

Rapport sur la thèse de Juan Valverde :

Hervé This¹. – Juan Valverde a préparé sa thèse dans le Laboratoire de chimie des interactions moléculaires du Collège de France, de septembre 2004 à décembre 2006, puis au Laboratoire de chimie analytique d'AgroParisTech, jusqu'en septembre 2007. Il a soutenu sa thèse intitulée *Study of the modifications induced by various culinary and industrial treatments of pigment systems from immature pods of green beans (Phaseolus vulgaris L.). Introduction of new analytical methods for the study of these systems* (thèse CIFRE pour le groupe Marie UNIQ; école doctorale Abies) le 5 octobre 2008, à AgroParisTech, devant un jury composé de : Professeur Max Malacria, Université Paris VI, Marc Vignolle, R&D Groupe Marie UNIQ, Dror Warchawski, Institut de Biologie Physico-Chimique, Catherine Caris, INRA Avignon et Hervé This, INRA Paris/AgroParisTech.

Lors de sa thèse, Juan Valverde a mis au point diverses méthodes d'études des systèmes pigmentaires des végétaux d'intérêt alimentaire, et il a mis en œuvre ces méthodes pour explorer les modifications de ces systèmes pigmentaires au cours des transformations couramment mises en œuvre en vue de la consommation alimentaire de ces végétaux. Son principal matériel d'étude était la gousse immature de *Phaseolus vulgaris* L., communément nommé « haricot vert ».

Les résultats obtenus ont été nombreux en raison des capacités scientifiques et du travail effectués. Après avoir procédé à une recension des études des systèmes pigmentaires et des « précisions culinaires » afférentes aux modifications de couleur observées lors de la cuisson des « légumes verts », J. Valverde a commencé par effectuer une étude comparative des procédés d'extraction des pigments.

Il a ensuite procédé à la mise au point de plusieurs méthodes d'étude des pigments extraits. Des études de chromatographie sur couches minces ont conduit à la mise au point d'une méthode quantitative, utilisant un scanner de table associé à de l'analyse d'image, qui a fait l'objet d'un transfert technologique, au point que la méthode finalement optimisée a été utilisée en plein champ, pour l'évaluation de la qualité des haricots utilisés par la société Marie UNIQ. Simultanément, cette méthode était proposée comme une méthode quantitative utilisable dans l'enseignement de la chimie (Juan Valverde, Marc Vignolle, Hervé This, Quantitative determination of photosynthetic pigments in green beans using thin-layer chromatography and flatbed scanner as densitometer, in Journal of Chemical Education, September 2007, vol. 84, No. 9, pp. 1505-1507).

Puis Juan Valverde a exploré l'emploi de méthodes chimiométriques (régression linéaire multiple) pour l'analyse de mélanges de pigments à l'aide de spectroscopie UV-visible. Il a perfectionné des méthodes préalablement publiées, et a considérablement amélioré leur portée.

Surtout, Juan Valverde a mis au point des méthodes de quantifications des divers pigments fondées sur l'emploi de spectroscopie par résonance magnétique nucléaire quantitative. Les études de RMN du proton ou du carbone 13 ont été associées à des études bidimensionnelles (COSY, TOCSY, NOESY,). Elles ont conduit à la mise au point d'une méthode, associant encore des techniques chimiométriques (déconvolution de pics) pour l'analyse des systèmes pigmentaires, incluant la détermination des isomères structuraux des pigments, par exemple les épimères des chlorophylles et de leurs dérivés, et aussi les isomères cis/trans des caroténoïdes (Juan Valverde,

Hervé This. ^1H NMR quantitative determination of photosynthetic pigments from green beans (*Phaseolus vulgaris* L.), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(2), 314-320, doi. 10.1021/jf070277j. Janvier 2008).

Enfin, Juan Valverde a mis au point des méthodes d'étude de la microstructure des végétaux verts par imagerie de résonance magnétique, et il a optimisé ces méthodes pour l'étude des modifications microstructurales provoquées par divers traitements (thermiques, notamment).

A l'aide de ces diverses méthodes, Juan Valverde a alors exploré les transformations les plus couramment mises en œuvre, et exploré l'importance de divers paramètres (durée du traitement, température, pH du milieu... pour les traitements thermiques ; durée du traitement, pression... pour les très hautes pressions...).

Au total, Juan Valverde a produit une quantité considérable de résultats qui devront être publiés prochainement, même si beaucoup ont déjà fait l'objet de diverses présentations :

- Juan Valverde, Hervé This : 8th Congress of Magnetic Resonance in Food Science, Nottingham, July 2006 : "NMR identification of chlorophytic pigments from green beans pods (*Phaseolus vulgaris* L.)
- Juan Valverde, Hervé This : The International Union of Food Science and Technology (IUFoST), Septembre, 2006, Cité des Congrès, Nantes, France: Quantitative Thin Layer Chromatography of Pigments Using a Scanner as Densitometer.
- Juan Valverde, Christian Frétny, Hervé This : EUROFOODCHEM XIV, Août 2007, Paris: Determination of Green Plant Pigments Using UV-visible Spectroscopy and Multiple Linear Regression.
- Juan Valverde, Laure-Armandine Gomot, Hervé This : EUROFOODCHEM XIV, Août 2007, Paris : Characterization of colour changes of green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) thermally processed in buffered aqueous solutions. CIELAB colorimetry and q NMR determination of pigment content of the processed pods.
- Jean-Baptiste Sauvet, Juan Valverde, Audrey Tardieu, Ioulia Gorokhovich, Anne-Laure Becquet, Hervé This : Suivi par microscopie, colorimétrie et gravimétrie de l'extraction en solution aqueuse et de la dégradation thermique de composés pigmentaires du safran (*pistils de Crocus sativus* L.), Journée scientifique "20 years of Molecular Gastronomy", AgroParisTech, Paris, 24 June 2008.
- Jean-Baptiste Sauvet, Juan Valverde, H. This : Étude de l'extraction des pigments des pistils de safran à 20°C ; analyse par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire quantitative du proton, Journée scientifique "20 years of Molecular Gastronomy", AgroParisTech, Paris, 24 June 2008.
- Juan Valverde, Christian Frétny, Hervé This: Determination of Green Plant Pigments Using UV-visible Spectroscopy and Multiple Linear Regression, Journée scientifique "20 years of Molecular Gastronomy", AgroParisTech, Paris, 24 June 2008.
- Juan Valverde, Hervé This : Quantitative Thin Layer Chromatography of Pigments Using a Scanner as Densitometer, Journée scientifique "20 years of Molecular Gastronomy", AgroParisTech, Paris, 24 June 2008.
- Juan Valverde, Laure-Armandine Gomot, Hervé This : Characterization of colour changes of green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) thermally processed in buffered aqueous solutions. CIELAB colorimetry and q NMR determination of pigment content of the processed pods, Journée scientifique "20 years of Molecular Gastronomy", Journée scientifique "20 years of Molecular Gastronomy", AgroParisTech, Paris, 24 June 2008.

Pendant sa thèse, Juan Valverde a également participé à de nombreuses manifestations où il a présenté les résultats de son travail de thèse :

- CREATE: Colour Research for European Advance Technology Employment. Under the frame of EU Marie Curie Actions. Institute of Technology of the University of Reims Champagne – Ardennes. Charleville-Mézières, France. *Colour and Food: How the colour of food is studied by Molecular Gastronomy*. February 2008.
- Journées de l'école doctorale de chimie moléculaire ED 406, University Pierre et Marie Curie, Paris VI. Paris, France. *Analysis of Photosynthetic Pigments from Various "Green Plants" used as Food. The Evolution of These Pigments During Culinary Processes*. September 2006.
- Conférence sur la Gastronomie pour la Fête de la Science, Palais de la Découverte, Paris, octobre 2005.
- Conférence sur la Gastronomie Moléculaire a la Fête du livre de Firminy, France, mars 2005.

Il a été également modérateur dans la session d'ouverture d'EUROFOODCHEM XIV : Food Quality, An issue of Molecule Based Science, à Paris en août 2007, et il a publié un rapport sur l'événement qui a été publié dans European Journal of Food Research Technology (Edwards-Stuart R., Valverde J., Food Quality, an issue of molecule-based science. EUROFOODCHEM XIV European Food Research Technology 2008, **227**, 4, 965-967.