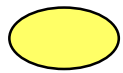
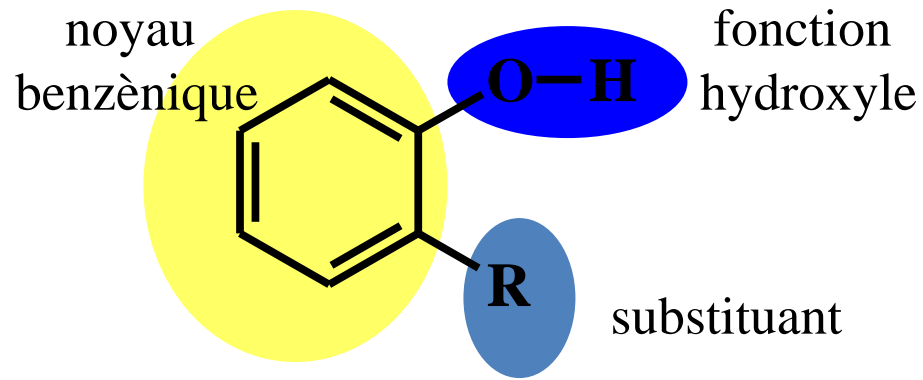


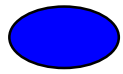
Plan

- Les polyphénols (généralités, nomenclature, structures, diversité dans les aliments).
- Pourquoi s'oxydent-ils ? (oxydation non enzymatique).
- L'oxydation enzymatique des polyphénols
- La réactivité des quinones
- Les conséquences de l'oxydation
 - La couleur (brunissement, jus, thé, vin, cidre...)
 - Le goût (des tanins « néoformés »)
 - Les propriétés antioxydantes
- Contrôler/limiter l'oxydation des polyphénols ?
- Conclusion/discussion

Définition d'un composé phénolique



hydrophobe



hydrophile, caractère acide



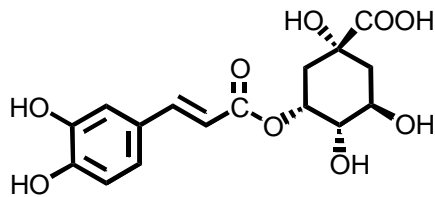
+/- hydrophile



**Solubilité
et
Réactivité**

Définition d'un composé phénolique

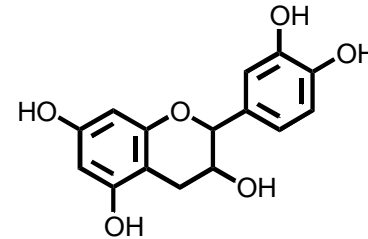
Le terme « **polyphénols** » : ne devrait s'appliquer qu'aux molécules possédant plusieurs fonctions phénols



Acide 5-*O*-caféoylquinique
(acide chlorogénique)



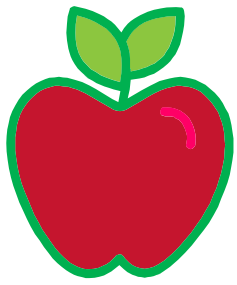
1 noyau phénolique



Catéchine



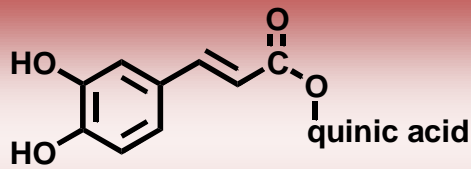
2 noyaux phénoliques



Une très grande diversité de structures

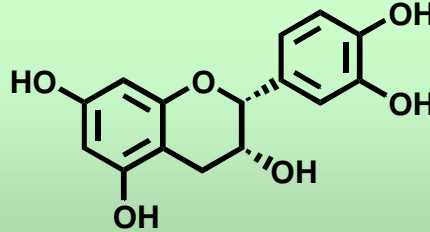
Les 6 classes de polyphénols de la pomme

Acides hydroxycinnamiques



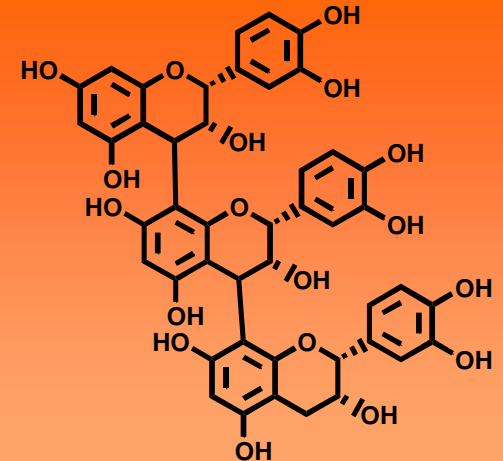
Acide Caféoylquinique (acide chlorogénique)

Catéchines



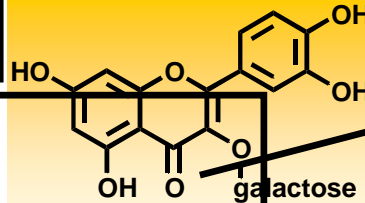
(-)-Epicatéchine

Procyanidines = tanins condensés



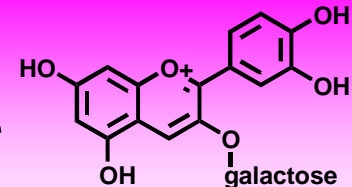
Procyanidine trimère

Flavonols



Hyperoside

Anthocyanes



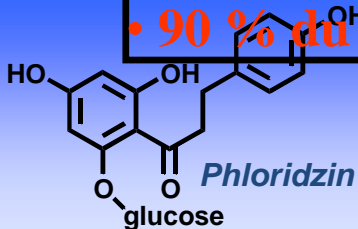
Idéaine

Spécifiques de la pomme

Dihydrochalcones

• dans tout le fruit

• 90 % du total des polyphénols



Phloridzin

Essentiellement dans la peau

Autres polyphénols courants

Quelques exemples

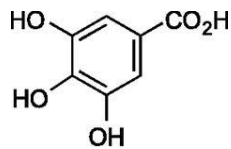
Isoflavones

Soja



Acides Benzoïques

Fruits rouges



gallic acid (GA)

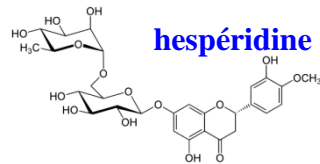
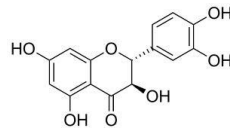


Flavanones & Flavanonols



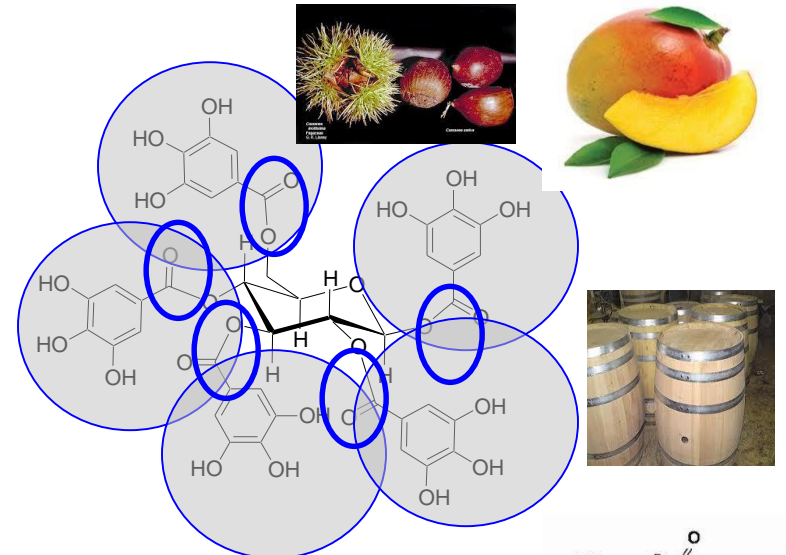
Agrumes

taxifolin



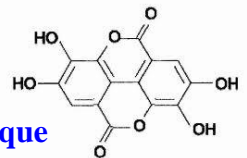
Tanins hydrolysables

Phenolic polyesters of glucose



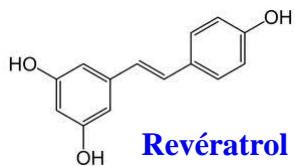
Ex : pentagalloylglucose

Acide ellagique



Stibenes

Raisin and Vins



Une idée de leur teneur dans les aliments...

Quantités de polyphénols
(en mg) contenues dans
une ration pour différents
aliments

<http://phenol-explorer.eu/>

	Chromatographie	Folin
Pomme de Terre (200 g)	28	57
Tomate (100 g)	8	37
Laitue (100 g)	9	23
Onions (20 g)	7	18
Pomme (200 g)	239	440
Cerise (50 g)	276	276
Chocolat noir (20 g)	102	168
Jus d 'orange (100 ml)	22	75
Vin rouge (125 ml)	97	225
Café (200 ml)	150	179
Thé noir (200 ml)	138	200

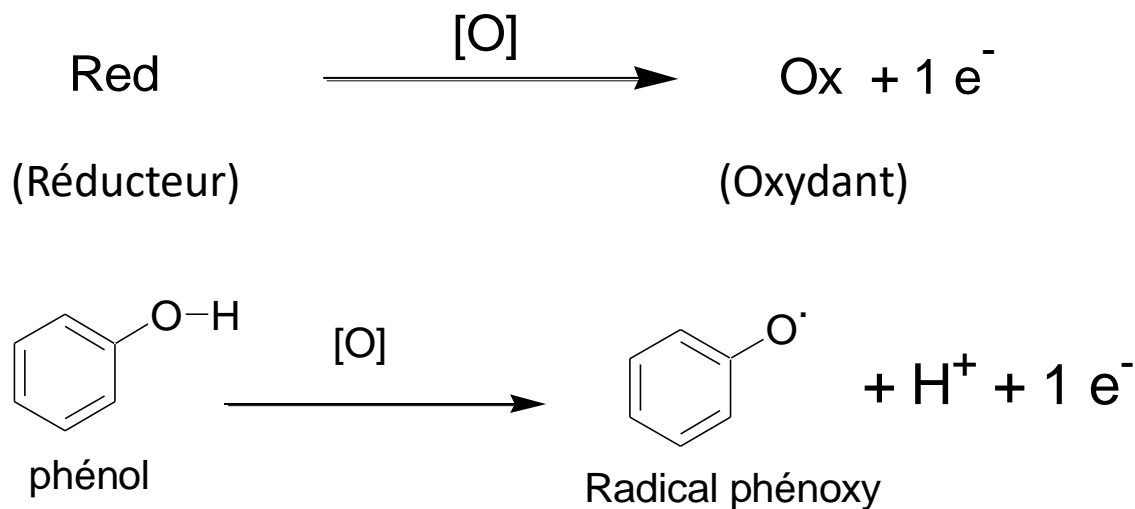
Données très
variables selon
les méthodes
utilisées
...
Grandes
variabilités
dans les
matières
premières et
aussi selon les
procédés,

*D 'après Scalbert et
Williamson, The Journal
of Nutrition, 130, 2000*

Pourquoi s'oxydent-ils...?

Les composés phénoliques sont de bons réducteurs

Définition d'un composé réducteur : un molécule qui a (de par sa structure chimique) une forte aptitude à perdre 1 ou plusieurs électrons...(en d'autres termes à s'oxyder facilement.)

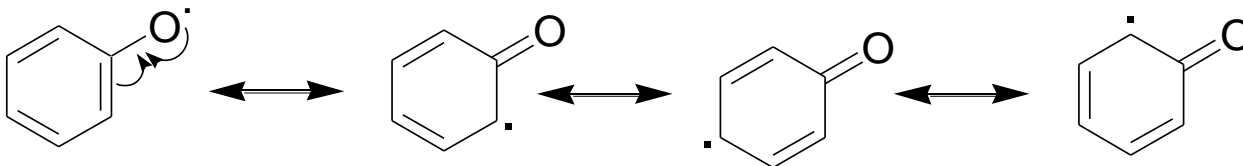


Phénol et Radical phénoxy forme un couple réducteur/oxydant RED/OX

Pourquoi s'oxydent-ils...?

Les composés phénoliques sont de bons réducteurs

- forte densité électronique due au système de doubles liaisons conjuguées des cycles aromatiques substitués par une/des fonctions hydroxyles présentant aussi une forte densité électronique

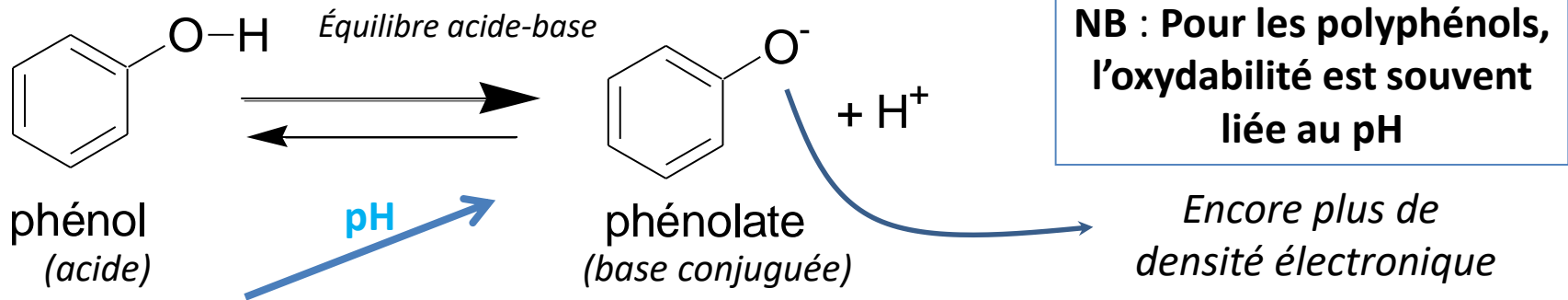


*Le radical phénoxy est stabilisé
par résonance (plusieurs formes mésomères)*

Pourquoi s'oxydent-ils...?

Les composés phénoliques sont de bons réducteurs

- Caractère acide de la fonction hydroxyle (équilibre avec forme phénolate)

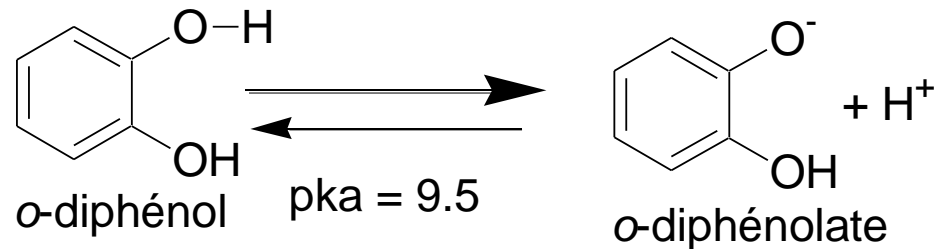
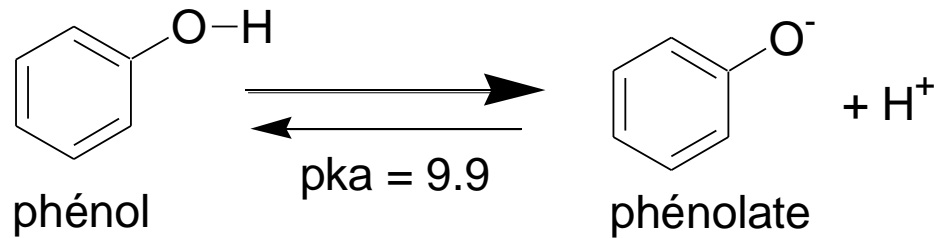


Conséquence : forte aptitude à perdre un électron...d'autant plus facilement que le pH augmente.

En d'autres termes:

La forme phénolate est plus facilement oxydable que la forme phénol

Pourquoi s'oxydent-ils...?



Aux pHs de la plupart des aliments contenant des polyphénols (pHs acides entre 3 et 5), c'est la forme phénol qui domine largement

Pourquoi s'oxydent-ils...?



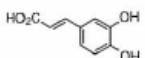
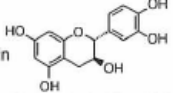
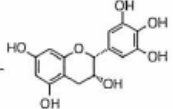
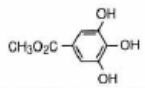
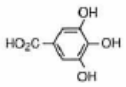
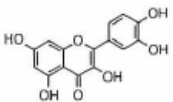
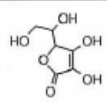
Notion de potentiel redox (E)

Permet de positionner le couple oxydant/réducteur sur une échelle

Plus le potentiel est élevé plus l'oxydant est fort (plus le réducteur du couple est faible)

**Pour les phénols
Plus le pH augmente
et plus le pouvoir réducteur augmente
(le E diminue)...
....plus ils s'oxydent facilement**

Table 1 Dissociation constants and reduction potentials of some semi-quinone/phenol systems of relevance to wine at pH 0, 3.5, and 7. (Acid-base dissociation constants obtained from references [70-72,107,108].)

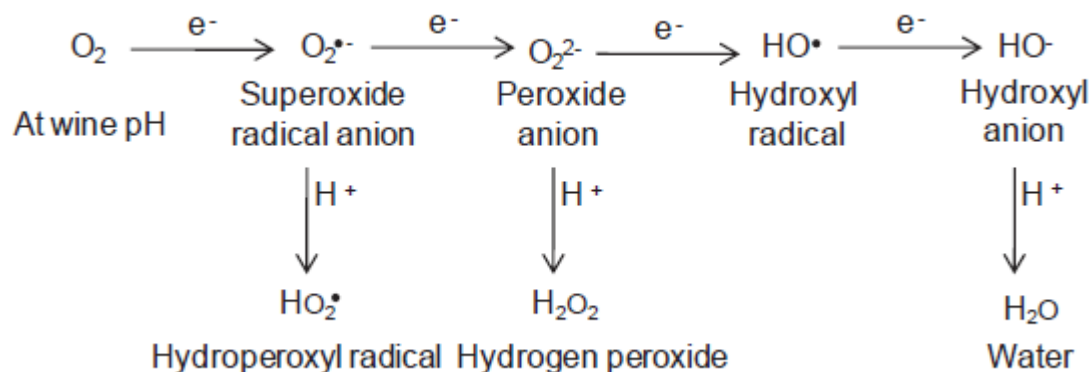
ArO ⁻ + e ⁻ + H ⁺ ⇌ ArOH	pK _r	pK ₁	pK ₂	E ₀ ² V	E _{3.5} ² V	E ₇ ² V
Catechol 	5.0	9.45	12.8	1.06 ^a	0.85 ^h	0.53 ^a
3,5-Dihydroxy-anisole 	6.7	9.30	11.3	1.28 ^h	1.07 ^h	0.84 ^b 0.85 ^e
Caffeic acid 	4.6	7.6	11.85	1.09 ^h	0.88 ^h	0.54 ^c 0.55 ^e
(+)-Catechin 	4.6	A, 9.41 B, 8.64	A, 11.26 B, 13.26	1.12 ^h	0.91 ^h	0.57 ^c
(-)-Epigallo-catechin 	5.5			0.93 ^d	0.73 ^d	0.42 ^b 0.43 ^e
Methyl gallate 	4.4 9.2	8.03	11.6	1.12 ^h	0.91 ^h	0.56 ^b 0.56 ^e
Gallic acid 	5.0	8.73	12.4	0.98 ^h	0.78 ^h	0.45 ^f
Quercetin 	4.2 9.4	6.74 9.02	11.55			0.33 ^g
Ascorbic acid 	-0.45	4.2	11.5	0.99 ^a	0.55 ^h	0.30 ^a

Pourquoi s'oxydent-ils...?

Pour qu'un phénol (réducteur) s'oxyde....il faut qu'un oxydant se réduise !

On considère toujours (au moins) 2 couples d'oxydo-réduction »

Dans les aliments : le **dioxygène**, en particulier certaines formes réactives de l'oxygène (ROS) jouent ce rôle d'oxydant



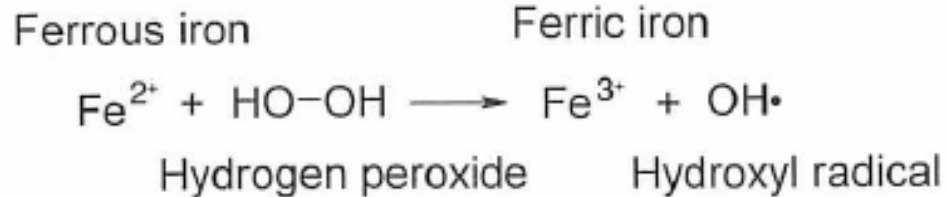
Les différentes formes réactives de l'oxygènes présentes aux pHs du vin
(Danilewicz 2003; Waterhouse & Laurie 2006).

Pourquoi s'oxydent-ils...?

Les métaux de transition Fe²⁺/Fe³⁺ et Cu⁺/Cu²⁺ jouent souvent un rôle essentiel de catalyseur de l'oxydation des polyphénols dans les aliments

Ils entrent dans des chaînes d'oxydo-réduction qui consomment l'oxygène disponibles et qui oxydent les polyphénols

La réaction de Fenton

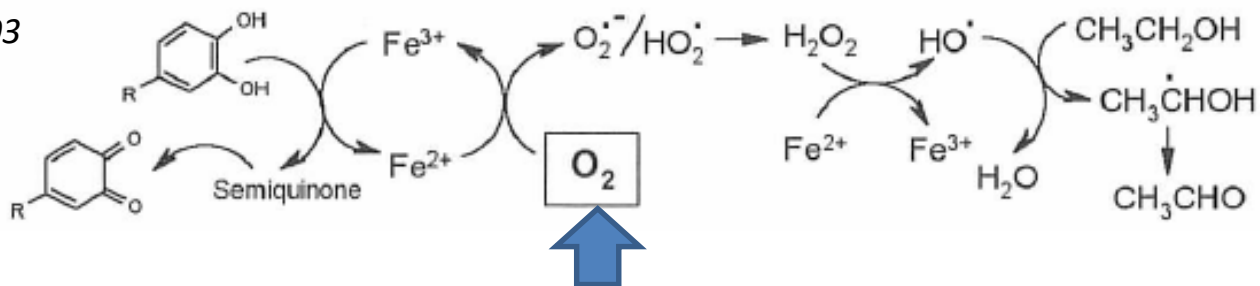


Régénère le Fe³⁺ à partir du Fe²⁺...

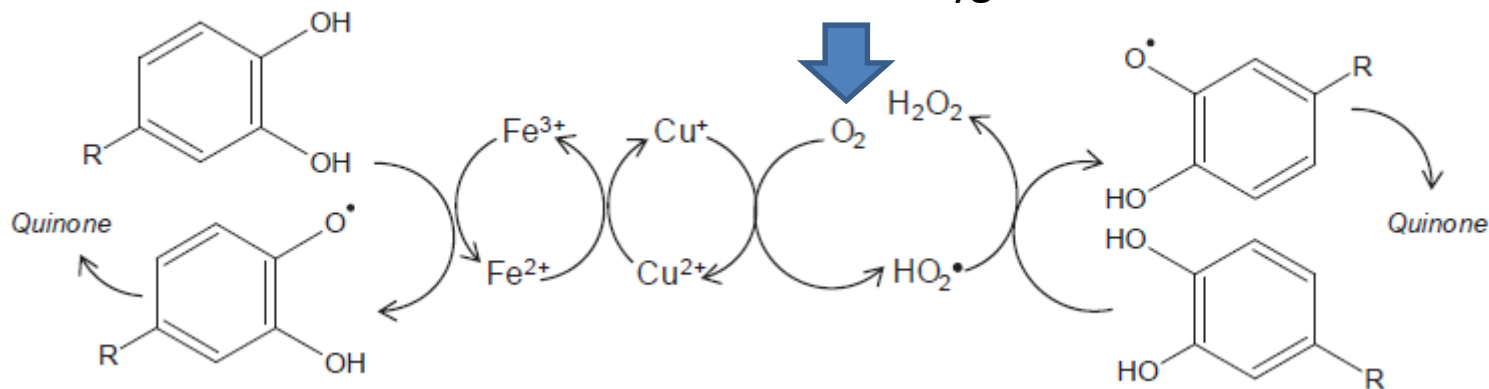
Oxydation non enzymatique

Exemples de chaine d'oxydo-réduction pour expliquer l'oxydation des composés phénoliques dans un modèle alimentaire (ici le vin) avec parallèlement une consommation du dioxygène.

Danilewicz 2003



Consommation du dioxygène



Danilewicz, J. C., Secombe, J. T., & Whelan, J. (2008). Mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulfur dioxide in model wine and wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59, 128-136.

Oxydation enzymatique des composés phénoliques

Un phénomène très répandu

Banane



Prunes

Thé noir / Thé vert



Pruneaux



Avocat



Pomme



Champignons



Jus de pomme

Oxydation enzymatique des composés phénoliques

La pomme et le cidre

Lavage
des fruits



Les pommes



Le cidre

Râpage



La râpure

Le pressurage



Le moût

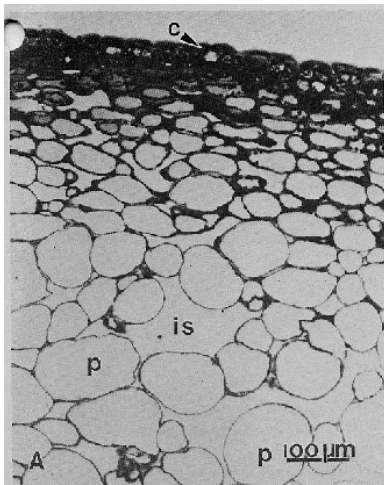
Le moût de pomme



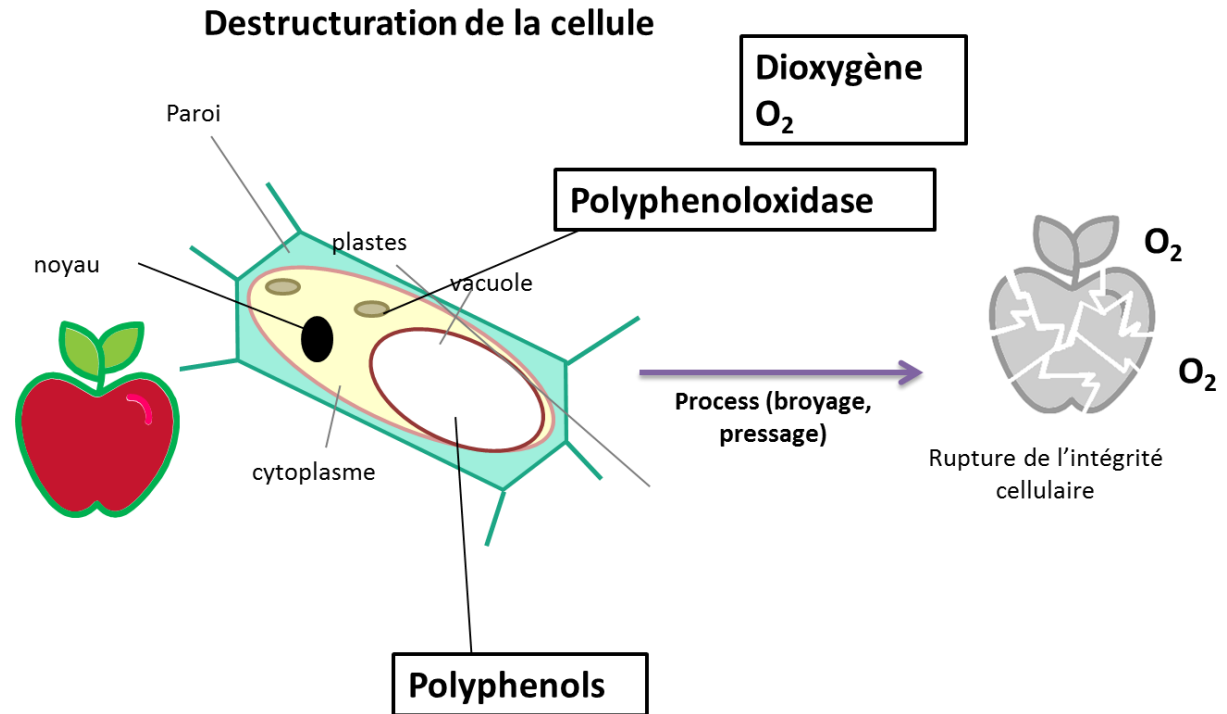
Le marc

Oxydation enzymatique des composés phénoliques

Le rôle essentiel des polyphénoloxydases

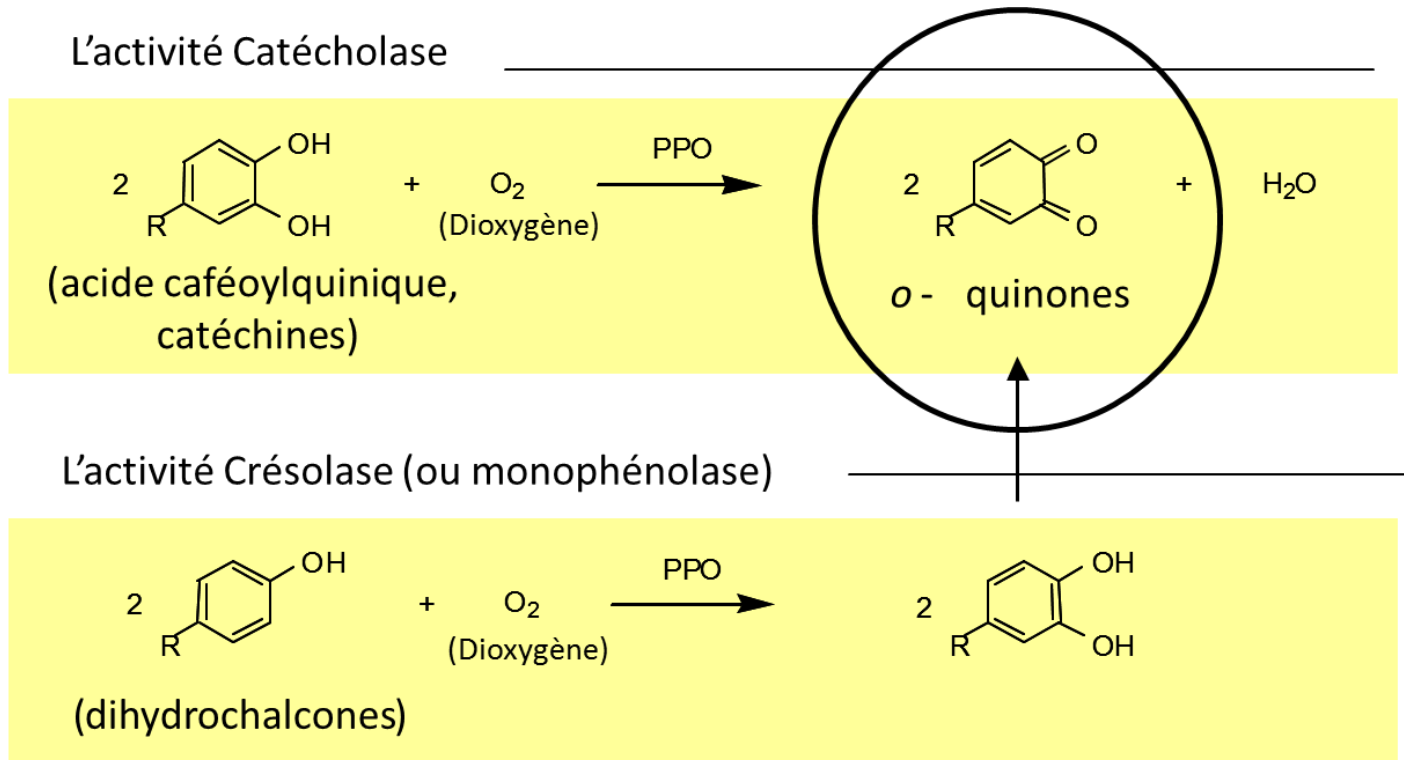


Microscopie tissus de pomme
(extrait de Gregory Glenn and
Poovaiah (1987)
Post Harvest Pomology Newsletter,
5(1): 10-19



Oxydation enzymatique des composés phénoliques

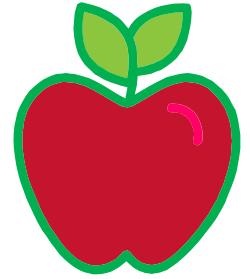
Réactions catalysées par la Polyphénoloxidase (PPO)



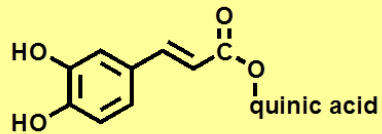
NB : les PPOs sont des enzymes à 2 substrats: un composé phénolique et le dioxygène
NB: les PPOs des végétaux sont généralement insolubles (liées aux membranes et éliminables par filtrations, clarification...)

NB : le produit de la réaction enzymatique est une **quinone**

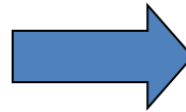
Oxydation enzymatique des composés phénoliques



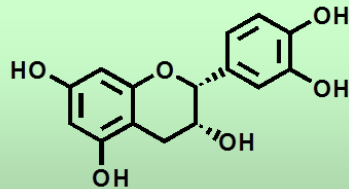
Les principaux substrats de la PPO de la pomme



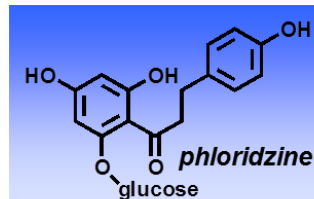
Acide 5-caféoylquinique



Substrat préférentiel



(-)-epicatéchine



Substrats secondaires

Oxydation enzymatique des composés phénoliques

D'autres enzymes peuvent intervenir dans certains cas

Les peroxydases (dans la plupart des végétaux, *a priori* beaucoup moins impliquées car le second substrat est le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 ...donc beaucoup moins disponible que le dioxygène)



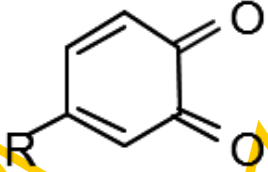
Les laccases
(classée parmi les PPO)

Le plus souvent fongiques ou bactérienne (ex: pommes « pourries » dans l'industrie cidricole et des jus de fruits)

Rq: laccase: même réaction que PPO mais plus résistante, soluble, et plus large spectre de substrats phénoliques (p-phénols)

Réactivité des quinones

o-quinones



*Les o-Quinones sont
très réactives*

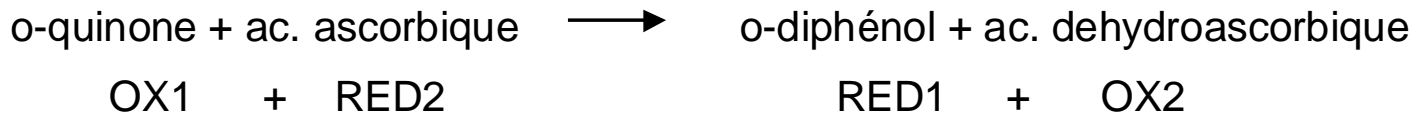
**De multiples réactions
conduisant à de multiples
produits
d'oxydation**

- Oxydo-réductions (dont oxydo-réductions couplées)
- Dismutation inverse (formation d'espèces radicalaires, ex: semi-quinones)
- Réactions d'addition (avec un autre composé phénoliques): dimérisation, oligomérisation, polymérisation
- Réactions de réarrangement intramoléculaire (additions intramoléculaires)

Réactivité des quinones

Oxydo-réductions

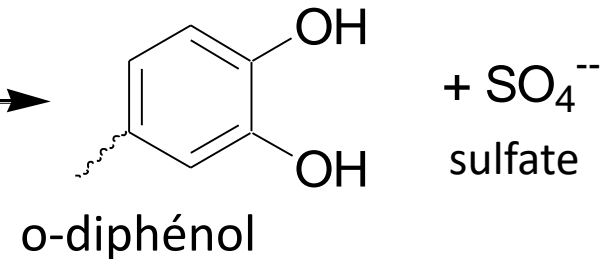
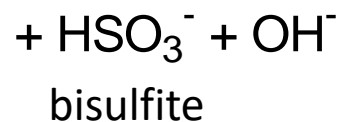
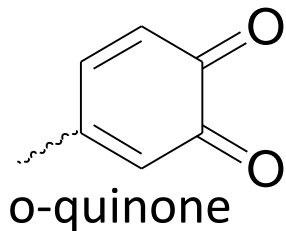
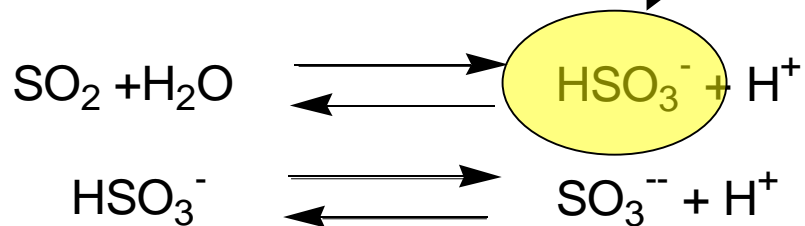
Exemple 1 : rôle de l'acide ascorbique (vitamine C)



 *inhibition du brunissement*

Exemple 2 : rôle des sulfites

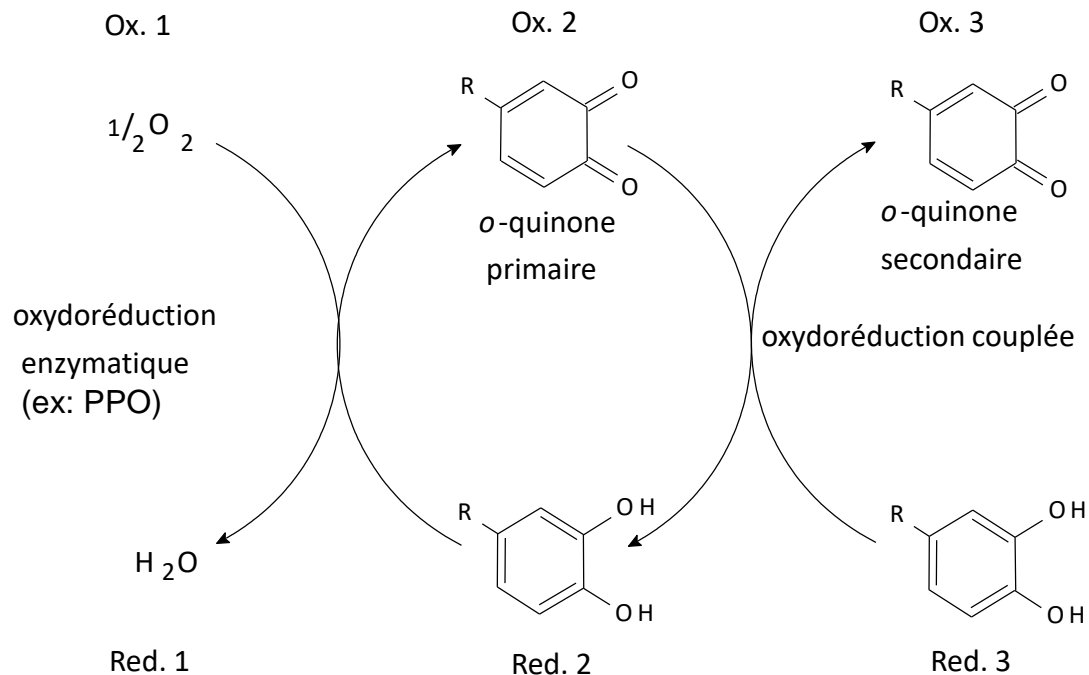
95 % au pH des aliments



Réactivité des quinones

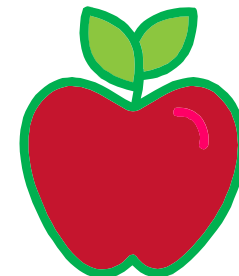
Oxydo-réductions

L'oxydo-réduction couplée (un cas particulier d'oxydo-réduction qui implique plusieurs couples de polyphénols)



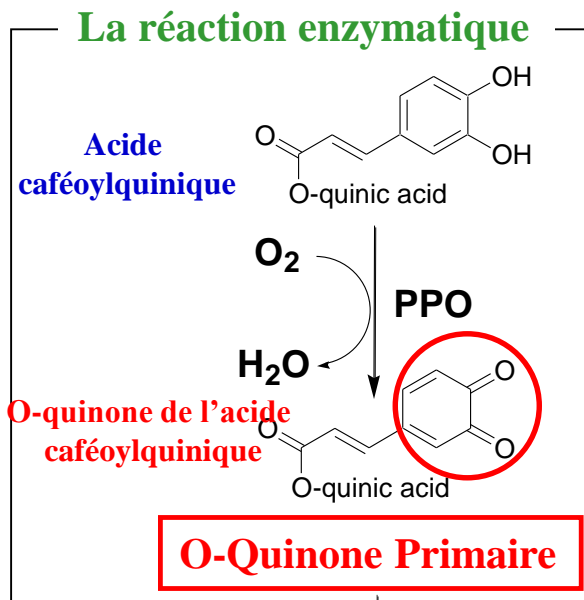
NB : des composés phénoliques non substrats des PPOs sont néanmoins oxydé de cette manière

Réactivité des quinones

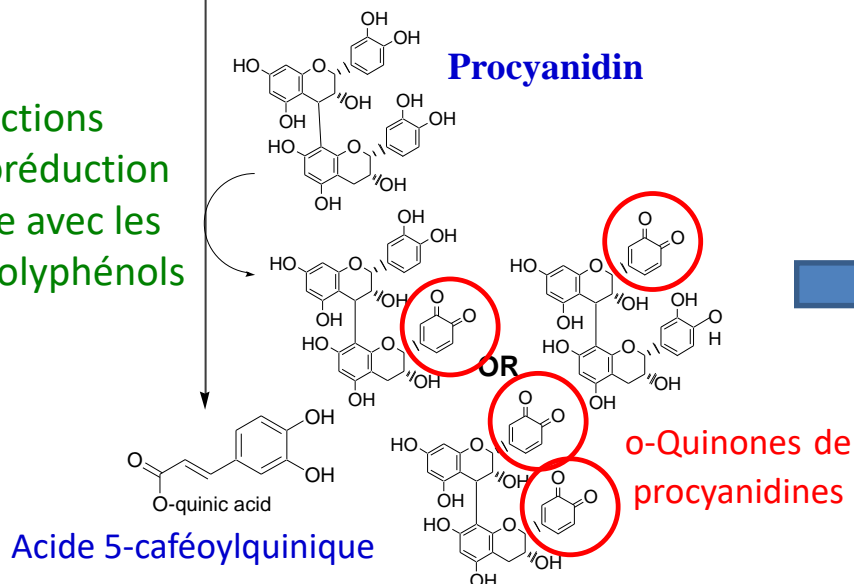


L'oxydo-réduction couplée des tanins de la pomme

Les tanins de la pomme (oligomères et polymères de procyanidines) sont oxydés selon ce mécanisme lors de l'élaboration des jus de pomme et des cidres



Réactions d'oxydoréduction couplée avec les autres polyphénols



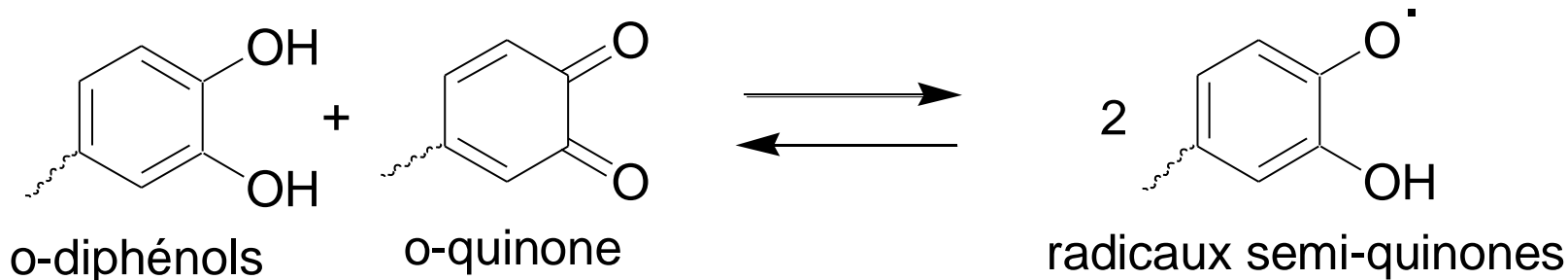
o-Quinones secondaires

Les quinones de tanins ainsi formées évoluent rapidement pour donner des « tannins oxydés » (encore mal connus...)

Réactivité des quinones

Réactions de transferts d'électrons

Dismutation inverse : génération de radicaux semi-quinone



Favorisée quand [quinone] \ll [o-diphénols]

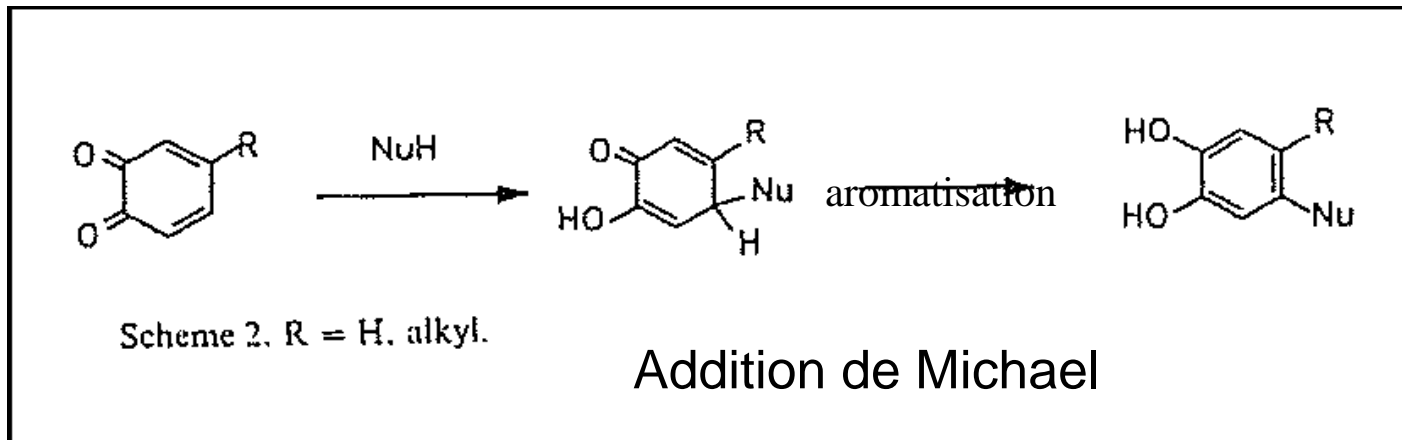
Additions
radicalaires

Polyphénols
« néoformés »

Réactivité des quinones

Réactions d'addition

Réactions d'additions nucléophiles



**Nu = autres polyphénols, fonction amine
et thiols (fonctions thiols ou amines de
protéines, acides aminés, glutathion,
sulfites...**

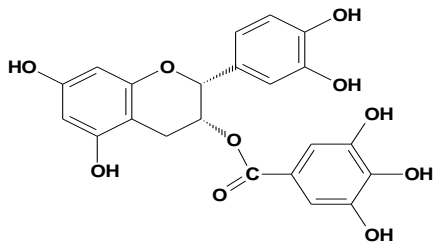
Réactivité des quinones

Réactions d'addition intermoléculaire

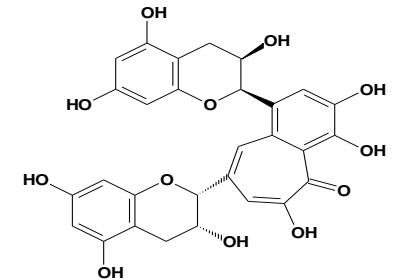


Épicatéchine gallate

(couplage oxydatif)

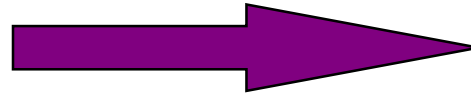


Les catéchines du thé

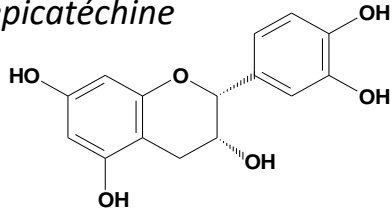


théaflavines

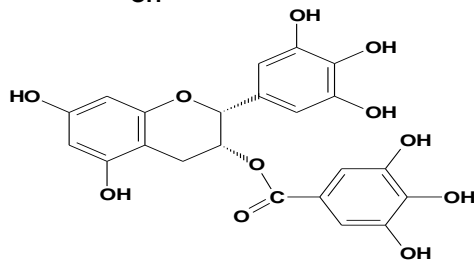
oxydation enzymatique



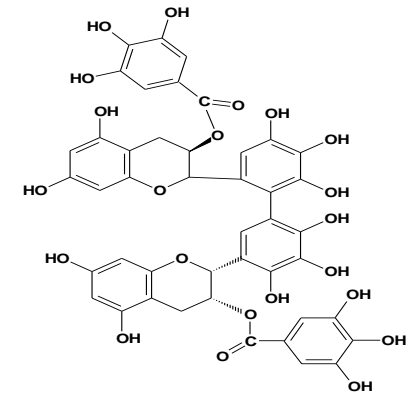
épicatéchine



polyphenol oxydases



Épigallocatechine gallate



bisflavanols

30 % du poids sec
des feuilles de thé

Réactivité des quinones

Réactions d'addition Intramoléculaires

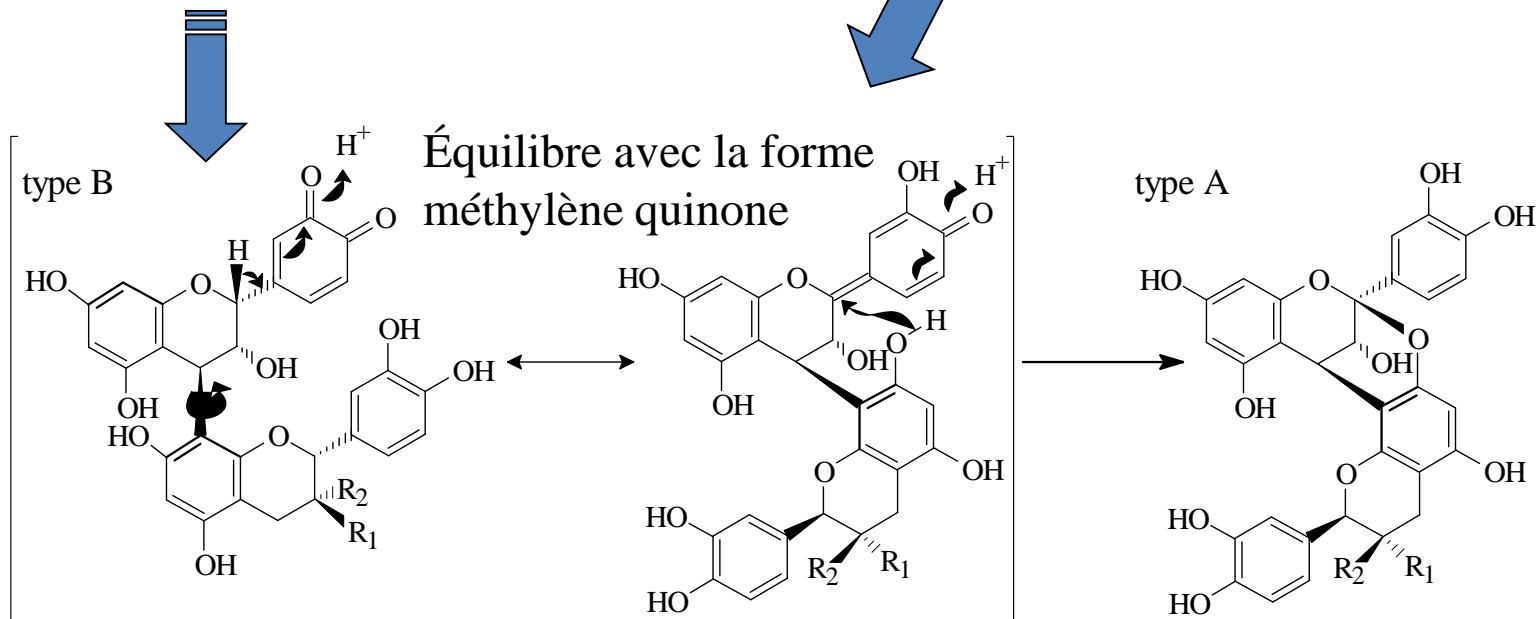


Ex: oxydation des tanins condensés

Oxydation d'une procyanidine
(type B) par oxydoréduction
couplée

Addition nucléophile
intramoléculaire

Cidres
et
Jus de pommes



Poupard et al., 2011

Formation d'une procyanidine
(de type A)

Les conséquences de l'oxydation des composés phénoliques

Les conséquences de l'oxydation des composés phénoliques



Cidres et
Jus de pommes



Oxydation des
dihydrochalcones
et
des catéchines

Couleur



Thé vert
versus Thé noir



Oxydation des
Catéchines



Vieillessement des
vins rouges

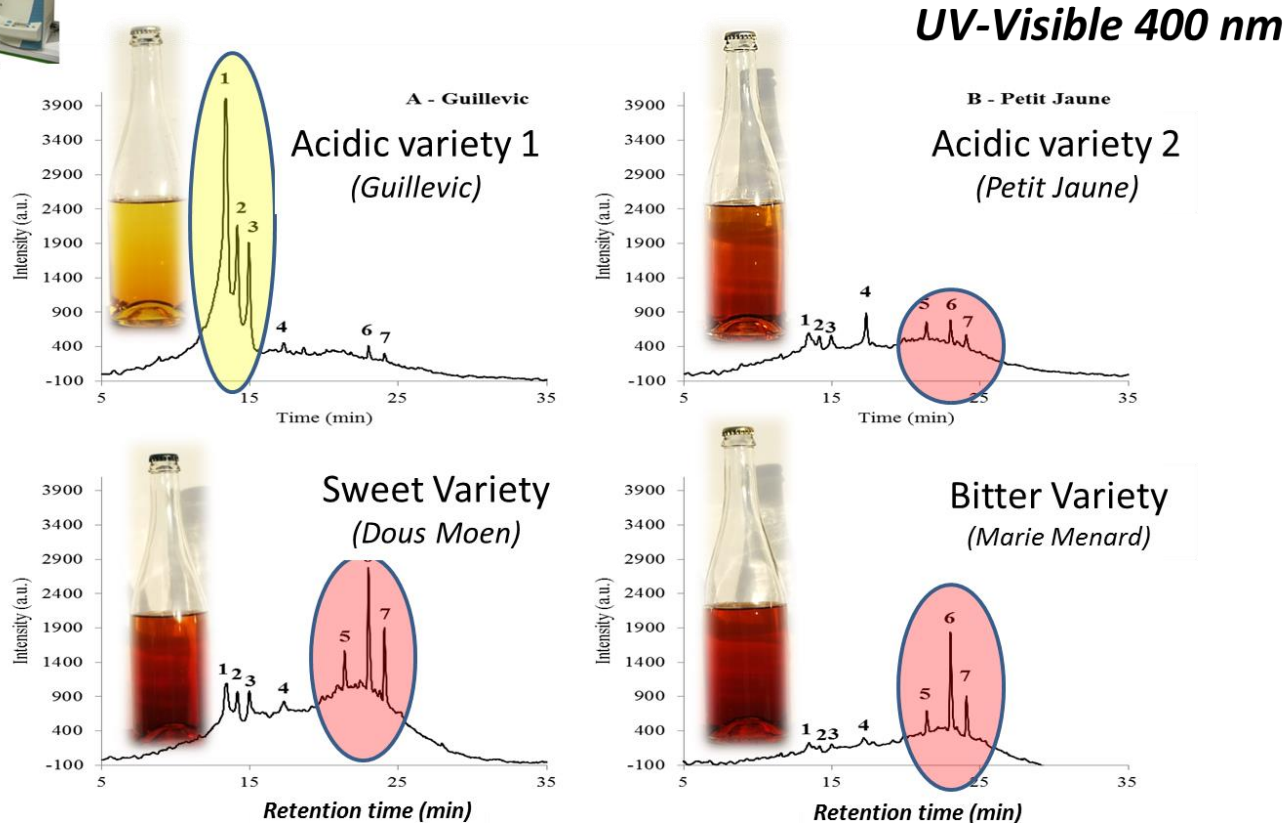


Dégradation
oxydative des
anthocyanes

Couleur des jus de pommes et des cidres

Analyse en HPLC (chromatographie) des jus oxydés de différentes variétés de pommes à cidres

HPLC-UV-Visible-MS

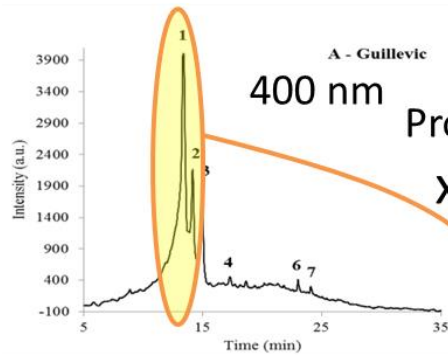


Le Deun, E., et al. (2015). *J. Agric. Food Chem.*

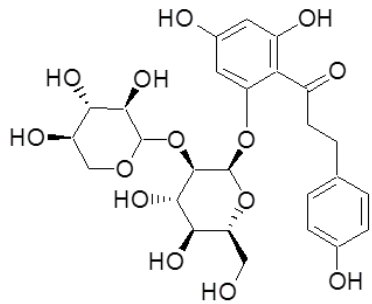
Couleur des jus de pommes et des cidres

Nouveau chromophore jaune des moûts de pomme à cidre

Produit jaune assez spécifique des jus de la variété « Guillevic »

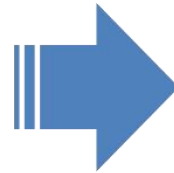


Produit issu de l'oxydation enzymatique
xyloglucoside de phlorétine

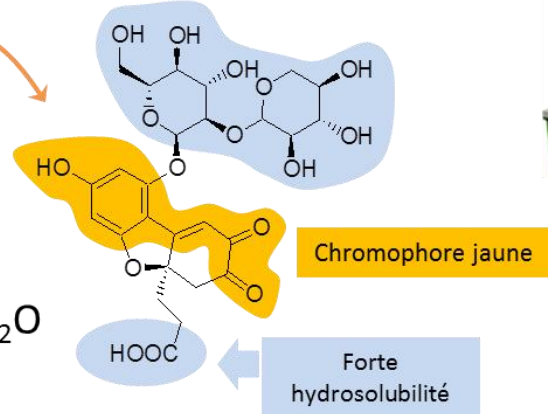


Xyloglucoside de phlorétine
(incolor)

PPO, O₂



Addition de H₂O



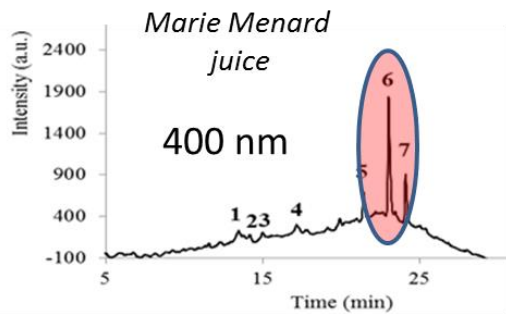
HPLC-UV-Visible-MS



Couleur des jus de pommes et des cidres

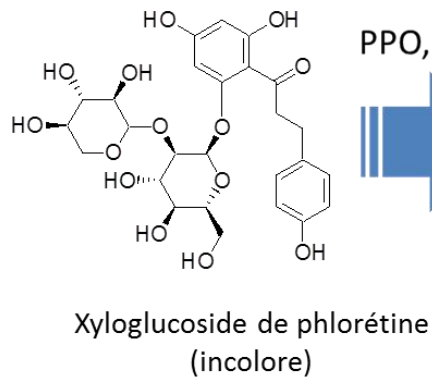
Nouveau chromophore jaune des moûts de pomme à cidre

Composé orange dans les jus de la variété « Marie Menard »

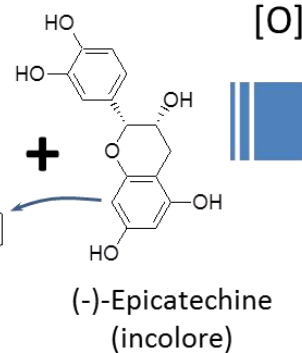
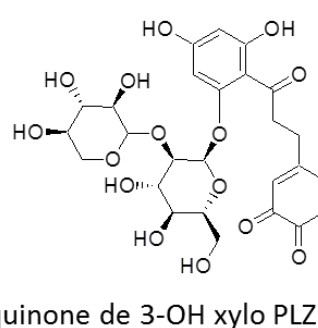


Produit de couplage oxydatif entre une dihydrochalcone et une catéchine

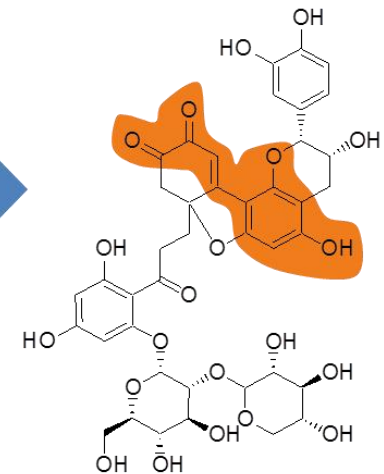
HPLC-UV-Visible-MS



PPO, O₂



[O]



Pas de fonction carboxylique
: moins soluble

Les conséquences de l'oxydation des composés phénoliques

Le goût

...en fait, encore peu d'études sur la question...mais des hypothèses et des observations « indirectes »

- 1. Les tannins (responsables de **l'amertume et de l'astringence**) des jus, cidres, vins sont modifiés par oxydation et de ce fait contribuent plus ou moins au goût des produits finis.
 - 2. Des polyphénols initialement non tannins tels que catéchines, acides hydroxycinnamiques (donc *a priori* non astringents) peuvent le devenir lorsqu'ils sont convertis en produits d'oxydation

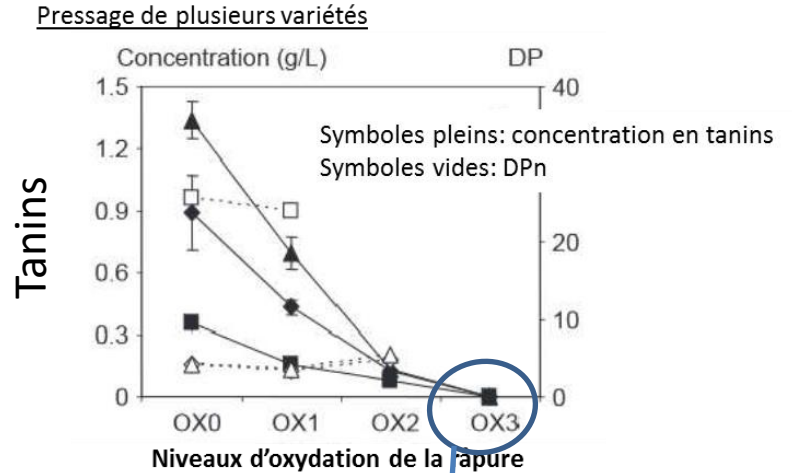


Les conséquences de l'oxydation des composés phénoliques

Le goût

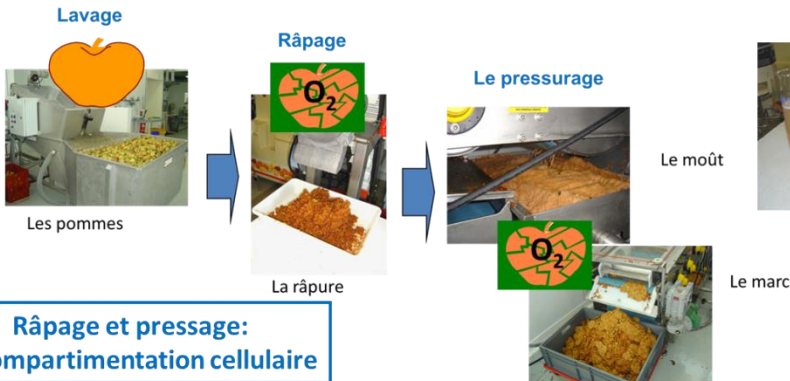
Jus de pomme et cidre

Partition des tanins entre le moût (liquide) et le marc (solide) :
L'oxydation amplifie le phénomène



Renard, Le Quéré J.-M., et al., 2011

À l'extrême, on ne retrouve plus de tanins natifs dans le moût



Après oxydation, les procyanidines (tanins) sont modifiées dans leur structures (Zanchi et al., 2009, Poupard et al., 2011) et ont davantage d'affinité pour les parois (Le bourvellec et al.2009)

Les jus sont beaucoup moins astringents



Les conséquences de l'oxydation des composés phénoliques

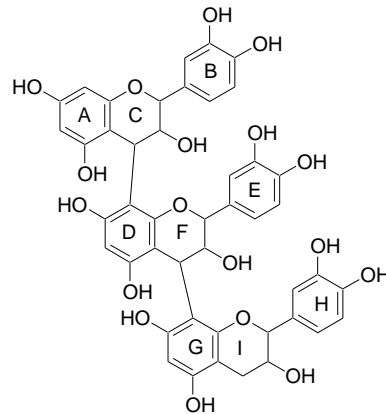
Le goût



Exemple des déhydro(oligo)catéchines, produits de l'oxydation des catéchines

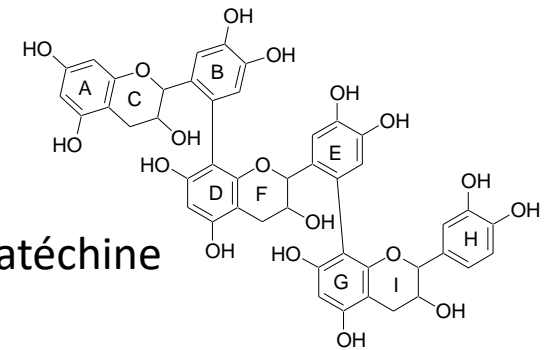
Tanins natifs (procyanidines)

Procyanidines
trimères



Déhydro(oligo)catéchines (**issues
de l'oxydation** des catéchines)

Déhydrotricatéchine



Deux isomères, même nombre de fonctions o-phénols
(connues pour être impliquée dans l'astringence)

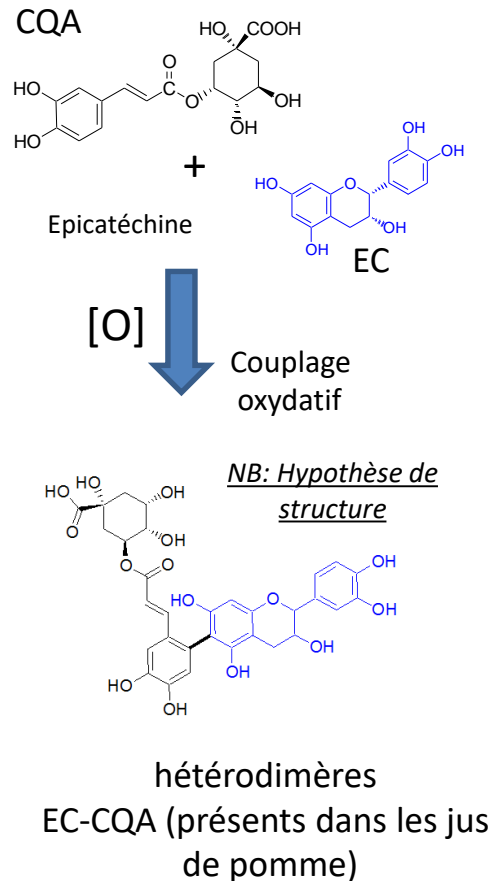
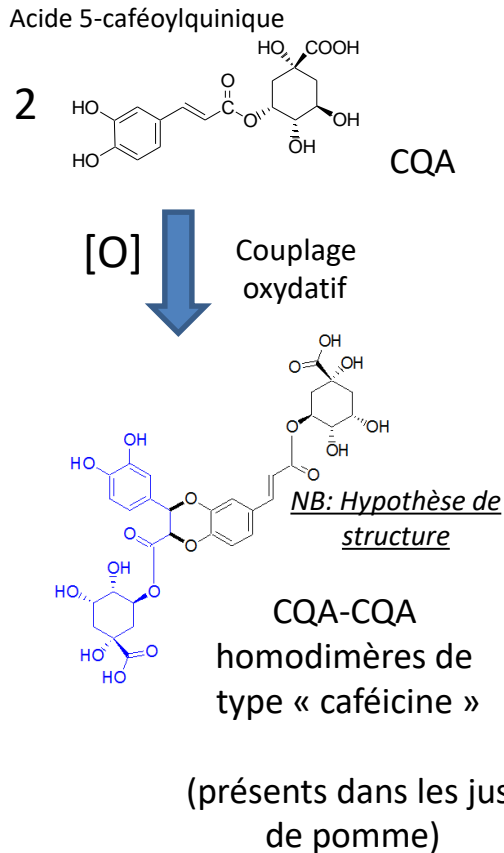


Quid des deux molécules contribue le plus à l'astringence ? À l'amertume ?

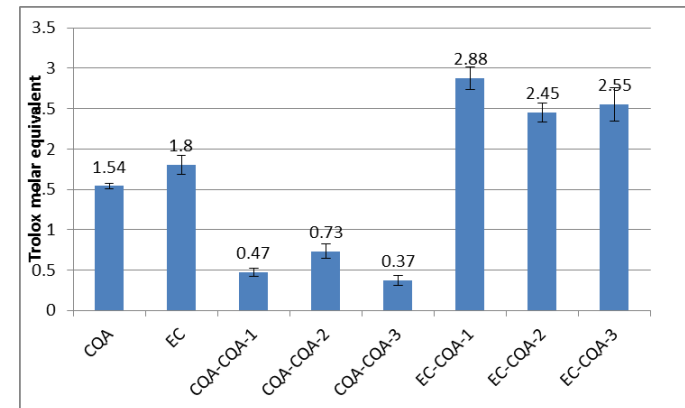
Les conséquences de l'oxydation des composés phénoliques

L'activité antioxydante

Les composés phénoliques sont des antioxydantsleurs produits
d'oxydation le sont-ils toujours ?



Activité de piégeage
du radical DPPH.
(en trolox équivalent mM)



Les caféïcines perdent beaucoup de
leur activité, au contraire des
hétérodimères qui sont même plus
actifs que les précurseurs (EC et CQA)

(Wong-Paz *et al.*, 2015)

Contrôler/limiter l'oxydation des polyphénols

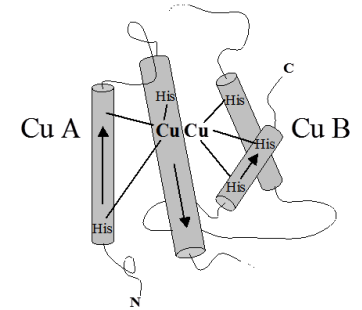
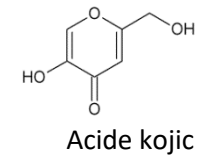
....plusieurs modes d'action possible.

Contrôler/limiter l'oxydation des polyphénols

- Éliminer le dioxygène, empêcher sa réintroduction dans l'aliment
- Piéger/éliminer les ROS
- Éliminer/limiter les métaux de transitions
- Inhiber les enzymes (PPO, POD, laccases...)
- Réduire les quinones/ semi-quinones
- Piéger les quinones pour empêcher leur réaction
-Éliminer les polyphénols.

Contrôler/limiter l'oxydation des polyphénols

*Action sur les enzymes
(au moment où elles agissent)*



site actif de la polyphénoloxydase
de pomme
(Murata *et al.*, 1997)

- inhibiteurs

- chélateur de métaux (halogénures, sulfites,...)
- inhibiteurs compétitifs (acide cinnamique, acide kojic,...)

- traitements thermiques, hautes pression, protéases

- acidification (jus de citron, électrodialyse)

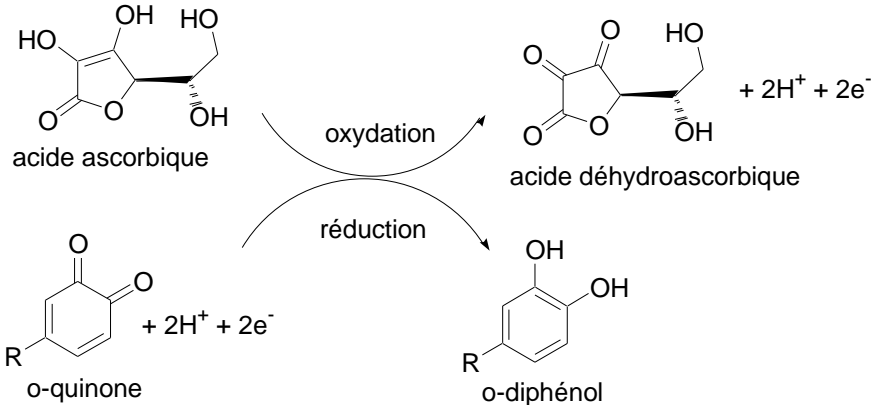
- clarification, filtration (pour les PPO particulières)

Contrôler/limiter l'oxydation des polyphénols

Action sur les produits de l'oxydation :

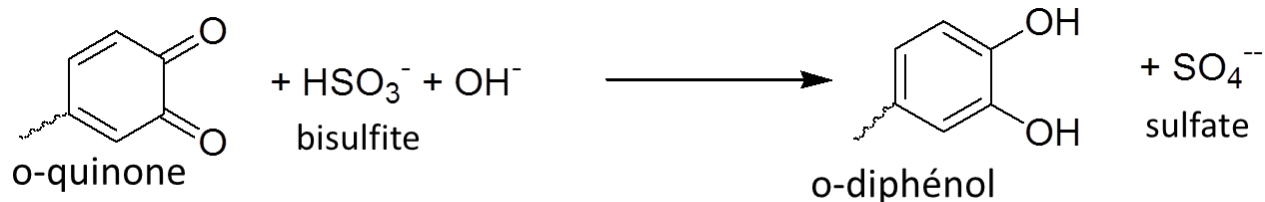
1. réduire les quinones, les semi-quinones

Ex: l'acide ascorbique (réducteur)



*Mais ne fait que retardercar
quand tout est consommé,
l'oxydation peut reprendre.*

Ex: les sulfites (réducteur)



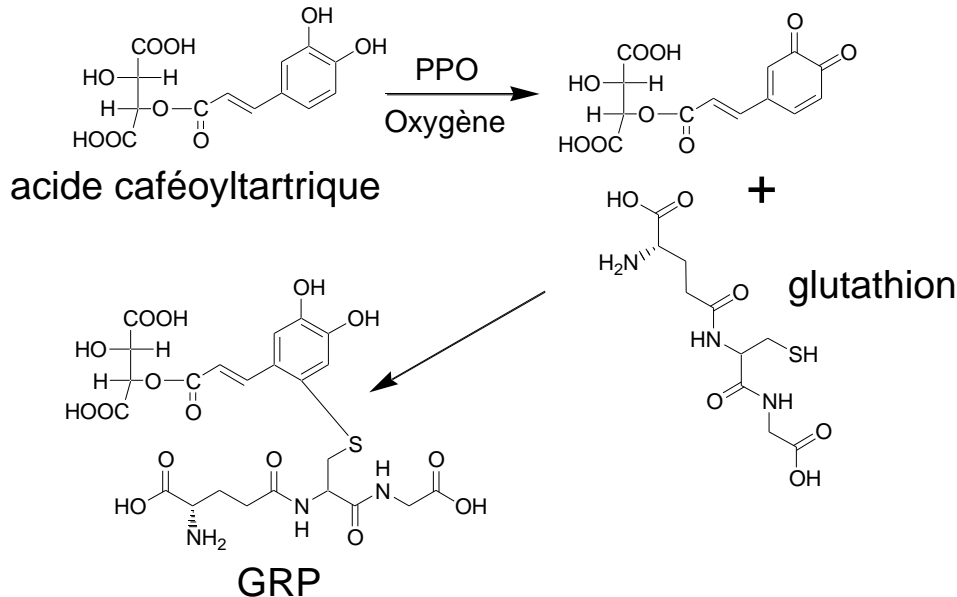
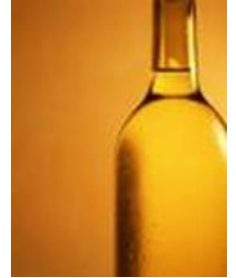
Contrôler/limiter l'oxydation des polyphénols

Action sur les produits de l'oxydation :

2. Piéger les quinones pour empêcher leur réaction avec les autres polyphénols

Les composés « nucléophiles » réagissent avec les o-quinones électrophiles

Ex: cystéine, le glutathion.....par leur fonction « thiol » (-SH)



Ex : La formation du GRP dans le moût du modèle « vin blanc » (Glutathion addition product) (Cheynier et al., 1986)

Le GRP est incolore mais sensible à l'oxydation couplée....ainsi la présence de GRP dans le moût ne fait que retarder le brunissement

Conclusion

- Grande diversité des structures phénoliques natives (déjà un facteur de complexité)
- La complexité/diversité des matrices alimentaires (présence de métaux, de réducteurs, disponibilité de l'oxygène)
- Multiplicité/complexité des réactionsdonc des produits d'oxydation (nombreuses voies d'évolutions des quinones et semi-quinones)
- Le pH est important (si on baisse le pH, on limite l'oxydation des polyphénols)
- L'oxydation des polyphénols n'est pas forcément négatives : couleur, goût, qualités nutritionnelles