

Bioaccessibilité et propriétés antioxydantes des polyphénols et caroténoïdes des fruits et légumes dans le tractus digestif

C. Dufour, D. Page, M. Gobert, D. Rémond, M. Loonis, C. Buffière, V. Santé-Lhoutellier

- UMR408, Sécurité et Qualité des Produits d'Origine Végétale, Avignon.
- UR370, Qualité des Produits Animaux, St Genès-Champanelle.
- UMR1019, Nutrition Humaine, St Genès-Champanelle.



Fruits et Légumes : source de microconstituants

Métabolites Secondaires

- Pas essentiels (pas de carence)
- Non biosynthétisés par l'homme
- Bioactifs chez l'homme

Vitamines

- Essentielles (carence)
- Non biosynthétisés par l'homme
- Bioactives chez l'homme

Polyphénols
(MCV, maladies neurodégénératives)



Vitamine E



Vitamine C



Alcaloïdes - caféine
(MCV)

Glucosinolates
(propriétés anti-tumorales)



F&L

Caroténoïdes
(cancers, MCV, DMLA, Provitaminique A)



Composés organosoufrés
(cancers, MCV)

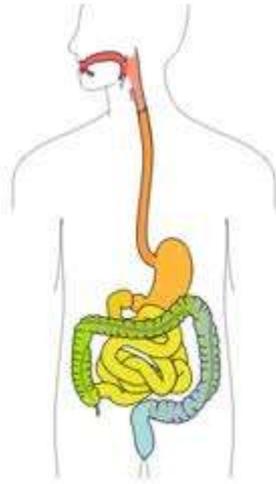


Triterpénoides
(cancers, MCV)

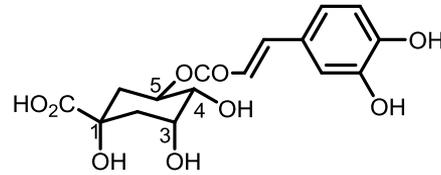
Polyphénols : Consommation journalière et bénéfice nutritionnel

Les polyphénols alimentaires

1,2 g/j
SuViMax

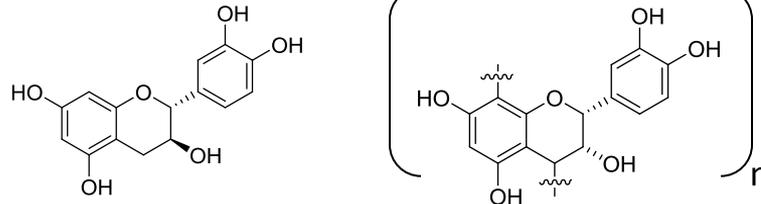


Acides hydroxycinnamiques (600 mg/J)



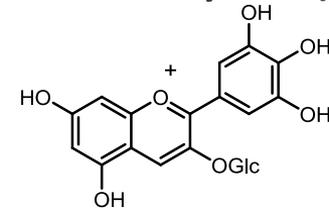
Acide chlorogénique

Flavanols monomères et oligomères (330 mg/J)



(-)-Catéchine

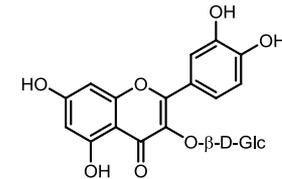
Anthocyanes (60 mg/J)



Malvidine



Flavonols (50 mg/J)



Isoquercitrine



- Flavones
 - Flavanones
 - Acides hydroxybenzoïques
- (30-40 mg/J chacun)

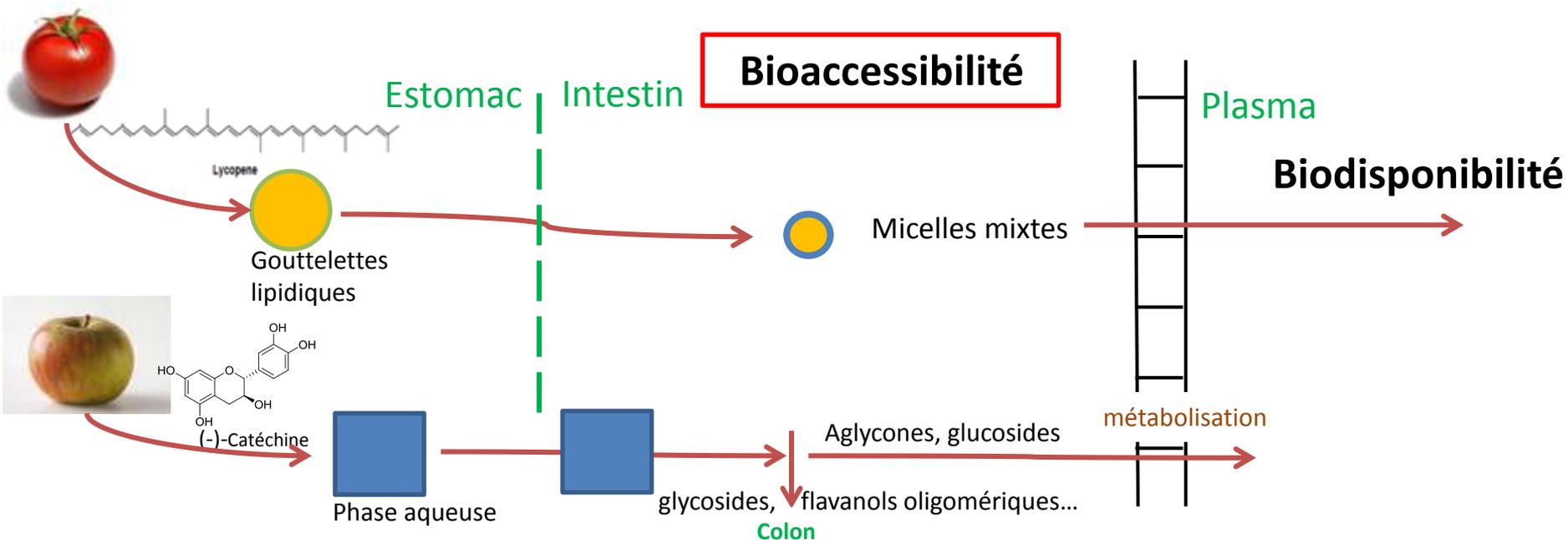
Polyphénols : protection contre les MCV, maladies neuro-dégénératives

Bioaccessibilité

La quantité des micronutriments de l'aliment disponibles pour l'absorption intestinale

Pour les caroténoïdes : fraction qui gagne les micelles mixtes du bol intestinal

Pour les polyphénols: fraction qui se solubilise dans la phase aqueuse des digestats gastriques et intestinaux



Le tractus gastrique comme lieu de l'oxydation des lipides et de l'activité antioxydante des polyphénols?

□ Contexte: L'athérosclérose en lien avec une alimentation riche en lipides

- Les lipides oxydés de l'alimentation, une source de lipides oxydés dans les chylomicrons, VLDL, LDL
- Les LDL oxydés impliqués dans les étapes précoces de l'athérosclérose Staprans et al., Arterioscler. Thromb. (1994)
Ursini and Sevanian, Biol. Chem. (2002)

Acides Gras Polyinsaturés

(TG, PL, esters du cholestérol)

+

Fer alimentaire

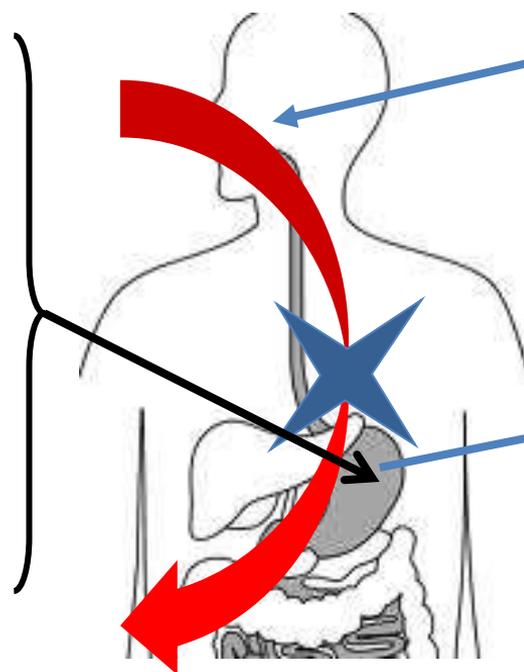
(fer hémique, fer libre)

+

O_2 et H^+

Produits d'oxydation lipidique

(LOOH, aldéhydes, époxydes...)



Consommation journalière en polyphénols

0,8-1,3 g

Clifford M & Brown JE (2006) in *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry & Applications*, CRC Press

Pérez-Jiménez J. et al., Am. J. Clin. Nutr. (2011)

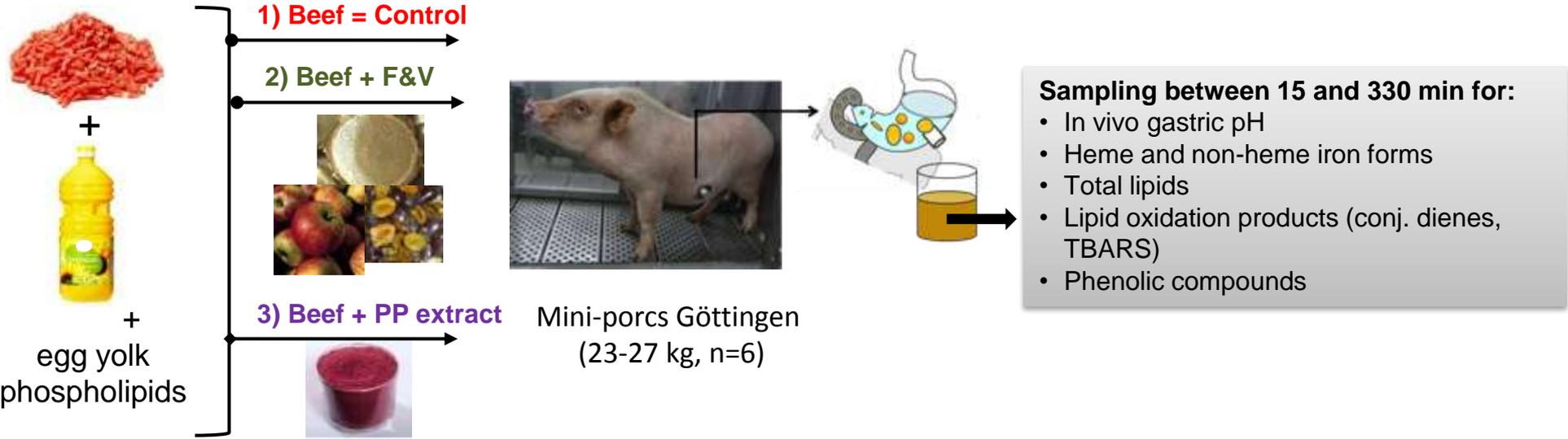
Polyphénols dans l'estomac

PP natifs

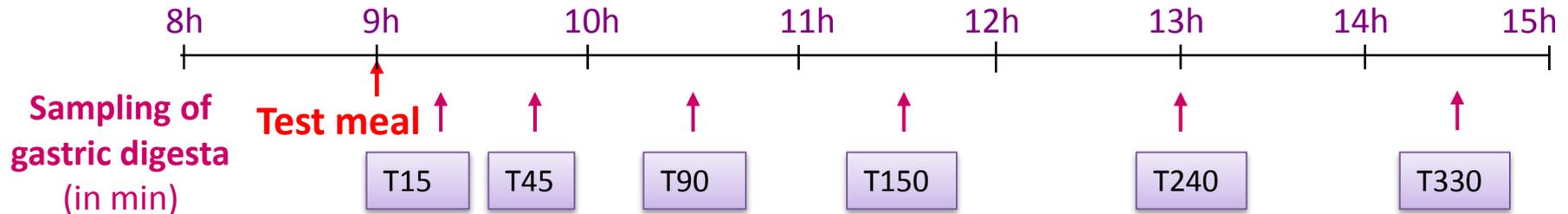
[PP] \approx 0,5 - 1 mM

Une étude d'intervention sur mini-porcs

Test meals

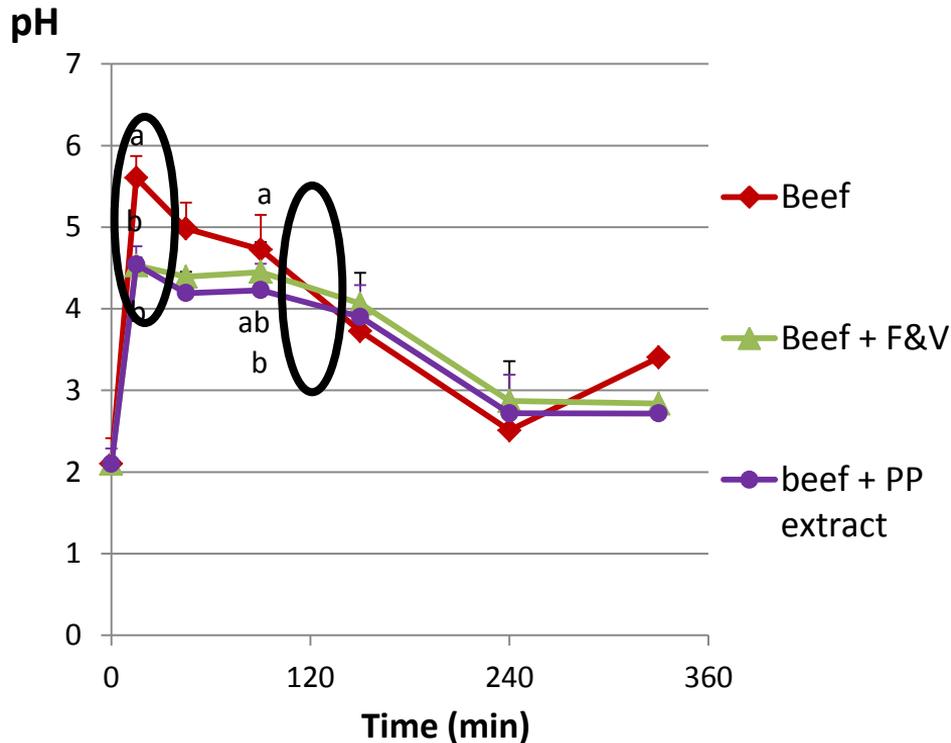


Experimental protocol



In vivo gastric pH

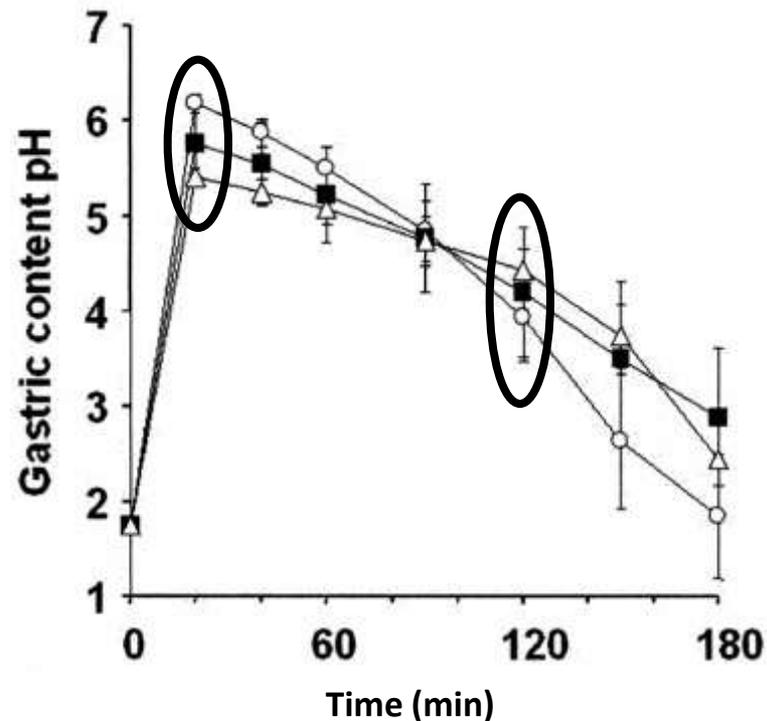
Test meals (mini-pigs, 255-344 g)



(n=6, mean±SEM)

Test meals (humans, 600 mL)

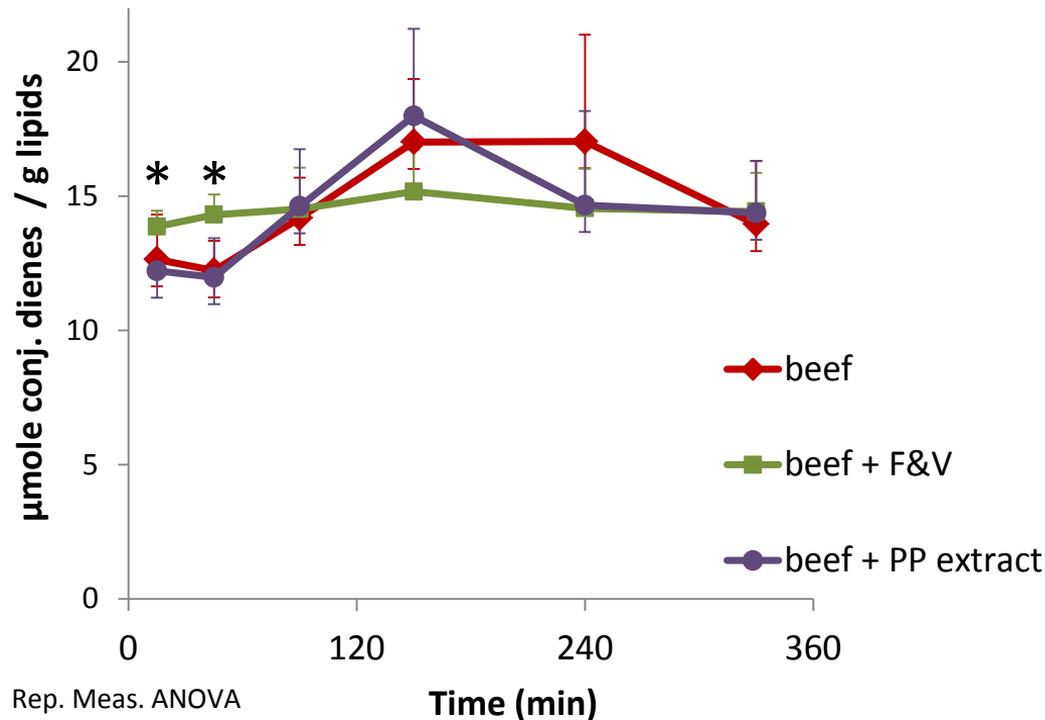
Sunflower oil, whey proteins, soy lecithin, saccharose + carrot (○) or spinach (■) or tomato (△) purées



Tyssandier et al., Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol (2003)

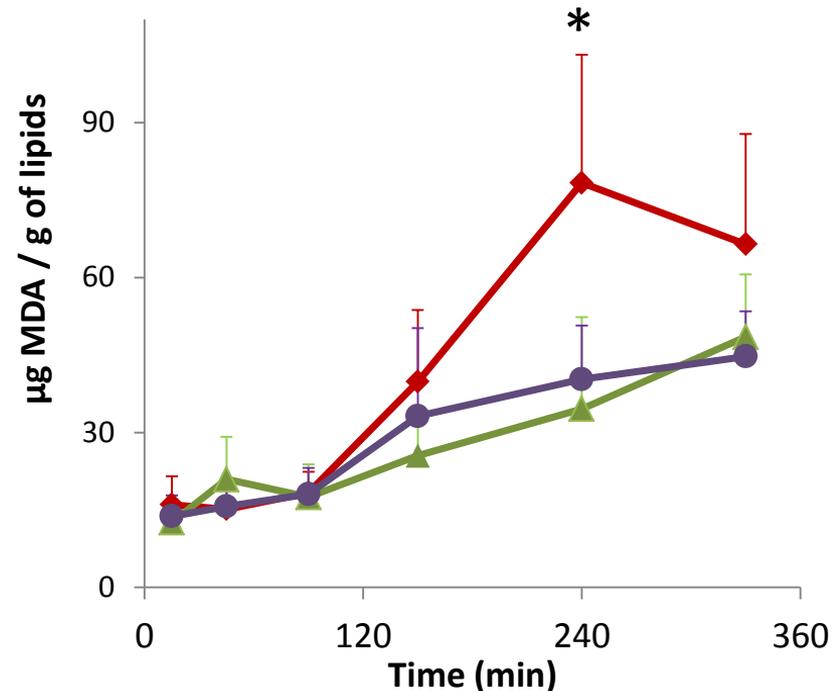
Lipid protection by F&V and the corresponding phenolic extract

Conjugated dienes



- ✓ No conj. dienes accumulated with F&V
- ✓ No protective effect of the PP extract

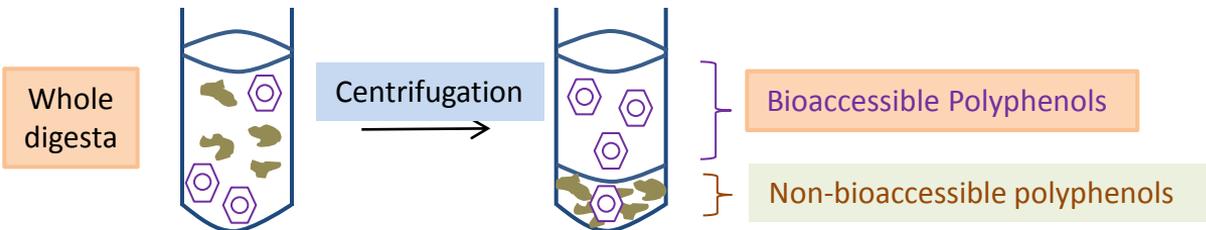
TBARS



- ✓ A protective effect with both F&V and the extract

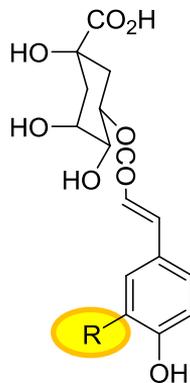
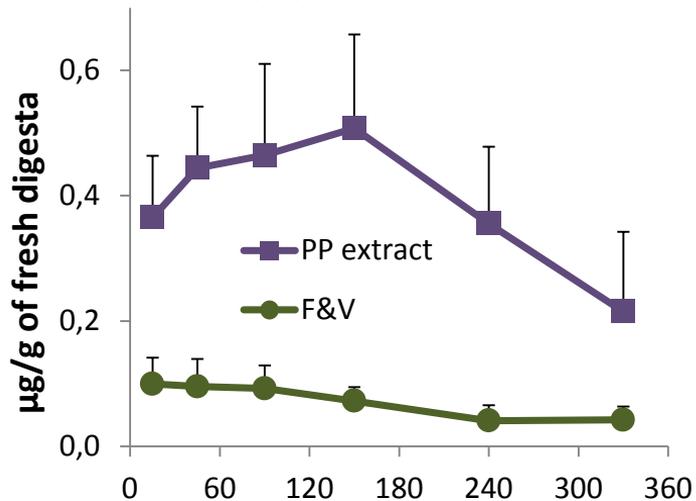
Bioaccessibility of plant polyphenols in gastric digestion

Processing of the gastric digesta samples

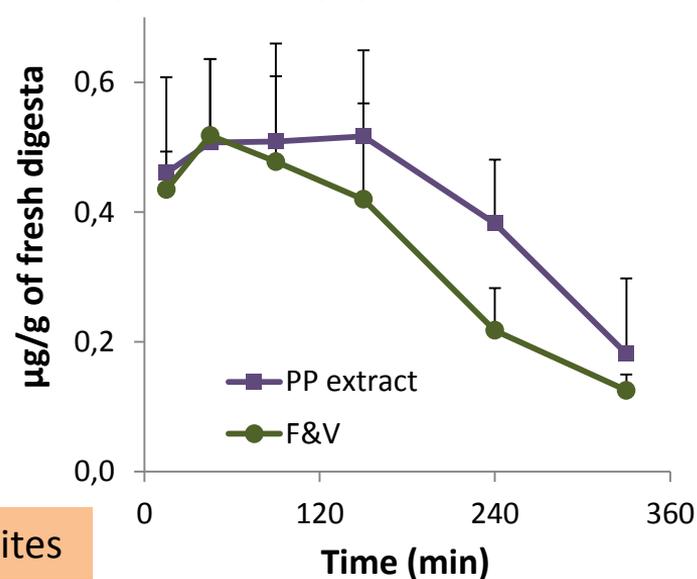


Bioaccessibility: the fraction of a compound potentially available for intestinal absorption.

4-caffeoylquinic acid (R = OH)



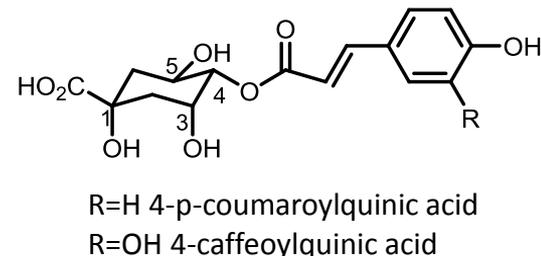
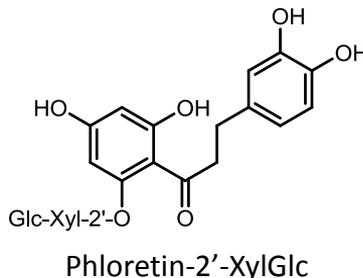
4-p-Coumaroylquinic acid (R = H)



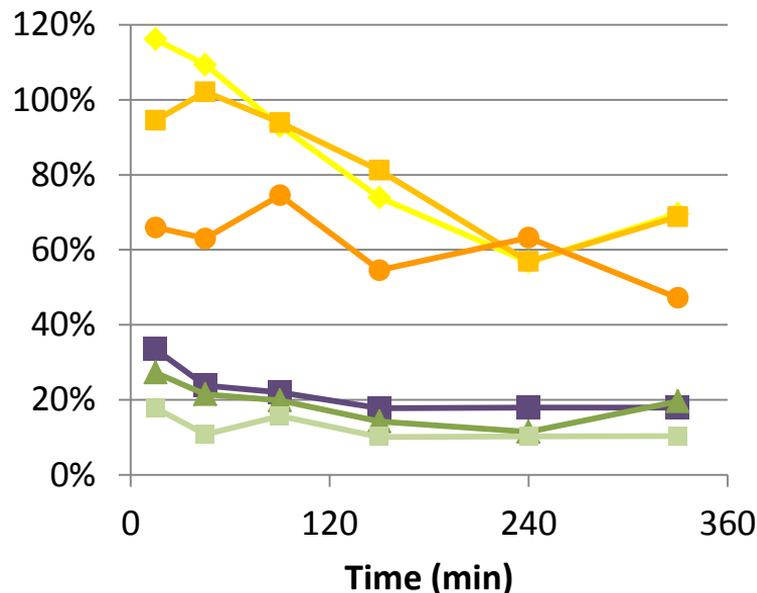
Déstructuration incomplète des parois cellulaires /organites

Relative bioaccessibility of dihydrochalcones and caffeoylquinic acids

$$\text{Rel. bioaccessibility} = \frac{[\text{PP}] \text{ in Aq. Ph. from F\&V}}{[\text{PP}] \text{ in Aq. Ph. from PP extract}}$$



Relative bioaccess.



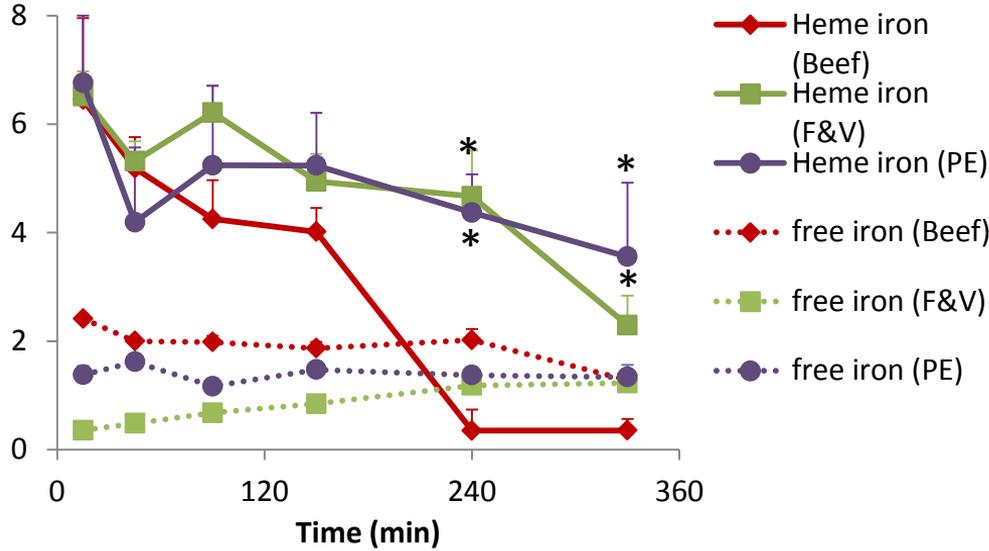
- Contributor
- ← Phloridzin Apple
 - ← 4-coumaroylquinic acid Apple
 - ← Phloretin-2'-xylGlc Apple
 - ← 3-caffeoylquinic acid Plum >> Artichoke
 - ← 4-caffeoylquinic acid Artichoke
 - ← 5-caffeoylquinic acid Artichoke >> Apple

✓ Higher bioaccessibility from apple compared to artichoke and plum → A matrix effect modulated by the plant product

Iron forms in the course of gastric digestion



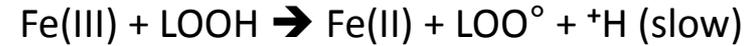
Iron levels ($\mu\text{g/g}$ fresh digesta)



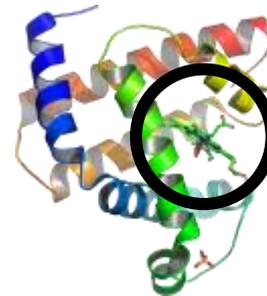
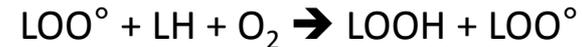
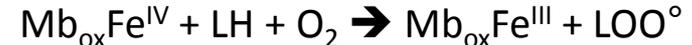
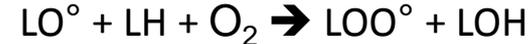
moyenne +/- SEM (n=6)

- ✓ Heme iron = MbFe(III), hematin
- ✓ Free iron = Fe(III)

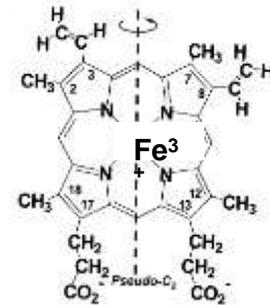
$4 < \text{pH} < 6$



Lipid oxidation



$\text{pH} < 4$



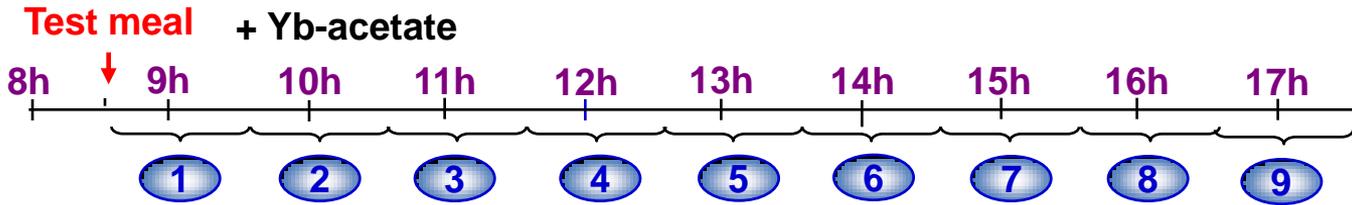
Metmyoglobin (MbFe^{III})

Hematin (Fe^{III})

Ileal digestibility of proteins and bioavailability of amino acids



**1 cannula in the ileum
+ 1 arterial catheter**



Blood (10)



**Lyophilisation
Dry matter**

- Yb determination
- N determination
- PP determination

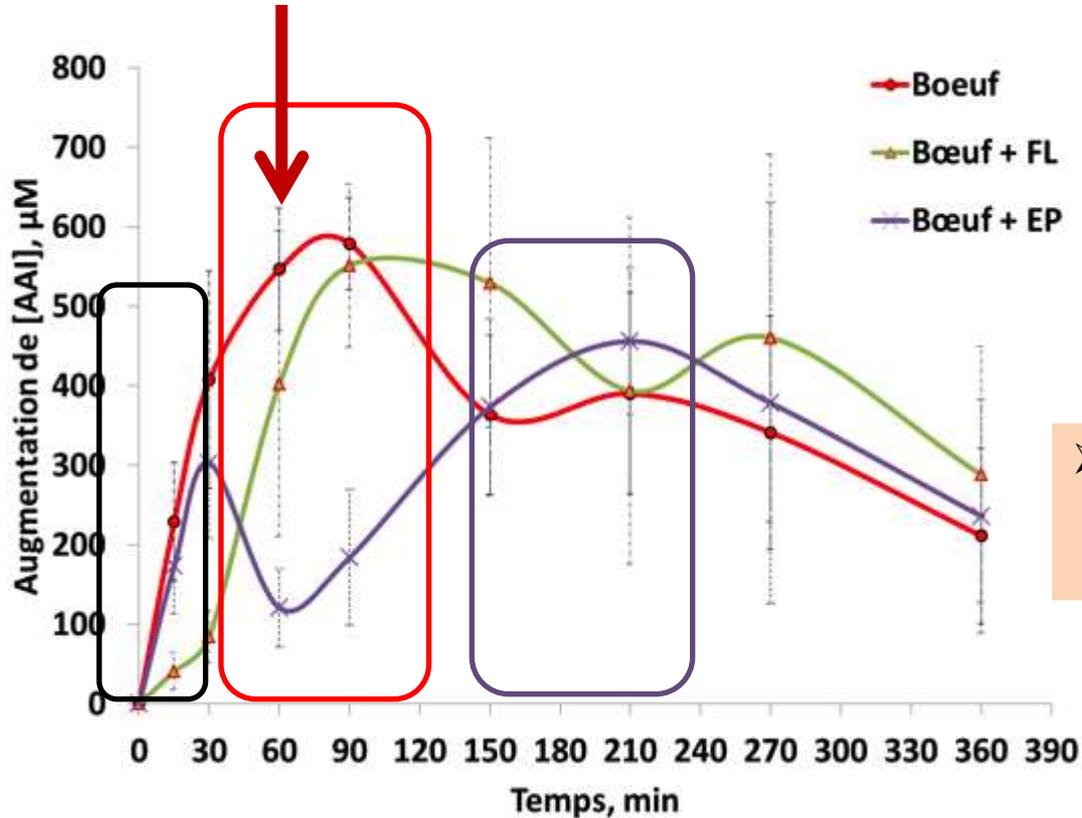
Apparent digestibility

Plasma

Postprandial kinetics of plasma amino acid

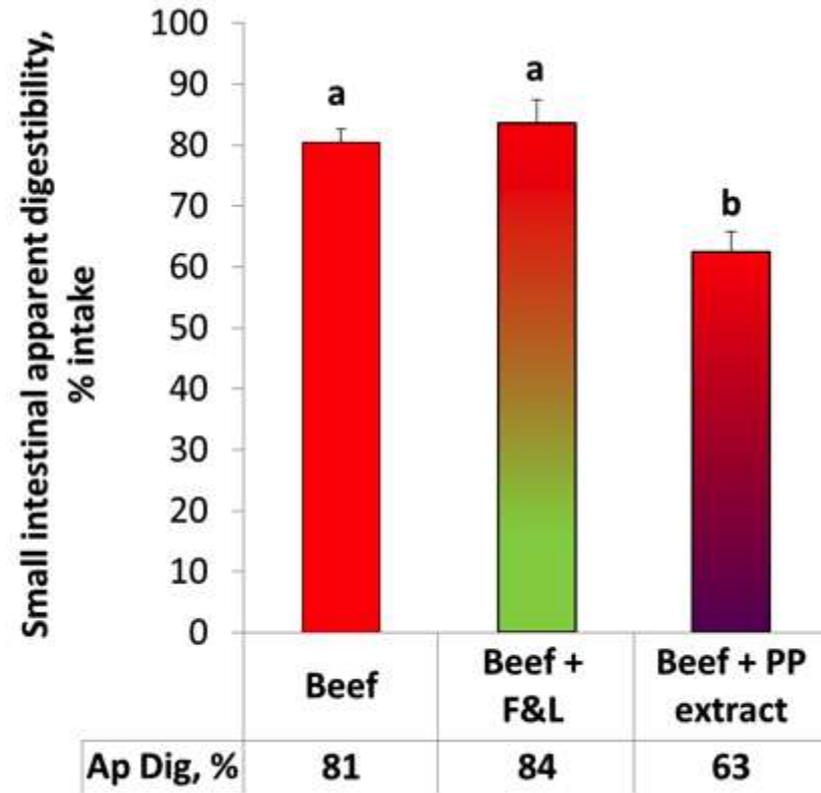
Amino-acidémie

Apparition rapide et teneur élevée en acides aminés



➤ Effet matrice : Les F&L et l'extrait PP affectent différemment l'absorption des amino-acides de la viande

Digestibilité apparente des protéines dans l'intestin grêle



Extraits de leur matrice, les PP diminuent la digestibilité apparente des protéines de la viande

- Les PP ↘ la digestion des protéines alimentaires
 - interactions PP-protéines alim. ↘ l'action des enzymes
 - inhibition des enzymes digestives par PPou/et
- Les PP ↗ les sécrétions endogènes (mucines, enzymes digestives ...)

Les caroténoïdes dans leur matrice:

Les plastes : des structures de stockage spécialisées et compartimentées

Chromoplast ultrastructure and estimated carotene content in root secondary phloem of different carrot varieties

Ji Eun Kim · Kim H. Reising · Carl J. Douglas · Kimberly M. Cheng

Planta (2010) 231:549–558

DOI 10.1007/s00425-009-1071-7

Fig. 2 Light microscopy comparison of carotene accumulation between orange and BICM carrot (two secondary phloem regions) in storage carrot and BICM carrot eye slices. Images are at 40x magnification

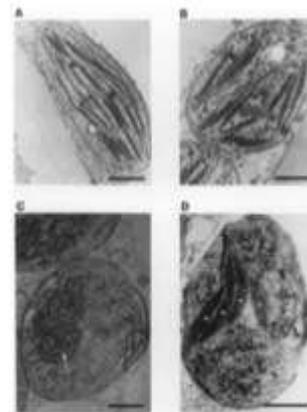
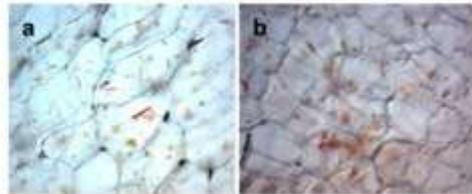


Figure 9. Electron microscopy images of carrot chromoplasts showing different stages of fibril assembly. (A) Normal chloroplast showing parallel thylakoid membranes. (B) Beginning of fibril assembly. (C) More developed fibrils. (D) Highly developed fibrillar structure (FIB) within the chromoplast (CAR). Scale bars are 1 μm.

The Plant Cell, Vol. 6, 119–133, January 1994 © 1994 American Society of Plant Physiologists

Fibril Assembly and Carotenoid Overaccumulation in Chromoplasts: A Model for Supramolecular Lipoprotein Structures

Jean Derrière,^a Susanne Römer,^{a,1} Alain d'Harlingue,^b Ralph A. Backhaus,^c Marcel Kuntz,^a and Bital



Figure 10. Model of Chromoplast Fibril Assembly (not to scale).

The core is occupied by carotenoids (CAR) that interact with the acyl residues of the more polar galactolipids and phospholipids (LIP), whose polar head groups (dark circles) interact with fibrillin molecules (FIB), which are directly in contact with the plastid stroma.

Libération des caroténoïdes:

3 phénomènes qui conditionnent leur transfert à la phase lipidique

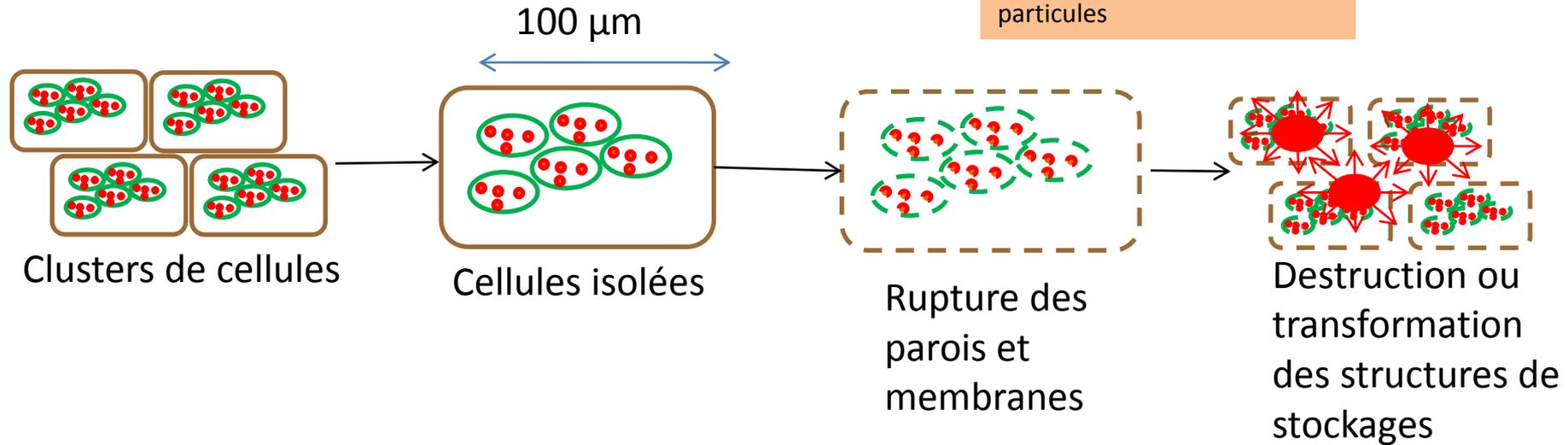
- ❖ 1 la rupture des structures
- ❖ 2 la diffusion plus ou moins facilitée vers l'huile
- ❖ 3 Décompartmentation et réactivité matricielle :

Des interactions avec d'autres composés de la matrice qui impactent leur diffusion.



1- Le procédé impacte sur la rupture des structures:

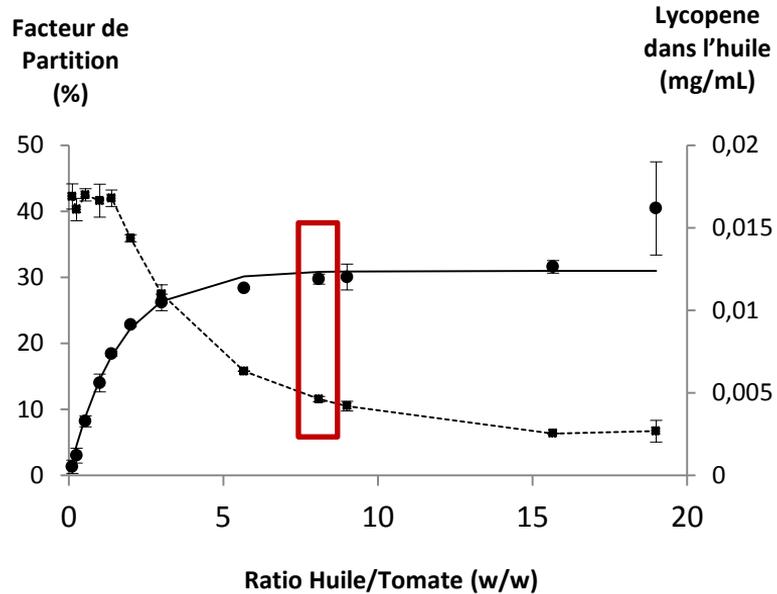
Réduction de la taille des particules des aliments:



(Lemmens *et al.*, 2010; Moelants *et al.*, 2012)

2- Physicochimie des transferts:

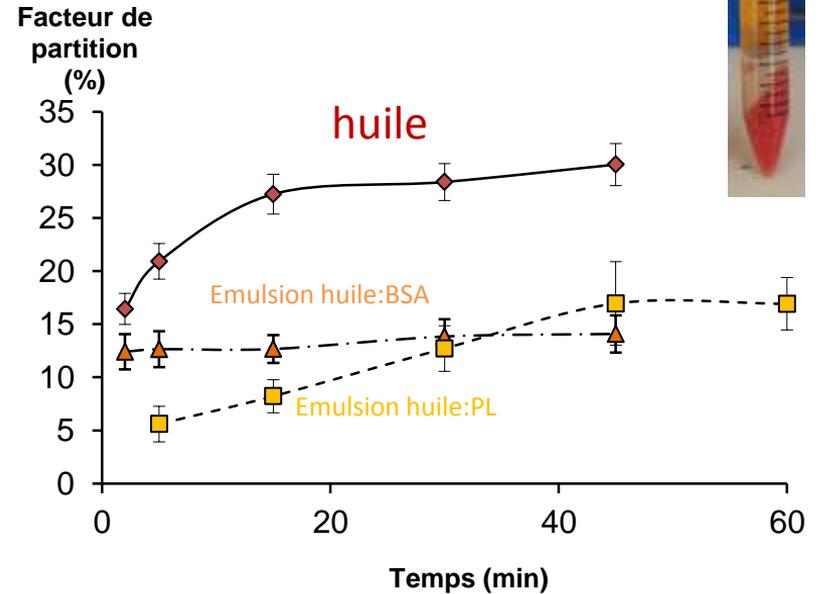
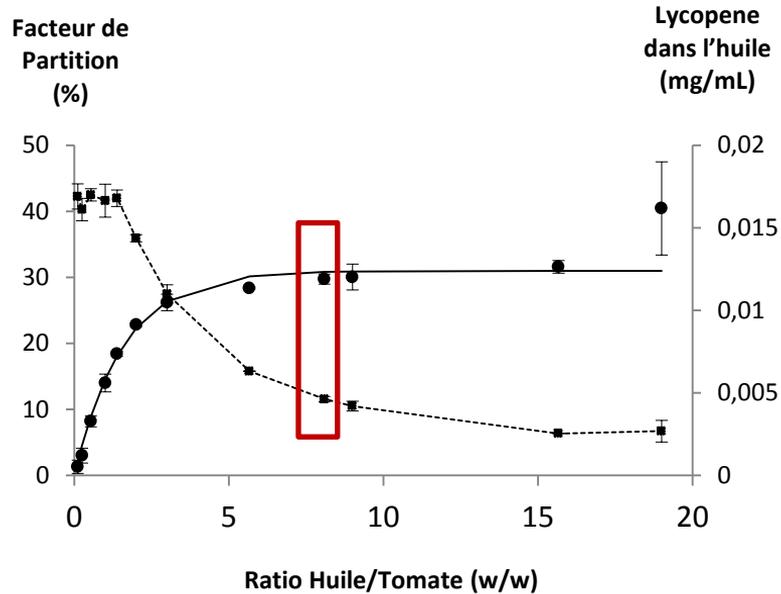
Des conditions physicochimiques favorisant un transfert rapide mais limité



(d'après : Degrou A., Page D et al., Food Chem, 2013)

2- Physicochimie des transferts:

Des conditions physicochimiques favorisant un transfert rapide mais limité



(d'après : Degrou A., Page D et al., Food Chem, 2013)

3 – La décompartmentation cellulaire:

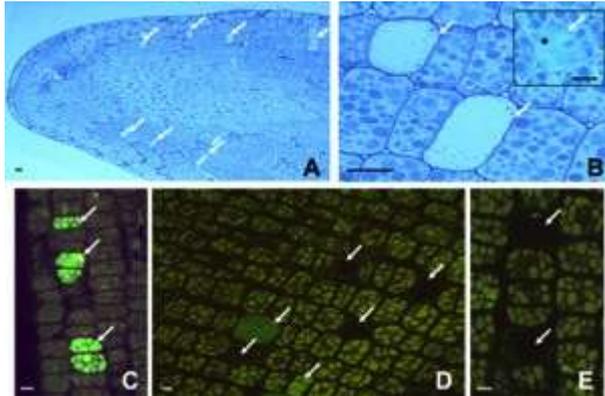
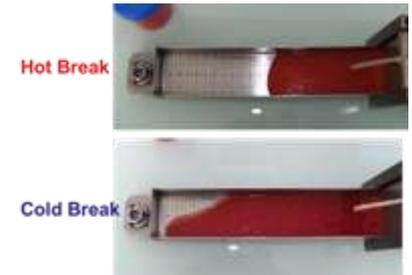
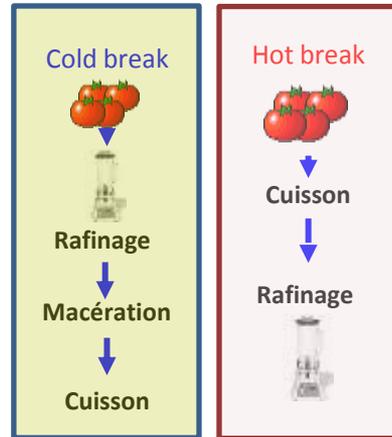
bénéficier des atouts de la matrice pour moduler les propriétés organoleptiques



Moduler la viscosité par Le système Hot Break / Cold Break



Bostwick



Removing the mustard oil bomb from seeds: transgenic ablation of myrosin cells in oilseed rape (*Brassica napus*) produces *MINELESS* seeds

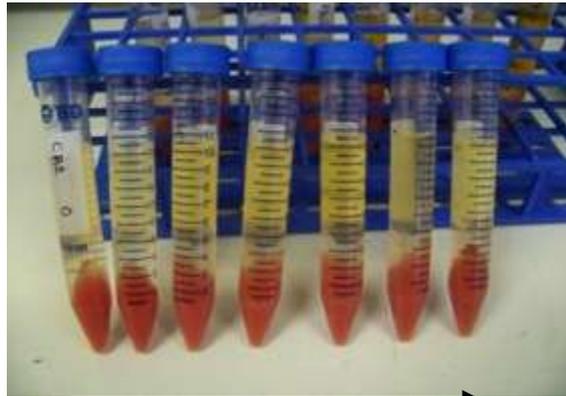
Borgen B H et al. J. Exp. Bot. 2010;61:1683-1697

Le système HB/CB:

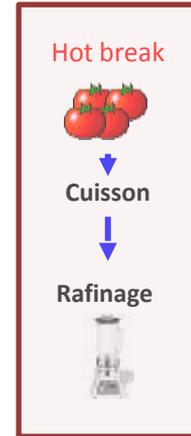
Un impact important sur la diffusivité du lycopène



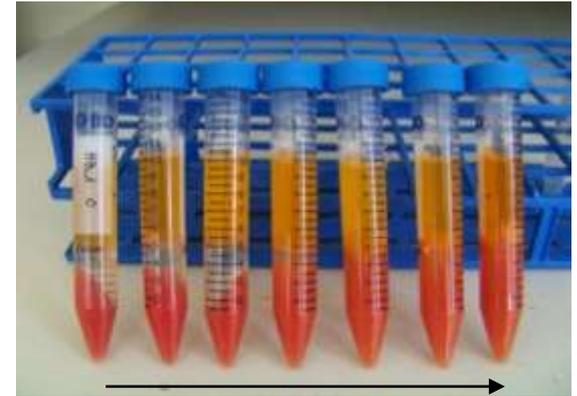
Faible libération du lycopène



Temps de cuisson croissant



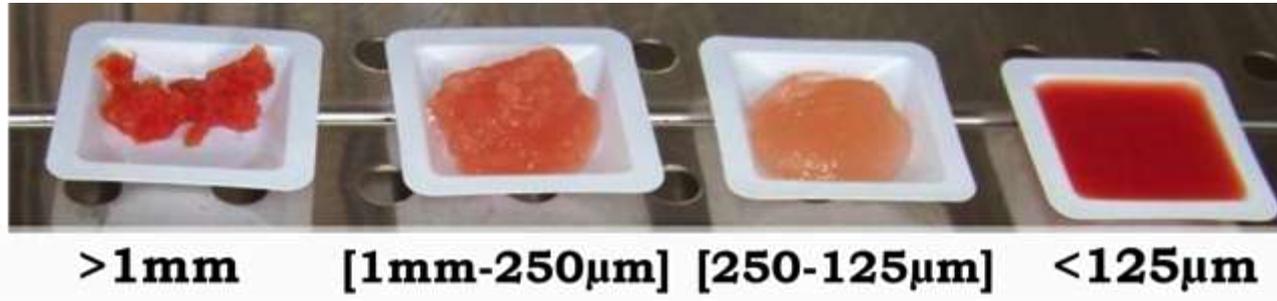
Forte libération du lycopène



Temps de cuisson croissant

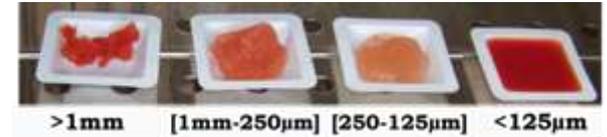
La rupture des barrières cellulaires : un facteur limitant

Les particules de taille supra-cellulaire libèrent peu de lycopène

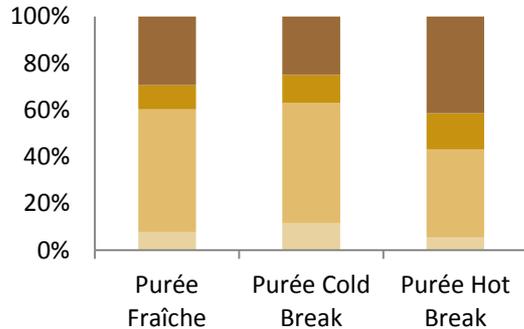


La rupture des barrières cellulaires : un facteur limitant

Les particules de taille supra-cellulaire libèrent peu de lycopène



Répartition de la masse en quatre
classe de particules

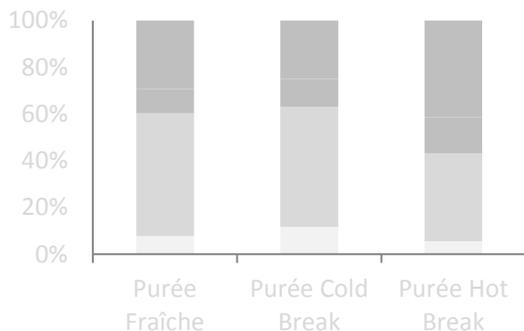


La rupture des barrières cellulaires : un facteur limitant

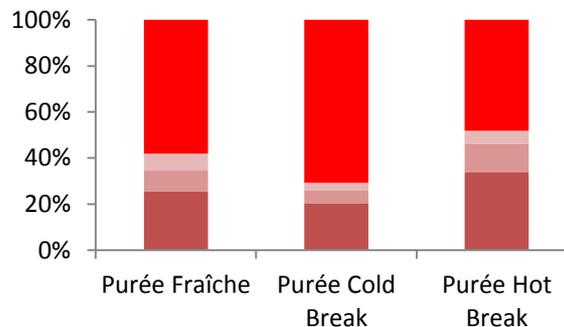
Les particules de taille supra-cellulaire libèrent peu de lycopène



Répartition de la masse en quatre classe de particules



Teneur en lycopène de chacune des classes de particules*



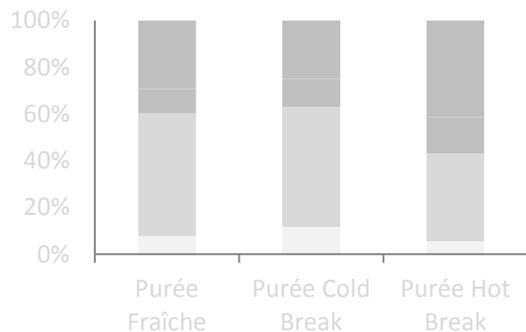
* mesuré par HPLC après extraction

La rupture des barrières cellulaires : un facteur limitant

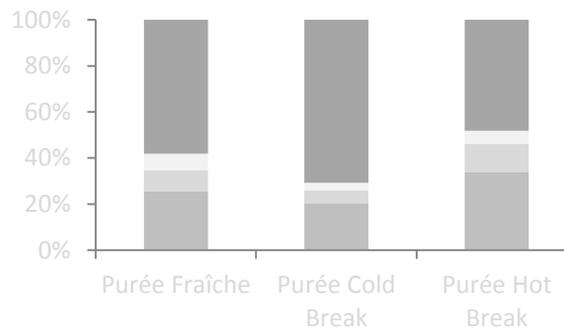
Les particules de taille supra-cellulaire libèrent peu de lycopène



Répartition de la masse en quatre classe de particules

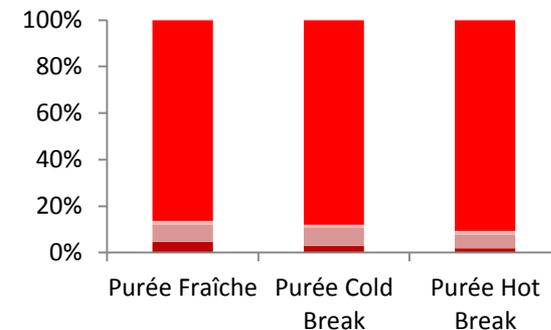


Teneur en lycopène de chacune des classes de particules*



* mesuré par HPLC après extraction

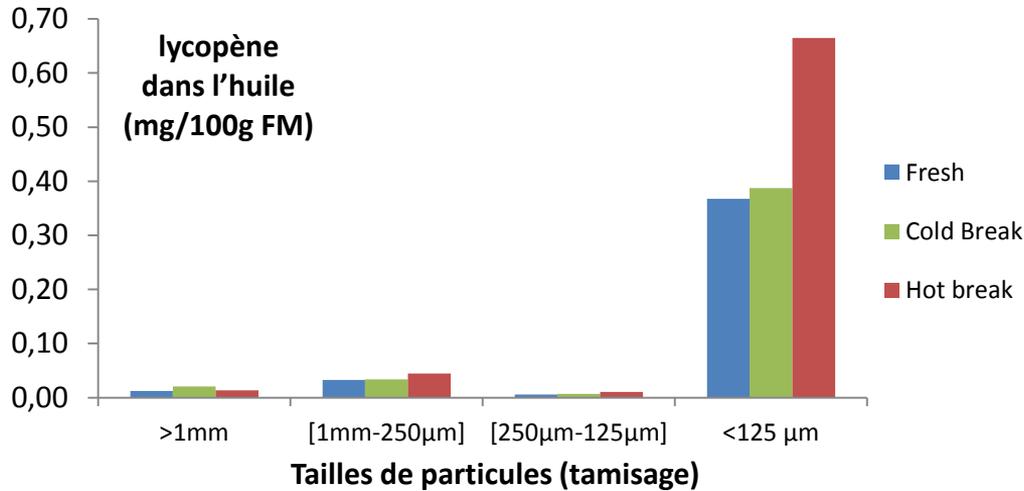
Teneur en lycopène disponible pour la diffusion vers l'huile**



** mesuré par spectrophotométrie dans l'huile

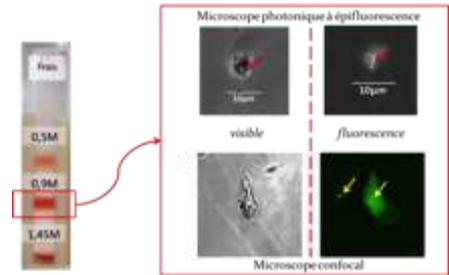
La décompartmentation: modification de la diffusivité du lycopène

Le contraste HB/CB est expliqué par le comportement des particules de taille infra-cellulaire



Nos Recherches :

Des structures natives aux particules contrastée des purées, structures, composition fine...



Conclusion:



Vers une meilleure compréhension des effets de la matrice sur les mécanismes digestifs des micronutriments et sur leurs bénéfices nutritionnels.

❑ Bioaccessibilité des polyphénols

- Bioaccessibilité = f (Propriétés physico-chimiques des PP (solubilité, hydrophobicité, affinité pour les protéines et les polysaccharides), niveau de déstructuration de la matrice végétale, produit végétal (pomme / prune))

❑ Bioaccessibilité des caroténoïdes:

- Rôle de la matrice végétale dans la modification des transferts vers la phase lipidique

❑ Stabilité des lipides au cours de la digestion gastrique

- Protection des lipides de l'oxydation par les F&L et l'extrait phénolique avec une formation moindre de produits primaires (DC) en présence de F&L

❑ Digestibilité des protéines de la viande de boeuf

Message : la consommation de F&L est préférable à celle de compléments alimentaires

- Projets en cours (UNH, NORT, SQPOV): Impact de la matrice alimentaire sur la **biodisponibilité** et les **effets santé** des polyphénols de la pomme et de la lutéine des épinards – Etude en aigu sur modèles mini-porc et souris (AP AlimH, coord. P. Borel, 2013-2015))

Conclusion:

Savoir mieux valoriser les atouts des matrices fruits et légumes : utilisation de procédés innovant pour moduler la décompartmentation et générer de nouvelles propriétés organoleptiques et/ou nutritionnelles

- *Mieux décrire la décompartmentation et la réactivité qui en résulte*
 - Ruptures des vacuoles (?)/membranes (40°)/parois (70°C) / plastes ?
 - Macération : procédés HB/CB
- Procédés thermiques: valorisation de la réactivité intrinsèque
 - Paramètres temps / température compatible avec l'activité enzymatique
- Procédés « athermiques »:
 - Champs électriques pulsés
 - Hautes pressions

Générer des différences dans la rupture séquentielle des compartiments





INRA - Avignon

**Safety and Quality of Plant
Products**

Equipe Chimie des Antioxydants

Michèle Loonis

Equipe Qualité et Procédés

Romain Bott

Patrice Reiling

Cécile Labadie

Antoine Degrou

Remerciements



INRA - Their

Human Nutrition Unit

Didier Rémond

Caroline Buffière

Marie-Laure Bax

Nordine Hafnaoui

Benoit Cohade (animalier)

Animal Products Quality

Véronique Santé-Lhoutellier

Mylène Gobert

Ancuta Cosuleanu

