technology: Ed. 2, 841 p. Barrett D.M., Somogyi L., Ramaswamy H., Eds. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 127-159.

Renard C.M.G.C. (2005). Effects of conventional boiling on the polyphenols and cell walls of pears. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85 (2), 310-318.

Renard C.M.G.C., Baron A., Guyot S., Drilleau J.F. (2001). Interactions between apple cell walls and native apple polyphenols: quantification and some consequences. International Journal of Biological Macromolecules, 29 (2), 115-125.

Renard C.M.G.C., Dupont N., Guillermin P. (2007). Concentrations and characteristics of procyanidins and other phenolics in apples during fruit growth. Phytochemistry, 68 (8), 1128-1138.

Rickmann J.C., Barrett D.M., Bruhn C.M. (2007). Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. Journal of the Science of Food and Agriculture, 87 (6), 930-944.

Riener J., Noci F., Cronin D.A., Morgan D.J., Lyng J.G. (2008). Combined effect of temperature and pulsed electric fields on apple juice peroxidase and polyphenoloxidase inactivation. Food Chemistry, 109 (2), 402-407.

Riva M., Campolongo S., Avitabile Leva A., Maestrelli A., Torreggiani D. (2005). Structure-property relationships in osmo-air-dehydrated apricot cubes. Food Research International, 38 (5), 533-542.

Robards K., Prenzler P.D., Tucker G., Swatsitang P., Glover W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. Food Chemistry, 66 (4), 401-436.

Robles-Sanchez R.M., Rojas-Grau M.A., Odriozola-Serrano I., Gonzalez-Aguilar G.A., Martin-Belloso O. (2009). Effect of minimal processing on bioactive compounds and antioxidant activity of fresh-cut 'Kent' mango (Mangifera indica L.). Postharvest Biology and Technology, 51 (3), 384-390.

Rocha A.M.C.N., Morais A.M.M.B. (2001). Polyphenoloxidase activity and total phenolic content as related to browning of minimally processed Jonagored apple. Journal of the Science of Food and Agriculture, 82 (1), 120-126.

Rojas-Gonzalez J.A., Avallone S., Brat P., Trystram G., Bohuon P. (2006). Effect of deep-fat frying on ascorbic acid, carotenoids and potassium contents of plantain cylinders. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 57 (1-2), 123-136.

Rojas A.M., Gerschenson L.N. (1997). Ascorbic acid destruction in aqueous model systems. Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, 30 (6), 567-572.

Rojas A.M., Gerschenson L.N. (2001). Ascorbic acid destruction in aqueous model systems: an additional discussion. Journal of the Science of Food and Agriculture, 81 (15), 1433-1439.

Root W.H., Barrett D.M. (2005). Apples and apple processing. In Processing fruits: science and technology: Ed. 2, 841 p. Barrett D.M., Somogyi L., Ramaswamy H., Eds. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 455-479.

Rouet-Mayer M.A., Philippon J., Nicolas J. (1993). Enzymatic browning. In Encyclopedia of food science, food technology and nutrition. McRae R., Robinson R.K., Sadler M.J., Eds. Londres: Academic Press. 499-506.

Rouet-Mayer M.A., Ralambosoa J., Philippon J. (1990). Roles of o-quinones and their polymers in the enzymic browning of apples. Phytochemistry, 29 (2), 435-440.

Sablani S.S. (2006). Drying of fruits and vegetables: retention of nutritional/functional quality. Drying Technology, 24 (2), 123-135.

Sacilik K., Elicin A.K. (2006). The thin layer drying characteristics of organic apple slices. Journal of Food Engineering, 73 (3), 281-289.

Sadler G.D., Roberts J., Cornell J. (1988). Determination of oxygen solubility in liquid foods using dissoled oxygen electrode. Journal of Food Science, 53 (5), 1493-1496.

Salih A.G., le Quere J.M., Drilleau J.F. (2000). Effect of hydroxycinnamic acids on the growth of lactic bacteria. Sciences des Aliments, 20 (6), 537-560.

Salvatori D., Andres A., Albors A., Chiralt A., Fito P. (1998). Structural and compositional profiles in osmotically dehydrated apple. Journal of Food Science, 63 (4), 606-610.

Sanoner P. (2001). Les polyphénols de la pomme à cidre : diversité variétale et oxydation. Thèse de doctorat: Université de Caen 316 p.

Sanoner P., Guyot S., Marnet N., Molle D., Drilleau J.F. (1999). Polyphenol profiles of french cider apple varieties (Malus domestica sp.). Journal of agricultural and food chemistrty, 47 (12), 4847-4853.

Santos-Buelga C., Scalbert A. (2000). Proanthocyanidins and tannin-like compounds - nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. Journal of the Science of Food and Agriculture, 80 (7), 1094-1117.

Santos P.H.S., Silva M.A. (2008). Retention of vitamin C in drying processes of fruits and vegetables - a review. Drying Technology, 26 (12), 1421-1437.

Saurel R. (1993). Contribution à l'étude des transferts de matière en déshydratation-imprégnation par immersion (dii) de produits biologiques. Thèse de doctorat: Université de Montpellier 2. 114 p.

Saurel R., Raoult-Wack A.L., Rios G., Guilbert S. (1994). Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple. I. Fresh plant tissue. International Journal of Food Science & Technology, 29 (5), 531-542.

Scalbert A., Williamson G. (2000). Dietary intake and bioavailability of polyphenols. Journal of Nutrition, 130 (8S), 2073S-2085S.

Sereno A.M., Moreira R., Martinez E. (2001). Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. Journal of Food Engineering, 47 (1), 43-49.

Serpen A., Gokmen V., Bahceci K.S., Acar J. (2007). Reversible degradation kinetics of vitamin C in peas during frozen storage. European Food Research and Technology, 224 (6), 749-753.

Shi J., Jun Xue S. (2009). Application and development of osmotic dehydration technology in food processing. In Advances in food dehydration, 467 p. Ratti C., Ed. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 187-208.

SNP (2009). Site internet de la section nationale pomme. http://lapomme.org/.

Souza J.S., Medeiros M.F.D., Magalhaes M.M.A., Rodrigues S., Fernandes F.A.N. (2007). Optimization of osmotic dehydration of tomatoes in a ternary system followed by air-drying. Journal of Food Engineering, 83 (4), 501-509.

Sunderland R. (2001). Hot air dryers. In Snack foods processing, 639 p. Lusas W.L., Rooney W.R., Eds. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 205-226.

Sutar P.P., Gupta D.K. (2007). Mathematical modeling of mass transfer in osmotic dehydration of onion slices. Journal of Food Engineering, 78 (1), 90-97.

Taillot-Maréchal C. (2005). Fruits secs. FLD Magazine, 64-67.

Thémelin A. (1994). Optimisation des procédés combinés de déshydratation-imprégnation par immersion (dans des solutions concentrées) et de séchage par entraînement (à l'air chaud). Thèse de doctorat: Ecole nationale supérieure des industries agricoles et alimentaires, Massy. 167 p.

Thémelin A., Raoult-Wack A.L., Lebert A., Danzart M. (1997). Multicriteria optimization of food processing combining soaking prior to air drying. Drying Technology, 15 (9), 2263-2279.

Timoumi S., Mihoubi D., Zagrouba F. (2007). Shrinkage, vitamin C degradation and aroma losses during infra-red drying of apple slices. LWT - Food Science and Technology, 40 (9), 1648-1654.

Toivonen P.M.A., Brummell D.A. (2008). Biochemical bases of appearance and texture changes in fresh-cut fruit and vegetables. Postharvest Biology and Technology: 48 (1) 1-14, 48 (1), 1-14.

Toma M., Vinatoru M., Paniwnyk L., Mason T.J. (2001). Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. Ultrasonics Sonochemistry, 8 (2), 137-142.

Torreggiani D., Bertolo G. (2001). Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. Journal of Food Engineering, 49, 247-253.

Tsao R., Yang R., Young J.C., Honghui Z. (2003). Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (21), 6347-6353.

Uretir G., Ozilgen M., Katnas S. (1996). Effects of velocity and temperature of air on the drying rate constants of apple cubes. Journal of Food Engineering, 30 (3/4), 339-350.

Van den Berg C. (1986). Water activity. In Concentration and drying of foods, 303 p. MacCarthy D., Ed. New-York: Elsevier Applied Science 11-51.

Van den Broeck I., Ludikhuyze L., Weemaes C., Van Loey A., Hendrickx M. (1998). Kinetics for isobaric-isothermal degradation of L-ascorbic acid. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46 (5), 2001-2006.

Van der Sluis A.A., Dekker M., de Jager A., Jongen W.M.F. (2001). 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.

Van der Sluis A.A., Dekker M., Skrede G., Jongen W.M.F. (2002). Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 1. Effect of existing production methods. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50 (25), 7211-7219.

Vega-Mercado H., Gongora-Nieto M.M., Barbosa-Canovas G.V. (2001). Advances in dehydration of foods. Journal of Food Engineering, 49 (4), 271-289.

Vermeir S., Nicolai B.M., Jans K., Maes G., Lammertyn J. (2007). High-throughput microplate enzymatic assays for fast sugar and acid quantification in apple and tomato. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (9), 3240-3248.

Vial C., Guilbert S., Cuq B. (1991). Osmotic dehydration of kiwi fruits: Influence of process variables on the color and ascorbic acid content. Science des aliments, 11 (1), 63-84.

Vieira M.C., Teixeira A.A., Silva C.L.M. (2000). Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuacu (Theobroma grandiflorum) nectar. Journal of Food Engineering, 43 (1), 1-7.

Vinatoru M., Toma M., Radu O., Filip P.I., Lazurca D., Mason T.J. (1997). The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. Ultrasonics Sonochemistry, 4 (2), 135-139.

VINIFHLOR (2009). Chiffres clés - Fruits et légumes frais et transformés - 2007, 140 p.

Vitrac O., Raoult-Wack A.L. (2002). Produits de grignotage et produits frits. In Technologies de transformation des fruits, 498 p. Albagnac G., Varoquaux P., Montigaud J.-C., Eds. Paris: Lavoisier. 383-419.

Vrhovsek U., Rigo A., Tonon D., Mattivi F. (2004). Quantitation of polyphenols in different apple varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (21), 6532-6538.

Wasserman H., Pastoureay M., Préaud M., Ky T., Drouard F., Buren R., Lachenal L. (1998). La pomme - Histoire, symbolique, botanique, diététique et cuisine, 246 p. Paris: Sang de la terre.

Wheeler G.L., Jones M.A., Smirnoff N. (1998). The biosynthetic pathway of vitamin C in higher plants. Nature, 393 (6683), 365-369.

WHO R.O.f.E. (2004). Site internet de l'organisation mondiale de la santé. http://www.who.int/en/.

Wildman R.E.C., Kelley M. (2007). Nutraceuticals and functional foods. In Handbook of nutraceuticals and functional foods: Ed 2, 560 p. Wildman R.E.C., Ed. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 1-12.

Winkler (1888). Die bestimmung im waser gelôsten sauertoffes. Berichte der deutschen chemisten gesellschaft, 21 (2), 2843-2854.

Wojdylo A., Figiel A., Oszmianski J. (2009). Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57 (4), 1337-1343.

Wojdylo A., Oszmianski J., Laskowski P. (2008). Polyphenolic compounds and antioxidant activity of new and old apple varieties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56 (15), 6520-6530.

Wu J., Gao H., Zhao L., Liao X., Chen F., Wang Z., Hu X. (2007). Chemical compositional characterization of some apple cultivars. Food Chemistry, 103, 88-93.

Zanoni B., Peri C., Nani R., Lavelli V. (1999). Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying. Food Research International, 31 (5), 395-401.

Zhang D., Hamauzu Y. (2004). Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. Food Chemistry, 88 (4), 503-509.

Zhu Y., Pan Z. (2009). Processing and quality characteristics of apple slices under simultaneous infrared dry-blanching and dehydration with continuous heating. Journal of Food Engineering, 90 (4), 441-452.

Zuo L., Lee E.J., Lee J.H. (2004). Effect of hot water treatment on quality of fresh-cut apple cubes. Food Science and Biotechnology, 13 (6), 821-825.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Composition tissulaire de la pomme (Wasserman *et al.*, 1998)..... 30
Figure I-2 : Composition d'une cellule végétale..... 30
Figure I-3 : Formules des isomères de l'acide L-acide ascorbique (a), de l'acide D-ascorbique (b) et de l'acide déhydroascorbique (c)..... 33
Figure I-4 : Principaux produits de dégradation de l'acide ascorbique en présence d'oxygène (Belliot, 2003). 34
Figure I-5 : L'acide shikimique, précurseur des composés phénoliques. 36
Figure I-6 : Les acides hydroxycinnamiques de la pomme..... 37
Figure I-7 : Structure générale des flavonoïdes. 37
Figure I-8 : Les catéchines ou flavan-3-ols monomères. 38
Figure I-9 : Structure simplifiée des procyanidines de type B de la pomme. 39
Figure I-10 : Les dihydrochalcones..... 40
Figure I-11 : Les principaux flavonols de la pomme 40
Figure I-12 : Anthocyanes majeures de la pomme..... 41
Figure I-13 : Schéma global de l'oxydation des composés phénoliques de la pomme par l'oxygène catalysé par la PPO endogène (Sanoner, 2001)..... 45
Figure I-14 : Evolution chimiques des quinones (Nicolas et Potus, 1994 ; Jeantet *et al.*, 2006). 47
Figure I-15 : Représentation schématique des transferts de matière en DII (Bohuon et Raoult-Wack, 2002). 51
Figure I-16 : Représentation schématique de l'effet de la température sur la perte en eau et le gain en soluté en DII – cas de végétaux (Bohuon et Raoult-Wack, 2002). 53
Figure I-17 : Représentation schématique du tissu cellulaire et de la couche superficielle cellulaire en contact de la solution osmotique (Shi et Jun Xue, 2009). 55
Figure I-18 : Courbes théoriques caractérisant le séchage par entraînement (Daudin et Bimbenet, 1983 ; Bimbenet *et al.*, 2002). 57
Figure I-19 : Cinétiques de séchage de tranches de pommes pour différentes températures de l'air de séchage (40, 50 et 60 °C) et pour deux épaisseurs (5 et 9 mm) (Sacilik et Elicin, 2006)..... 58
Figure I-20 : Vitesse de séchage lors d'un séchage convectif de rondelles de pommes fraîches et préalablement imprégnées à deux niveaux en saccharose (Thémelin *et al.*, 1997)..... 61
Figure I-21 : Principaux paramètres influençant la rétention des composés antioxydants dans un fruit, d'après (Santos et Silva, 2008)..... 69
Figure I-22 : Evolution du contenu en acide ascorbique de papayes déshydratées à différentes températures et dans des solutions de saccharose à différentes concentrations (rapport produit / solution : 1/10) (Heng *et al.*, 1990). 73
Figure II-1: Organisation des essais et des analyses. 86
Figure II-2 : Photographie de l'appareil d'aide culinaire..... 89
Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental de Déshydratation-Imprégnation par Immersion..... 90
Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental de séchage par entraînement à l'air chaud (Courtois *et al.*, 2001). 92
Figure II-5 : Chromatogramme des composés étalons de fructose, de glucose et de saccharose et de l'éthanol (solvant d'extraction). 99

Figure II-6 : Chromatogramme du composés étalon de l'acide ascorbique à 242 nm. 100
Figure II-7 : Profil chromatographique en phase inverse à 280 nm des principaux composés phénoliques d'un extrait méthanolique (B) de la variété Marie Ménard. 105
Figure II-8 : Profil chromatographique en phase inverse à 280 nm des principaux composés phénoliques d'un extrait de thiolyse (T) de pomme à cidre de la variété Marie Ménard. 106
Figure III-1: Conservation des échantillons en vue du report de l'extraction des sucres. 120
Figure III-2 : Cinétiques de perte en eau en fonction du temps, lors d'une DII. 140
Figure III-3 : Cinétiques de gain en solutés en fonction du temps lors d'une DII et comparaison de deux méthodes de mesures. 141
Figure III-4 : Comparaison des données obtenues avec la bibliographie pour la perte en eau (a) et le gain en solutés (b). 142
Figure III-5 : Cinétiques d'évolution des teneurs en saccharose (SA_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des gains correspondants (G_{SA}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII. 143
Figure III-6 : Cinétiques d'évolution des teneurs en fructose (F_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_F) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII. 145
Figure III-7 : Cinétiques d'évolution des teneurs en glucose (G_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_G) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII. 146
Figure III-8 : Incidence de la nature et de la concentration de la solution osmotique sur les cinétiques de perte en eau (a) et de teneur en fructose (F_{MS}, b) en fonction du temps, lors d'une DII. 147
Figure III-9 : Cinétiques d'évolution des teneurs en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a, c), et des pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII. 149
Figure III-10 : Cinétiques d'évolution des teneurs en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII. 152
Figure III-11 : Cinétiques d'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PC}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII. 153
Figure III-12 : Cinétiques d'évolution des teneurs en acides hydroxycinnamiques (AH_{MS}) et en acide caféoylquinique (AC_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_{AH} ; P_{AC}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII. 155
Figure III-13 : Cinétiques d'évolution des teneurs en catéchines monomères (CM_{MS} ; a) et en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps et des pertes correspondantes (P_{CM} ; P_{EC}) en fonction de la perte en eau (b, d), lors d'une DII. 157
Figure III-14 : Cinétiques d'évolution des teneurs en dihydrochalcones (DHC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{DHC}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII. 158
Figure III-15 : Incidence de l'année sur les cinétiques de perte en eau (a) et de gain en solutés (« étuve », b) en fonction du temps, lors d'une DII. 160
Figure III-16 : Incidence de l'année sur les cinétiques de teneur en saccharose (SA_{MS} ; a) et en fructose (F_{MS}; b) en fonction du temps, lors d'une DII. 161

Figure III-17 : Incidence de la variété sur les cinétiques de perte en eau en fonction du temps, lors d'une DII. 163

Figure III-18 : Incidence de la variété sur les cinétiques de gain en solutés en fonction du temps, lors d'une DII. 164

Figure III-19 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en saccharose (SA_{MS}) en fonction du temps lors d'une DII. 165

Figure III-20 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en fructose (F_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII. 166

Figure III-21 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII. 167

Figure III-22 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'une DII. 169

Figure III-23 : Incidence de la température sur les cinétiques de perte en eau (a) et de gain en solutés (« étuve », b) en fonction du temps, lors d'une DII. 171

Figure III-24 : Comparaison des données obtenues sur l'incidence de la température sur la perte en eau et sur le gain en soluté avec ceux de Thémelin (1994). 172

Figure III-25 : Incidence de la température sur les cinétiques d'évolution des teneurs en saccharose (SA_{MS}, a) et en fructose (F_{MS}, b) en fonction du temps, lors d'une DII..... 173

Figure III-26 : Incidence de la température sur les cinétiques d'évolution des teneurs en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la perte en eau (b), lors d'une DII. 174

Figure III-27 : Incidence de la température sur les cinétiques d'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en (–)-épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'une DII. 176

Figure III-28 : Estimation des vitesses apparentes de disparition de l'acide caféoylquinique (AC_{MS}) et de la (–)-épicatéchine (EC_{MS}) en fonction du temps, lors d'une DII à 45 °C. 178

Figure III-29 : Cinétiques d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps (a) et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 184

Figure III-30 : Cinétiques d'évolution de la teneur en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a) et de pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 186

Figure III-31 : Cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et de pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 187

Figure III-32 : Cinétiques d'évolution de la teneur en procyanidines (PC_{MS}) en fonction du temps (a) et de pertes correspondantes (P_{PC}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 188

Figure III-33 : Cinétiques de teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS}) et en épicatéchine (EC_{MS}) en fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_{AC}; P_{EC}) en fonction de la teneur en eau (b, d), lors d'un séchage convectif. 190

Figure III-34 : Comparaison des pertes en acide caféoylquinique, en (–)-épicatéchine et en procyanidines en fonction de la teneur en eau, lors du séchage convectif. 191

Figure III-35 : Réaction d'oxydation enzymatique d'un orthodiphénol et devenir de l'orthoquinone formée. 192

Figure III-36 : Evolution de la couleur des cubes de pommes de la variété Marie Ménard (2007) au cours d'un séchage convectif à 45 °C. 193

Figure III-37 : Cinétiques de teneur en dihydrochalcones (DHC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{DHC}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 193

Figure III-38 : Incidence de l'année sur la perte en eau en fonction du temps (a) et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 195

Figure III-39 : Incidence de l'année sur l'évolution des teneurs en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 196

Figure III-40 : Incidence de l'année sur l'évolution des teneurs en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 197

Figure III-41 : Incidence de la année sur l'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'un séchage convectif. 198

Figure III-42 : Incidence de la variété sur la perte en eau en fonction du temps (a) et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 199

Figure III-43 : Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{AA}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 201

Figure III-44 : Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 202

Figure III-45 : Incidence de la variété sur l'évolution des teneurs en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b) et en épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'un séchage convectif. 203

Figure III-46 : Incidence de la température et de l'humidité relative de l'air de séchage sur la cinétique de teneur en eau en fonction du temps (a) et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un séchage convectif. 205

Figure III-47 : Photographies de cubes de pommes de la variété Reinette au bout d'une demi-heure de DII à 45 et à 60 °C. 209

Figure III-48 : Comparaison de la DII et du séchage convectif, à 45 °C, sur l'évolution de la teneur en eau, en acide ascorbique (AA_{MS}), en procyanidines (PC_{MS}) et en acide caféoylquinique (Ac_{MS}) en fonction du temps (a-c, e) et sur les pertes correspondantes en composés phénoliques (P_{PC} ; P_{AC}) en fonction de la teneur en eau (d, f). 211

Figure III-49 : Incidence de la durée de DII sur les cinétiques de teneur en eau (a) et de perte en eau (b) en fonction du temps et sur l'évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (c), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 213

Figure III-50 : Incidence de la durée de DII sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}), en procyanidines (PC_{MS}) et en acide caféoylquinique (AC_{MS}) en fonction du temps (a, c, e) et sur les pertes correspondantes (P_{PP} ; P_{PC} ; P_{AC}) en fonction de la perte en eau (b, d, f), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif... 215

Figure III-51 : Comparaison du brunissement de surface de cubes de pommes (Avrolles, 2007) pour trois durées de DII à 45 °C. 216

Figure III-52 : Cinétiques de teneur en eau (a) et perte en eau (b) en fonction du temps et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (c), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 218

Figure III-53 : Cinétiques d'évolution de la teneur en acide ascorbique (AA_{MS}) en fonction du temps, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif..... 220

Figure III-54 : Cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b) et de la perte en eau (c), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 221

Figure III-55 : Cinétiques de teneur mesurée en procyanidines (PC_{MS}) en fonction du temps (a) et des pertes correspondantes (P_{PC}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 222

Figure III-56 : Cinétiques d'évolution de la teneur en acide caféoylquinique (AC_{MS}) et en épicatéchine (EC_{MS}) fonction du temps (a, c) et des pertes correspondantes (P_{AC} ; P_{EC}) en fonction de la teneur en eau (b, d) lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 224

Figure III-57 : Incidence de la variété sur les cinétiques de teneur en eau en fonction du temps (a) et de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 225

Figure III-58 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en polyphénols totaux (PP_{MS}) en fonction du temps (a) et sur les pertes correspondantes (P_{PP}) en fonction de la teneur en eau (b), lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 227

Figure III-59 : Incidence de la variété sur les cinétiques d'évolution de la teneur en procyanidines (PC_{MS} ; a), en acide caféoylquinique (AC_{MS} ; b), en épicatéchine (EC_{MS} ; c) en fonction du temps, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 228

Figure III-60 : Cinétiques de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau lors d'un séchage avec ou sans imprégnation préalable en saccharose. 231

Figure III-61 : Cinétiques de teneur en eau (courbes) et de perte en polyphénols totaux (P_{PP}), lors d'un séchage avec ou sans imprégnation préalable en saccharose..... 233

Figure III-62 : Cinétiques de teneur en eau (courbes) et de perte en composés phénoliques (barres), lors d'un séchage seul (a, c) ou après DII (b, d), réalisées sur Marie Ménard, récoltes 2007 (a, b) et 2008 (c, d)..... 235

Figure III-63 : Cinétiques de teneur en eau (courbes) et de perte en composés phénoliques (barres), lors d'un séchage seul (a, c) ou après DII (b, d), réalisées sur Avrolles (a, b) et Guillevic (c, d)..... 236

Figure III-64 : Comparaison des pertes en polyphénols totaux (P_{PP} ; a), en procyanidines (P_{PC} ; b), en acide caféoylquinique (P_{AC} ; c) et en (−)-épicatéchine (P_{EC} ; d) en fonction de la teneur en eau lors d'un séchage convectif et d'un enchaînement de DII / séchage convectif, sur la variété Marie Ménard, récolte 2008. 238

Figure IV-1 : Variation estimée de la concentration en oxygène moyenne d ans les cubes de pommes à 45 et à 60 °C. 245

Figure IV-2 : Estimation de la cinétique de dégradation de l'acide ascorbique par oxydation, lors d'une DII à 45 et à 60 °C. 247

Figure IV-3 : Evolutions de l'acide caféoylquinique seul et en présence de PPO (a), et de l'activité résiduelle de la PPO (b) en solution aqueuse tamponnée, non agitée, à 45 et 60 °C, en fonction du temps. 248

Figure IV-4 : Comparaison des pertes en acide ascorbique et en fructose en fonction de la perte en eau, lors de DII à 45 °C. 250

Figure IV-5 : Comparaison des pertes en fructose, en acide caféoylquinique, en (−)-épicatéchine et en phloridzine en fonction de la perte en eau, lors de DII à 45 °C. 251

Figure IV-6 : Comparaison des pertes en fructose et en procyanidines en fonction de la perte en eau, lors de DII à 45 °C. 252

Figure IV-7 : Variation estimée de la concentration en oxygène moyenne dans les cubes de pommes calculée à 45 °C, lors d'un séchage. 255

Figure IV-8 : Estimation de la cinétique de dégradation de l'acide ascorbique par oxydation, lors d'un séchage à 45 °C. 256

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition moyenne d'une pomme (Demigné *et al.*, 2003 ; APRIFEL, 2009). 32
Tableau I-2 : Quantification dans les pommes de table et les pommes à cidre des grandes classes de polyphénols de la pomme. 42
Tableau I-3 : Comparaison de la composition de la pomme fraîche et de la pomme séchée à deux niveaux de teneur en eau (X', en $g.100g^{-1}$, base humide) (Root et Barrett, 2005). . 50
Tableau I-4 : Impact de différents procédés de déshydratation sur la concentration en acide ascorbique de divers fruits 70
Tableau I-5 : Evolution des polyphénols totaux et de l'acide ascorbique, du brocoli, en fonction de la température et de la vitesse de l'air de séchage (Mrkic *et al.*, 2006). 73
Tableau I-6 : Rétention des composés phénoliques de fraises après différents traitements[1]. .. 76
Tableau II-1 : Récapitulatif des essais et des différentes analyses effectuées. 87
Tableau II-2 : Paramètres de détection et de quantification des sucres et de l'acide ascorbique. 99
Tableau II-3 : Gradient de la phase mobile utilisée pour l'analyse des polyphénols. 104
Tableau II-4 : Paramètres de détection en UV-Visible et de quantification des principaux composés phénoliques d'un extrait méthanolique (B) de la variété Marie Ménard..... 105
Tableau II-5 : Paramètres de détection en UV-Visible et de quantification des principaux composés phénoliques d'un extrait de thiolyse (T) de pomme à cidre de la variété Marie Ménard. 107
Tableau III-1 : Mise au point de l'extraction des sucres. 115
Tableau III-2 : Mise au point de l'extraction de l'acide ascorbique. 116
Tableau III-3 : Changement de colonne CLHP pour l'analyse des sucres..... 118
Tableau III-4 : Effet d'une modification de la température et de la nature de la phase mobile sur l'analyse des sucres par CLHP. 118
Tableau III-5 : Limites de détection et de quantification et domaine de linéarité de la méthode d'analyse développée pour l'analyse des sucres et de l'acide ascorbique. 119
Tableau III-6 : Conservation des échantillons à 4 °C en vue du report de l'analyse CLHP de l'acide ascorbique. 121
Tableau III-7 : Mise au point d'un protocole de broyage des échantillons pour l'analyse des composés phénoliques. 122
Tableau III-8 : Influence de la teneur en saccharose sur les mesures des teneurs en composés phénoliques, ($mg.g^{-1}$ MS de pomme initiale) mesurées après thiolyse. 124
Tableau III-9 : Test de Student (hypothèse nulle) sur la modification de la mesure de la teneur en flavan-3-ols par des teneurs croissantes en saccharose. 125
Tableau III-10 : Teneurs moyennes (en mg ou $g.g^{-1}$ MS) à l'état frais dans le parenchyme des pommes pour les trois années de récolte étudiées. 128
Tableau III-11 : Comparaison des teneurs en acide ascorbique ($mg.kg^{-1}$ MF) des variétés Gala et Reinette aux valeurs trouvées dans la littérature. 130
Tableau III-12 : Comparaison des teneurs en polyphénols totaux ($g.kg^{-1}$ MF) mesurées sur les variétés Gala et Reinette aux valeurs trouvées dans la littérature. 131
Tableau III-13 : Teneurs en composés phénoliques moyennes ($mg.g^{-1}$ MS) des pommes fraîches en fonction de la variété et de l'année de récolte. 134
Tableau III-14 : Caractérisation des procyanidines sur pommes fraîches en fonction de la variété et de l'année de récolte. 134

Tableau III-15 : Comparaison des teneurs moyennes en acide ascorbique et en polyphénols dans le parenchyme des pommes entre l'état frais (PF) et de l'état initial (0), selon les variétés et les années de récolte. 136

Tableau III-16 : Ecarts-types calculés pour la perte en eau et les teneurs et les pertes respectives en sucres et en acide ascorbique pour les deux essais de répétabilité, lors d'une DII. 151

Tableau III-17 : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'une DII. 154

Tableau III-18 : Ecarts-types pour les teneurs et pertes respectives en composés phénoliques, calculés sur Marie Ménard (n = 3), récolte 2007, lors d'une DII. 159

Tableau III-19 : Pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose (G_{SA}), la perte en fructose (P_F) et en glucose (P_G) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet année lors d'une DII. 161

Tableau III-20 : Pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose (G_{SA}), la perte en fructose (P_F) et en glucose (P_G) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet variété lors d'une DII. 166

Tableau III-21 : Pentes des régressions linéaires entre la perte en polyphénols totaux (P_{PP}), en procyanidines (P_{PC}), en acide caféoylquinique (P_{AC}) et en (–)-épicatéchine (P_{EC}) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet variété lors d'une DII. 168

Tableau III-22 : Evolution du degré de polymérisation moyen pour différentes variétés de pommes, lors d'une DII. 170

Tableau III-23: Pentes des régressions linéaires entre le gain en saccharose (G_{SA}), la perte en fructose (P_F) et en glucose (P_G) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet température lors d'une DII. 173

Tableau III-24 : Pentes des régressions linéaires entre la perte en polyphénols totaux (P_{PP}), en procyanidines (P_{PC}), en acide caféoylquinique (P_{AC}) et en (–)-épicatéchine (P_{EC}) et la perte en eau (PE), relatives à l'étude de l'effet température, lors d'une DII. 175

Tableau III-25 : Incidence de la température sur l'évolution du degré de polymérisation moyen sur différentes variétés de pommes, lors d'une DII. 177

Tableau III-26 : Constantes de vitesse apparentes de disparition obtenues en supposant une cinétique du premier ordre pour l'acide caféoylquinique (AC_{MS}) et de la (–)-épicatéchine (EC_{MS}), sur différentes variétés, lors d'une DII à 45 °C et à 60 °C. 178

Tableau III-27 : Valeurs des diffusivités apparentes de l'eau estimées sur les trois expériences réalisées sur Marie Ménard, récolte 2008, lors d'un séchage convectif à 45 °C. 185

Tableau III-28 : Répétabilité de l'évolution des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'un séchage convectif. 189

Tableau III-29 : Résumé des pertes en acide ascorbique et en composés phénoliques pour Marie Ménard, récolte 2008. 194

Tableau III-30 : Ecarts-types (n = 3) pour les différentes mesures faites au cours d'un séchage convectif. 194

Tableau III-31 : Valeurs des pentes[1] (h^{-1}) des droites de régressions calculées sur les teneurs réduites en polyphénols totaux et en différents composés phénoliques en fonction du temps, étudiées pour l'effet année, lors d'un séchage convectif. 197

Tableau III-32 : Diffusivités apparentes de l'eau estimées pour différentes variétés récoltées 2007. 200

Tableau III-33 : Valeurs des pentes[1] (h^{-1}) des droites de régressions calculées sur les teneurs réduites en polyphénols totaux et en différents composés phénoliques en fonction du temps, étudiées pour l'effet variété, lors d'un séchage convectif. 202

Tableau III-34 : Evolution du degré de polymérisation moyen des procyanidines des différentes variétés de pommes étudiées, lors d'un séchage convectif. 204

Tableau III-35 : Diffusivité apparente de l'eau calculée pour différentes conditions de séchage. 206

Tableau III-36 : Incidence de la température et de l'humidité relative sur la perte finale en acide ascorbique, lors d'un séchage convectif. 206

Tableau III-37 : Ecart type (n = 3) pour les différentes variables étudiées, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 217

Tableau III-38 : Détermination des unités constitutives et du degré de polymérisation moyen des procyanidines, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 223

Tableau III-39 : Incidence de la variété sur le gain en soluté (en DII), la teneur en eau post DII, la diffusivité apparente de l'eau (au cours du séchage) et le temps pour atteindre une teneur en eau de 0,25 $g.g^{-1}$ MS. 226

Tableau III-40 : Evolution du degré de polymérisation moyen sur différentes variétés de pommes, lors d'un enchaînement DII / séchage convectif. 229

Tableau III-41 : Comparaison de la durée de séchage de pommes avec ou sans imprégnation préalable. 230

Tableau III-42 : Comparaison des diffusivités apparentes de l'eau estimées lors du séchage de pommes avec ou sans imprégnation préalable. 232

Tableau IV-1 : Principaux mécanismes permettant d'expliquer la disparition des différents composés antioxydants de la pomme lors d'une DII. 244

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.

La consommation régulière de fruits, sous forme fraîche ou transformée, est largement préconisée pour son effet bénéfique sur la santé. Les polyphénols contenus dans les fruits suscitent un intérêt croissant de la part des nutritionnistes, des industriels et des consommateurs, du fait de leurs propriétés antioxydantes et de leur rôle dans la prévention de certaines formes de cancers et des maladies cardiovasculaires. La pomme est naturellement riche en polyphénols et sa consommation courante la rend très intéressante en termes d'apports journaliers. Néanmoins, l'impact des procédés de transformation sur le devenir des composés antioxydants est peu étudié.

Au cours de cette thèse, deux procédés, la déshydratation-imprégnation par immersion (DII) et le séchage convectif, ont été examinés séparément et combinés. Différentes variétés de pommes de table (Belchard®, Royal Gala et Reinette grise du Canada) et de pommes à cidre (Avrolles, Guillevic et Marie Ménard) ont été sélectionnées, sur trois années consécutives. Pour chacun des procédés, les cinétiques de déshydratation et de dégradation de l'acide ascorbique et des différentes classes de polyphénols ont été suivies, les concentrations en antioxydants étant mesurées par CLHP-UV-BD ; pour la DII, deux températures (45 et 60 °C) ont été étudiées. L'évolution des teneurs en sucres (fructose, glucose et saccharose) au cours de la DII a également été mesurée, par CLHP-IR.

Après avoir mis au point les méthodes analytiques permettant de quantifier l'acide ascorbique et les composés phénoliques sur produits sucrés, ces composés ont été suivis en fonction du temps de procédé.
En DII, un impact significatif de l'année de récolte a été observé sur les transferts, plus important que celui attribuable à la variété. Les transferts s'intensifient avec la température qui a aussi un impact négatif sur la rétention en antioxydants. Toutefois, les résultats font ressortir des différences de comportement significatives entre les polyphénols et l'acide ascorbique. La perte en acide ascorbique est très rapide, essentiellement due à l'oxydation et l'entraînement par l'eau. En ce qui concerne les polyphénols, leur rétention diffère selon leur structure chimique. Les procyanidines, composés polymérisés et capables de créer des interactions avec les composés des parois cellulaires, subissent très peu de pertes. Par contre, les acides hydroxycinnamiques, substrats préférentiels de la polyphénoloxydase et de faible masse moléculaire, enregistrent une perte plus importante.
Par comparaison, le séchage convectif préserve mieux l'acide ascorbique et les composés phénoliques, sans différences marquées selon leur structure chimique. De plus, la variété semble avoir une faible incidence sur les transferts.
Lors de l'enchaînement de DII / Séchage proposé, la DII, même si elle ne représente que 10% du temps de traitement, est responsable d'environ la moitié des pertes finales en polyphénols, avec des différences entre composés similaires à celle déjà décrites en DII et en séchage convectif. L'imprégnation en saccharose peut être néanmoins intéressante pour masquer l'astringence des procyanidines et améliorer les qualités gustatives des pommes séchées.

Mots-clés : Acide ascorbique, Brunissement enzymatique, Déshydratation-Imprégnation par Immersion (DII), Diffusion, Oxydation, Polyphénols, Séchage convectif, Sucres.

Laboratoire : UMR INRA-AgroParisTech-CNAM 1145 GENIAL Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, 91744 MASSY Cedex.