

**1) Renseignements administratifs sur la direction de thèse<sup>1</sup> (1 page maximum) :**

Directeur de thèse HDR :

Nom : GOUGEON

Prénom : Régis

Grade : Pr

HDR : Date de soutenance 19 juillet 2004    Discipline : Chimie

***l'HDR devra être soutenue, ou sa soutenance autorisée, au moment du dépôt du présent projet.***

Coordonnées (adresse, courriel, téléphone) : IUVV – Institut Jules Guyot, Rue Claude Ladrey, 21078 Dijon cedex ; [regis.gougeon@u-bourgogne.fr](mailto:regis.gougeon@u-bourgogne.fr), 0380396191

Unité d'appartenance (intitulé, label, n°, directeur) : UMR PAM Agrosup Dijon / Université de Bourgogne /INRAe ; Prof. Thomas KARBOWIAK

Co-directeur de thèse éventuel :

Nom : QUIJADA-MORIN

Prénom : Natalia

Grade : MCF

HDR : non  ; oui  Date de soutenance..... Discipline : .....

Coordonnées (adresse, courriel, téléphone) : IUVV – Institut Jules Guyot, Rue Claude Ladrey, 21078 Dijon cedex ; Natalia.Quijada-Morin@u-bourgogne.fr, 0380396193

Unité d'appartenance (intitulé, label, n°, directeur) : UMR PAM Agrosup Dijon / Université de Bourgogne /INRAe ; Prof. Thomas KARBOWIAK

**2) Descriptif du projet de thèse (devra inclure les rubriques suivantes) :**

- nom et label de l'unité de recherche (ainsi que l'équipe interne s'il y a lieu) : UMR PAM (Procédés Alimentaires et microbiologiques) Institut Agro Dijon / Université de Bourgogne/INRAe ; Equipe PAV (Physico-Chimie de l'Aliment et du Vin)

- localisation : IUVV et Institut Agro Dijon (Epicure)

- Directeur de thèse : Régis GOUGEON

- Co-directeur de thèse : Natalia QUIJADA-MORIN

- adresse courriel du contact scientifique : [regis.gougeon@u-bourgogne.fr](mailto:regis.gougeon@u-bourgogne.fr)

- titre du projet : **Interactions macromolécules-métabolites pour l'étude de la stabilité colloïdale de boissons à faibles teneurs en éthanol**

- description du projet (2 pages maximum)

Les boissons produites à partir de végétaux, fermentés ou non, sont naturellement riches en macromolécules telles que polysaccharides et protéines, et en métabolites secondaires dont les polyphénols sont des représentants emblématiques compte tenu de leurs rôles fondamentaux dans les propriétés organoleptiques et/ou de santé de ces boissons.

<sup>1</sup> ATTENTION : selon l'article 16 de l'arrêté du 25 mai 2016, le total d'encadrants ne peut pas dépasser 2, sauf si l'un des encadrants appartient au monde socio-économique, qui peut venir en sus, ou en cas de co-tutelle; Le décompte des co-encadrements se fera au prorata du nombre d'encadrants : 1 pour 1 encadrant, ½ pour deux encadrants.

La nature des composés est variable en fonction de la source végétale utilisée et des procédés technologiques qui sont utilisés pour leur obtention. Les polyphénols proviennent exclusivement des sources végétales utilisées pour la production des boissons (fruits ou céréales), tandis que les polysaccharides et les protéines peuvent provenir de la matière première ou des ferments utilisés pour la production des boissons. Toutefois, les traitements réalisés lors de l'élaboration des boissons peuvent également modifier les concentrations en ces composés, notamment au travers de l'ajout de produits de collage et/ou de stabilisation (mannoprotéines, gommées..).

Dans les milieux hydroalcooliques, les macromolécules, seules ou en interaction entre elles, forment des structures supramoléculaires métastables. La formation de ces structures supramoléculaires et leur évolution conditionnent les caractéristiques physico-chimiques et sensorielles telles que la couleur, l'amertume ou l'astringence, qui sont par ailleurs intimement liées à la composition polyphénolique. Cependant, sous l'effet de modifications physico-chimiques (pH, température, teneur en éthanol) ces structures solubles peuvent facilement devenir instables, en provoquant l'apparition de troubles, de dépôts et de modifications organoleptiques (Zanchi et al., 2008).

Or, les boissons alcooliques sont actuellement dans une forte démarche d'adaptation aux demandes des consommateurs, que ce soit en relation avec la santé, ou en réponse à des influences environnementales telles que le changement climatique. La réduction de la teneur en alcool des vins est emblématique de cette démarche (Geffroy et al., 2022 ; Feilhes et al., 2023), et de gros efforts sont fournis actuellement par les industriels pour le développement de procédures technologiques qui permettent de réduire partiellement ou totalement les teneurs en éthanol (Sekhorn et al., 2024). Cependant, l'impact de ces modifications sur les caractéristiques physico-chimiques de stabilité colloïdale, de couleur ou de capacité antioxydante des boissons alcooliques reste largement inexploré à ce jour.

Ce projet a pour ambition de caractériser les mécanismes responsables de l'apparition d'instabilité colloïdale dans les vins rouges dont la teneur en éthanol est modifiée par procédé physique (technologies membranaires) après fermentation alcoolique, afin d'identifier des paramètres physico-chimiques indicateurs de risque d'apparition de troubles. Pour cela, nous envisageons l'étude d'édifices supramoléculaires colloïdaux d'une part en systèmes modèles contrôlés et d'autre part en systèmes réels représentatifs (vins rouges de différents cépages et différents millésimes). Une originalité de ce travail reposera sur l'intégration de stratégies analytiques aux échelles moléculaires et macromoléculaires ainsi qu'à leurs interactions avec notamment : (i) HPLC-SEC avec détecteur de type MALS pour l'analyse ciblée des mécanismes d'association protéines/polyphénols et polysaccharides/polyphénols, et (ii) métabolomique non ciblée pour l'identification de la diversité moléculaire (dont polyphénolique) potentiellement impliquée dans ces édifices supramoléculaires.

Nous tenterons ainsi de répondre à des questions scientifiques telles que : (i) est-il possible d'identifier des paramètres structuraux et de composition, qui sont responsables de l'instabilités d'associations macromolécules-polyphénols dans les vins à des teneurs naturelles en éthanol ? (ii) à partir de ces critères, est-il possible de rationaliser l'impact d'un traitement de réduction de la teneur en éthanol sur le devenir de ces associations ?

Pour cela, le déroulé de la thèse sera le suivant :

Année 1 : systèmes modèles

Extraction/purification de macromolécules représentatives (polysaccharides, protéines) et polyphénols d'origines variées (raisin, vins, levures) pour produire des milieux modèles représentatifs.

Production et analyse de systèmes simples avec des caractéristiques physico-chimiques contrôlées (nature de la macromolécule et du polyphénol, pH, teneur en éthanol) sur la base.

Outils pertinents : chromatographie flash, électrophorèse, HPLC-SEC-MALS

Année 2 : Vins rouges (partenariat IFV pour les technologies membranaires)

Application/optimisation des méthodes développées en systèmes modèles

Approches analytiques non ciblées pour l'identification de fractions moléculaires complexes impliquées dans la stabilisation/déstabilisation d'édifices macromoléculaires selon la nature du cépage et/ou du millésime

Développement d'outils de caractérisation des interactions molécules-macromolécules dans les troubles et précipités

Outils pertinents : HPLC-SEC-MALS, métabolomique (spectrométrie de masse à très haute résolution), techniques préparatives

Année 3 : Synthèse et modélisation

Finalisation des développements de l'année 2

Constitution de bases de données métaboliques et macromoléculaires associées à la stabilité colloïdale de vins rouges

Intégration des données pour l'élaboration de modèles d'évolution de la stabilité colloïdale en fonction de la teneur en éthanol

Outils pertinents : gestion de bases de données, statistiques

- Feilhes ,C., Davaux, F., Gervbaux, V. (2023). <https://www.vignevin.com/article/desalcooolisation-un-enjeu-face-a-la-surmaturation-des-raisins/>
- Geffroy, O., Pasquier, G., Pagès, M., & Violleau, F. (2022). Exploring the response to a new range of ethanol reductions in Chardonnay and Syrah wines using a Consumer Rejection Threshold approach. *OENO One*, 56(4), Article 4. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2022.56.4.7112>
- Kassara, S., Norton, E. L., Mierczynska-Vasilev, A., Lavi Sacks, G., & Bindon, K. A. (2022). Quantification of protein by acid hydrolysis reveals higher than expected concentrations in red wines: Implications for wine tannin concentration and colloidal stability. *Food Chemistry*, 385, 132658. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132658>
- Marangon, M., Marassi, V., Roda, B., Zattoni, A., Reschiglian, P., Mattivi, F., Moio, L., Ricci, A., Piombino, P., Segade, S. R., Giacosa, S., Slaghenaufi, D., Versari, A., Vrhovsek, U., Ugliano, M., De Iseppi, A., Mayr Marangon, C., & Curioni, A. (2024). Comprehensive analysis of colloid formation, distribution, and properties of monovarietal red wines using asymmetrical flow field-flow fractionation with online multidetection. *Food Research International*, 187, 114414. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114414>
- Marassi, V., Marangon, M., Zattoni, A., Vincenzi, S., Versari, A., Reschiglian, P., Roda, B., & Curioni, A. (2021). Characterization of red wine native colloids by asymmetrical flow field-flow fractionation with online multidetection. *Food Hydrocolloids*, 110, 106204. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106204>
- Millet, M., Poupard, P., Le Quéré, J.-M., Bauduin, R., & Guyot, S. (2017). Haze in Apple-Based Beverages: Detailed Polyphenol, Polysaccharide, Protein, and Mineral Compositions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(31), 6404–6414. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05819>
- Romanet, R., Bahut, F., Nikolantonaki, M., & Gougeon, R. D. (2020). Molecular Characterization of White Wines Antioxidant Metabolome by Ultra High Performance Liquid Chromatography High-Resolution Mass Spectrometry. *Antioxidants*, 9(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/antiox9020115>

- Sekhon, K., Sun, Q., Sekhon, K., & Sun, Q. (2024). Opportunities and Challenges for Low-Alcohol Wine. In *Global Warming and the Wine Industry—Challenges, Innovations and Future Prospects*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1004462>
- Tongkanarak, K., Loupiac, C., Neiers, F., Chambin, O., & Srichana, T. (2024). Evaluating the biomolecular interaction between delamanid/formulations and human serum albumin by fluorescence, CD spectroscopy and SPR: Effects on protein conformation, kinetic and thermodynamic parameters. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 239, 113964. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.113964>
- Zanchi, D., Poulain, C., Konarev, P., Tribet, C., & Svergun, D. I. (2008). Colloidal stability of tannins: Astringency, wine tasting and beyond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(49), 494224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/49/494224>

- Financement du projet – partie Recherche (montants acquis, type de contrat

Financement acquis : Carnot Qualiment (POC), 25 k€

Financement demandé : Carnot Qualiment (ressourcement) portant sur l'approche comparée et multi-échelles de l'étude des propriétés colloïdales de vins, cidres et jus de fruits en fonction des teneurs en éthanol et sucres, fonctionnement demandé 75 k€

- connaissances et compétences requises

Le sujet proposé intègre à la fois de la chimie analytique et de la physico-chimie des aliments et du vin. Teodor MILOSEVIC, le candidat proposé sur ce projet, possède la formation nécessaire pour assurer le bon déroulement du projet. Il est actuellement en deuxième année de master MP<sup>2</sup> (Microbiology and Physicochemistry for food and wine processes), sur l'option physico-chimie, qui s'adapte parfaitement au projet à développer. Actuellement il réalise son stage de M2 (30ECTS) sur le projet LANCET (stabilité colloïdale des vins à teneur en alcool réduite), financé par un Carnot Qualiment (POC), et qui est préliminaire au projet décrit ci-dessus. Teodor MILOSEVIC est un étudiant qui possède les compétences en chimie analytique, physico-chimie et statistiques nécessaires. Son travail montre de la rigueur scientifique et il est attiré par la recherche fondamentale et par l'explication des phénomènes sous-jacents aux observations à échelle macroscopique, essentiels pour la réussite dans le développement du projet.

### **Résumé en français et anglais (limité chacun à 1800 caractères)**

Les boissons d'origine végétale sont riches en macromolécules qui interagissent entre elles et avec des métabolites, notamment des polyphénols, pour former des suspensions colloïdales. Ces colloïdes sont de nature métastable et peuvent rapidement perdre leur stabilité, suite à la modification de conditions environnementales (pH, température, teneur en éthanol...). Or dans le cas des boissons hydroalcooliques, les attentes sociétales actuelles, liées d'une part à des aspects santé, et d'autre part à l'impact du changement climatique sur la teneur en sucres des fruits, conduisent l'industrie à développer de nouveaux procédés de réduction de la teneur en alcool des vins. Si les technologies mises en œuvre semblent efficaces, l'impact sur les propriétés colloïdales des vins reste largement inexploré. Ce projet a pour objectif d'étudier les mécanismes qui déterminent la stabilité des interactions macromolécules-métabolites dans les vins rouges dont la teneur en éthanol est modifiée par procédé physique, et caractériser les facteurs de risque d'apparition d'instabilité colloïdale. Des approches combinées, en systèmes modèles et sur une diversité représentative de vins rouges, par analyses structurales des édifices macromoléculaires et analyses moléculaires ciblées (métabolomique) de la diversité chimique impliquée, seront réalisées, afin de construire un modèle prédictif de stabilité en fonction de la teneur en éthanol.

Plant-based beverages are rich in macromolecules that interact with each other and with metabolites, including polyphenols, to form colloidal suspensions. These colloids are metastable in nature and can quickly lose their stability following changes in environmental conditions (pH, temperature, ethanol content, etc.). However, in the case of hydroalcoholic beverages, current societal expectations, linked on the one hand to health aspects and on the other hand to the impact of climate change on the sugar content of fruits, are leading the industry to develop new processes for reducing the alcohol content of wines. While the technologies implemented seem effective, the impact on the colloidal properties of wines remains largely unexplored. The aim of this project is to study the mechanisms that determine the stability of macromolecule-metabolite interactions in red wines whose ethanol content is modified by physical processes, and to characterize the risk factors for the appearance of colloidal instability. Combined approaches, in model systems and on a representative diversity of red wines, by structural analyses of macromolecular structures and targeted molecular analyses (metabolomics) of the chemical diversity involved, will be carried out, in order to construct a predictive model of stability as a function of ethanol content.

**Préciser le domaine de compétence dans la liste ci-dessous (2 choix possibles maximum – ne pas modifier les intitulés : ils sont imposés par certains sites web) :**

**Biochimie**

**Chimie**

**Mots clés : boissons, stabilité colloïdale, éthanol, modélisation**