

*Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies
Agro-alimentaires*

I.N.A.T.A.A.

UMC

BIOCHIMIE ALIMENTAIRE

4^{ème} Année ING.

Mr. DJEDLI

Chapitre I : Réaction de scission

A) Hydrolyse des glucides

I) Amidon

1-généralité :

C'est un polysaccharide d'origine végétale de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ son PM est compris entre 100-1000.

La forme et la taille de granule d'amidon varie selon le végétale et la variété. exp la taille varie généralement entre 5 et 100 μ m (riz et pomme de terre), entre 5 et 25 μ m (maïs)

Les amidons sont presque insolubles dans l'eau froide mais exposé à un traitement hydro thermique, l'amidon va subir un gélatinisation. En effet si la température dépasse 52-70°C les granules gonflent. Les molécules d'eau vont être absorbées par les groupements s hydroxyles (OH^-), dans ce cas la taille peut atteindre 2500% (x25) dans le cas de l'amidon du maïs .il y a également l'augmentation de la viscosité (due à l'adhérence des grains d'amidon les uns aux autres).

Température de gélatinisation

Blé : 52-64°C, pomme de terre : 56-96°C, manioc : 52-64°C, maïs : 62- 74°C, sorgho : 68-75°C.

Les amidons jouent plusieurs rôles. En plus de leur rôle nutritionnel (couvre environ 50% des besoins énergétique de l'homme et des animaux, les amidons jouent un rôle important dans les industries alimentaires, du faite de leur propriété physico-chimique et fonctionnelle ils sont utilisés comme

- Agents épaississants pour augmenter la viscosité des sucs et potages.
- Agents stabilisant de gels et d'émulsion : (margarine, mayonnaise) pour éviter la séparation des phases.
- Agents liants : lier l'eau pour préserver le taux d'humidité dans le produits peu sécher.
- Agents de remplissage : pour augmenter le poids
- Agents pour fixer les arômes

Les autres applications alimentaires

Protection, contre l'humidité des divers produits en poudre (sucre glace), amidon absorbe l'humidité de divers produits sans se prendre en masse : une compétition entre le sucre et l'amidon

Mélanger dans des farines : pour diminuer le taux de protéines et diminuer la valeur boulangère de la farines.

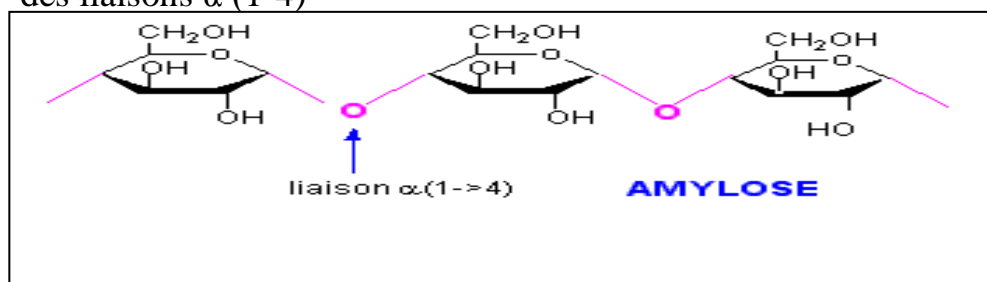
Substrat pour la production des boissons alcoolique.

2- constitution de l'amidon

L'amidon est composé de deux substances : l'amylose et l'amylopectine (isoamylase), il se trouve dans des proportions s respectives de 15-30% et 70-85%, les proportions varient selon les végétaux.

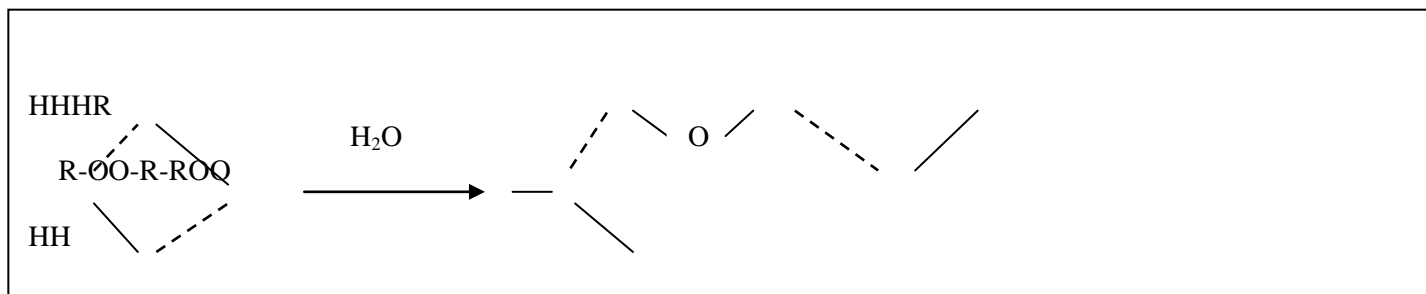
	Amylose %	Amylopectine %
Pomme de terre	23	77
Blé	20	80
Riz	15-35	65-85
Petit pois	40	60
Banane	17	83

a- Amylose : c'est un polymère linéaire résultant d'un assemblage d'anhydro-D-glucose par des liaisons α (1-4)



Le degré de polymérisation (nombre d'unité) varie entre 200 et 300, dans la granule d'amidon, l'amylopectine est présenté sous forme de cristalline en raison du nombre de liaisons d'hydrogène existantes entre les groupements « OH ».

Remarque : ce sont les liaisons hydrogène qui sont responsable de l'absorption d'eau ainsi que la formation de gel



De faite de sa nature cristalline, l'amidon ne gonfle qu'une température élevée.

En solution, l'amylose présente une conformation hélicoïdale ,6-7 unité (tour de spires). Cependant les solutions aqueuses d'amylose ne sont pas stable, en particulier quand la température diminue, les solutions concentrées donnent rapidement des gels plus au moins légers et élastique. Au long il y a formation du gel cristalline. Cette recristallisation se traduit par une expulsion de l'eau. La liaison « -H » entre les molécules d'amylose remplacent celles entre l'amylose et l'eau.

Cette recristallisation ou rétrogradation se traduit donc par une gélification et un durcissement entrainant la séparation de deux phases liquide-solide (la synérèse). La vitesse de la rétrogradation est influencée par différente paramètres :

- PH : l'addition de base ou de sels alcalins (bicarbonate de Na) est utilisée pour ramollir, les légumes secs. Au contraire l'adition de vinaigre les raffermir.
- La présence d'ions Ca^{++} va également les raffermir.
- Concentration en amylose : une faible concentration en amylose diminue le risque de rétrogradation.
- Masse molaire de l'amylose : pour une taille moyenne, la vitesse de rétrogradation est maximum.

Remarque : l'addition d'acides gras ou monoglycéride protège partiellement contre la rétrogradation

Rassissement du pain : n'est pas due à une dessiccation, le pain peut rassir même au milieu saturé d'eau. C'est une rétrogradation de l'amidon lui conférant une structure cristalline théoriquement on peut éviter le rassissement du pain en le maintien à 55°C ou au chambre froide.

b-Amylopectine : polymère ramifié d'anhydro-D-glucose. Les liaisons sont de type α (1-4).sauf au niveau des branchements ou sont de type α (1-4).

La disposition ou l'arrangement ou l'alternance des molécules d'amylose et d'amylopectine ne répond pas à aucune norme. La masse moléculaire est comprise entre 200 000 et 1000 000. Généralement il y a 20 à 30 unités entre deux points de branchement.

Elle absorbe beaucoup d'eau à la cuisson et est responsable en grande partie du gonflement des granules d'amidon. Les amidons riches en amylopectine sont plus faciles à dissoudre dans l'eau à 84°C que ceux contenant beaucoup d'amylose.

Les molécules d'amylopectine n'ont pas tendance à recristalliser et possèdent de ce fait un pouvoir élevé de rétention d'eau, contrairement à l'amylose. Les solutions d'amylopectine ne rétrogradent pas.

3-hydrolyse de l'amidon

L'hydrolyse de l'amidon s'effectue selon deux voies : une voie enzymatique et une voie chimique.

A-Hydrolyse enzymatique :

Les enzymes qui catalysent ces réactions d'hydrolyse se sont appelées « glycosyl-hydrolases » selon le type de liaison qu'elles vont rompre, on les classe en 3 groupes :

- ✓ Enzymes spécifiques aux liaisons α (1-4) : α -amylase et β -amylase
- ✓ Enzymes spécifiques aux liaisons α (1-6) : « débranchantes »
- ✓ Enzymes spécifiques aux liaisons α (1-6) et α (1-4) : amylo-glucosidase

A-1-Alpha-amylase : elles peuvent avoir plusieurs origines : animale, végétale ou microbienne.

origine	PH optimum	T° optimale	T° d'inactivation	Masse molaire
animale	6.9	/	/	5100
Pancréas du porc				
végétale	4.7-5.4	50-60°C	85°C	5700
Malt d'orge				
microbienne	6	70°C	100°C	47 000
Bacillus subtilis,				
Aspergillus oryzae	5.5-5.9	65°C	75°C	52 000
B. stearothermus	/	/	105 -110°C	/
B. licheniformis	5.5	/	105°C	/
B. mesentericus	/	/	/	/

L' α amylase attaque au hasard des liaisons α (1-4) de l'amylose et de l'amylopectine, elle provoque une diminution rapide de la viscosité, c'est pour ce raison la on l'appelle enzyme liquéfiant.

Après l'hydrolyse on obtient des polysaccharides de petite taille, très peu de disaccharide (C12) et monosaccharide (C6)

A-2-Beta-amylase : cette enzyme peut être d'origine végétale, patate douce (MM 152 000, PH 4-5), orge (PH opt = 5.2), et d'origine microbienne.

Elle attaque l'amylose et l'amylopectine à partir des extrémités non réductrice, il y a libération des résidus maltose d'où son nom « enzyme saccharifiante ».

Comme les α -amylase, les β -amylase n'attaquent pas les liaisons α (1-6)).leur action est donc stopper par les ramifications. Par conséquent, elles ne réagissent pas sur les parties internes de l'amylopectine. La moitié de l'amylopectine existe sous forme de dextrine limitée.

Remarque : l'action de β -amylase est favorisée par l'action de l' α -amylase car celle-ci transforme l'amidon en dextrine plus facilement attaquable.

A-3-enzymes spécifique aux liaisons α (1-6)

Ces enzymes hydrolysent les liaisons α (1-6) assurant le branchement de l'amylopectine. Elles s'appellent ainsi « enzymes déramifiantes ».elles sont d'origine végétale (enzyme R) ou d'origine microbienne (pullulanase et isoamylase) qui sont les plus étudiées.

A-4-Enzymes amyloglucosidase (glucoamylase)

Enzymes hydrolysant les liaisons α (1-6) et α (1-4). Elles libèrent aussi bien d'amylose que de l'amylopectine des D-glucose si le traitement est poussé.

Elles sont préparées industriellement par fermentation à partir de genre Rhizopus et Aspergillus, son action n'est pas la même sur les deux types de liaisons : elle a une préférence d'action sur les liaisons α (1-4) que les α (1-6) et également sur les longues chaines que sur les courtes chaines.

A-Hydrolyse chimique

L'action conjuguée de l'acidité et de la température ($>100^{\circ}\text{C}$) permet un hydrolyse efficace de l'amidon. La coupure des chaines se fait au hasard et de manière progressive, il y a tout d'abord la formation de dextrans, puis de maltose et en fin de glucose.

Remarque : la nature du produit obtenu est exprimée en « DE ». DE dépend de la concentration amidon /eau et de temps.

Définition « DE » : degré d'hydrolyse ou dextrose équivalent : c'est le nombre de gramme de sucre réducteur exprimé en dextrose (c'est le D-glucose chimiquement pur) pour 100 g de matière sèche de l'hydrolysat

L'hydrolyse acide n'est effectuée que pour les hydrolyses faibles à la moyenne.

Avantages de procédé : le traitement est rapide, possibilité d'avoir une hydrolyse complète.

Inconvénients : défaut de couleur et de goût quant les traitements poussés et enrichissement en sel par suite la neutralisation. Sauf si l'élimination de sel est aisée. Le problème ne se pose pas pour les acides de grade alimentaire (acide citrique, tartrique)

A-4-produits d'hydrolyse de l'amidon

Ils sont nombreux et variés : les maltodextrines (poudre), sirop de glucose (liquide), sirop de glucose riche en fructose (liquide), dextrose (poudre) et enfin le fructose (liquide).

Chaque produit est en mélange de saccharide de degré de polymérisation variable, la préparation de ces saccharides dépend de degré d'hydrolyse et du mode d'hydrolyse.

Remarque : le maïs est la principale source de l'amidon le blé, la fécule de pomme de terre et manioc et le riz sont également utilisés.

Les produits d'hydrolyse sont classés comme suit : le maltodextrines (à partir d'hydrolyse faible), sirop de glucose et sirop de glucose riche en fructose (hydrolyse partielle) et sirop à haute teneur de dextrose (DE 90-95%, hydrolyse totale).

A partir du sirop à haute teneur en dextrose on peut obtenir :

- ★ Par concentration et cristallisation de dextrose,
- ★ par isomérisation, de sirop de glucose riche en fructose.

A-Les maltodextrines : c'est une hydrolyse de faible DE (<20%). elles sont obtenues soit par hydrolyse acide, soit par hydrolyse enzymatique par α -amylase. L'hydrolyse est stoppée assez tôt ce qui permet d'obtenir des produits à faible DE. Les malto-dextrines se présentent sous forme de poudre atomisée avec une humidité inférieure à 5%.

B-Sirop de glucose ; qui sont obtenus par hydrolyse plus ou moins complète de l'amidon. différents types d'hydrolyse sont utilisés : hydrolyse acide, enzymatique ou mixte.

- ❖ hydrolyses acide : la suspension d'amidon est soumise à l'action d'acide, la température et de la pression. Après le produit obtenu, on va le neutraliser, le centrifuger, que le décolorer et enfin le concentrer.

La variation de ces paramètres (concentration d'acide, la température, la pression, et la durée) permet d'obtenir de toute une gamme de produits. Cependant, ce type d'hydrolyse a des limites si on pousse l'hydrolyse, on obtient des produits colorés de saveur amère.

Les sirops de glucose obtenus par ce type de traitement possèdent un DE compris entre 25 et 55%.

- ❖ Hydrolyse enzymatique mixte : les différentes enzymes sont utilisées : α - et β -amylase ainsi que la glucoamylase.

Le protocole est le suivant :

- ✓ Il faut tout d'abord effectuer un premier hydrolyse par l' α amylase ou le HCl (hydrolyse partielle). Après quoi, des nouvelles enzymes sont introduites, la durée de la réaction est définie selon le type de sirop désiré (le DE varie de 43 à 95%).

C-Dextrose : il est obtenu par hydrolyse enzymatique (l' α -amylase et l'amyloglucosidase). c'est un sirop riche en dextrose (le DE est environ 96%). l'hydrolyse est presque totale

D-Sirop de glucose riche en fructose : (isoglucose) ce sirop contient entre 42 et 902% de fructose. à partir de sirop glucose de haute conversion, on fabrique de HFCS (high fructose corn syrup) ; en utilisant le glucose isomérase.

Le HFCS de deuxième génération (55% du fructose) et de troisième génération (90% du fructose) par séparation chromatographique de dextrose.

5-utilisation des produits d'hydrolyse :

A-Biscuiterie, pâtisserie :

- Améliorer la consistance et le tenu des biscuits.
- Réduire 20 à 320% le temps de pétrissage (facilite la cohésion de la pate).
- Développement de la couleur et d'arome
- Meilleur conservation du moelleux : ex. : madeleines, génoises ; cakes.

Les sirops de glucose avec DE 66% peuvent remplacer jusqu'à 50% de sucre.

Dans le cas de biscuiterie sèche ($H^{\circ} < 10\%$) les sirops de glucose à bas DE (21-29) peuvent remplacer 20 à 30% de sucre.

Pou la biscuiterie humide ($H^{\circ} > 10\%$) les sirops de glucose à moyen DE (47) peuvent remplacer 20 à 30% de sucre.

B-Confiserie : généralement on utilise sirops de glucose dont le DE est compris entre 36 et 40 dont l'intérêt est d'empêcher la recristallisation de saccharose, et participe à la texture et la plasticité du produits.

C-Boissons non alcoolisées : on utilise souvent des sirops de glucose riche en dextrose (DE 92-94). Ils ont un rôle très important d'anti-cristallisant.

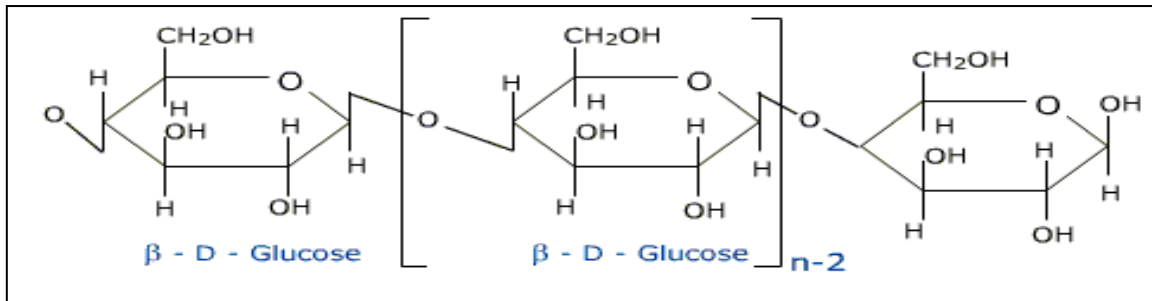
D-Confitures : on utilise le sucre inverti ou sirop ou sirop de glucose pour empêcher la recristallisation du sucre et augmenter la viscosité en assurant une bonne conservation due à la diminution de l'activité de l'eau.

E-Crème glacée : nous pouvons remplacer jusqu'à 45% de sucre contribue au contrôle des points de congélation et permet un meilleur tenu de produit à la température ambiante (le produit n'écoule pas), il permet également d'inhiber la recristallisation.

II) cellulose

Un polysaccharide de structure, se présente à l'état de fibres (tiges et feuille) et dans les parois des cellules.

La cellulose résulte de la condensation linéaire de plus de 10 000 unités de D-glucose unies entre elles par des liaisons β (1-4), elles sont difficiles à rompre d'où la difficulté de l'hydrolyse. En plus, la stabilité de l'édifice est accentuée par des liaisons (-H-) entre groupement (-OH) en carbone 3 de D-glucose et l'oxygène hétérocyclique d'autre unité.



L'association de ces macromolécules linéaire parallèle forme une fibrille ou micelle dont la cohésion est assurée par des liaisons (H-) (liaison interchaîne, la réunion de fibrilles constituent la fibre).

La cellulose n'est pas utilisée par l'homme, par contre les ruminants par le biais de micro-organisme (produisant la cellulase).

Remarque : l'hydrolyse *in vitro* est difficile à réaliser car l'enzyme est incapable de pénétrer entre les chaînes de cellulose sauf si le traitement est précédé d'un broyage.

Industriellement les procédés ont été mis en place pour rendre la cellulose comestible par hydrolyse acide à sous pression.



La cellulase se trouve dans certaines graines et chez certains protozoaires et moisissures.

III) Raffinose :

C'est un tri holoside associé généralement aux sucres et est éliminé lors de raffinage d'où son nom. Il est moins réducteur. Il résulte d'une union d'une molécule de galactose, de glucose et de fructose, son nom chimique : α -D-galactopyranosyl (1-6) α -glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranose. De part la spécificité de deux liaisons, l'hydrolyse enzymatique nécessite 2 types d'enzymes :

- α -galactosidase (E1) qui va rompre la liaison α (1-6)

- β -fructosidase(E2) qui va rompre la liaison β (1-2)



Hydrolyse acide se fait aussi graduellement :



IV) disaccharides :

1-saccharose : c'est la source le plus répandu dans la nature, il est non réducteur, qui constitue de molécule de glucose et d'une molécule de fructose, son nom est : α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranose.

Le saccharose n'est pas un substrat pour le B.N.E, mais le devient après l'hydrolyse. Après l'hydrolyse, le saccharose donne le glucose et fructose qui sont des sucres inverties, ou intervertis : le saccharose a la propriété de dévier, le plan de polarisation de la lumière vers la droite, son pouvoir rotatoire est dextrogyre ($\alpha_D^{20} = 66.55^\circ$), le sucre inversi et lévogyre es son angle $\alpha_D^{20} = -21^\circ$.

Industriellement la préparation de sucre inversi fait appel à deux procédés :

- ✱ hydrolyse acide (acide minéral ou organique) : il est plus pratiqué, le degré d'inversion dépend de 3 facteur : nature, et la concentration de l'acide, durée et la température.
- ✱ Hydrolyse enzymatique (invertase : α -glucosidase, ou le β -fructosidase), l'action de ces enzymes est influencée par la température et le PH ainsi la concentration, du substrat.

Intérêt du sucre inversi :

- Augmentation du poids, de 5.26%
- Augmentation de la saveur sucrée.
- Augmentation de la solubilité : il est possible d'augmenter, la concentration de solution sans risque de cristallisation.
- Le glucose et le fructose sont deux sucres hygroscopique (ce sont des bonnes rétenteurs d'eau)
- Composé directement assimilable
- Substrat de B.N.E

Utilisation : son utilisation est justifiée dans plusieurs industries

- ❖ **Biscuiterie** : le sucre inverti peut remplacer le saccharose cette substitution est favorable sur la coloration des biscuits et l'état de fraîcheur des produits, les produits de B.N.E agissent comme agents antioxydants vis-à-vis les lipides.
- ❖ **Boissons non alcoolisé** : la solubilité des sucres invertis est supérieur à celle de saccharose. Cette propriété évite la recristallisation en cas de refroidissement, l'activité de sucre inverti est inférieure à celle du saccharose qui offre une meilleure stabilité microbiologique
- ❖ **Confiserie** : (sucre cuit) le sucre inverti permet de contrôler la cristallisation des produits de confiserie, ils vont empêcher les microcristaux de saccharose de se grossir, l'incorporation des sucres invertis diminue à l'Aw et donc augmente la stabilité de produit lors de la conservation.
- ❖ **Confiture** : (gelées et conserve de fruits) : l'objectif est d'empêcher la recristallisation de saccharose pendant le stockage par incorporation de sirop de glucose ou de sucre inverti , de plus pour assurer une bonne conservation (stabilisation microbienne), on incorpore de sucre inverti ou sirop de glucose à haute DE ou alors des HFCS.

2-maltose : c'est un disaccharide réducteur dextrogyre il est très hygroscopique et très soluble dans l'eau. il résulte de la dégradation de l'amidon mais on le rencontre aussi à l'état libre dans certaines plantes (orge et pomme de terre).

Industriellement le maltose est produit sous forme d'extrait de malt obtenu à partir de l'orge malté, le processus comporte plusieurs étapes :

Maltage de l'orge : consiste à provoquer la germination qui va permettre de développer la formation dans le grain de l'amylose qui transforme ultérieurement l'amidon en maltose.

Le protocole est le suivant :

- Trempage ou mouillage (80H, 15-20°C), il y a une prise de poids 45 à 55%.
- Germination à température peu élevée et la durée dépend de la température ; 18-20°C-8 jours, 15°C-10-12 jours.
- Touraillage du malt : le malt mis à un courant d'air chaude qui élimine le grande partie de l'eau et arrête la germination (température < 60-70°C). le malt sec obtenu est débarrassé de ses radicules par frottement.
- Extraction de malt : consiste à épuiser par l'eau le malt broyé. Pendant cette opération, l'amidon subit une hydrolyse (transforme au maltose) grâce aux enzymes développée au cours de la germination .après filtration on obtient un moût renfermant des maltoses, des métières, albuminoïdes (protéique), des diastases,

- Concentration du moût : se fait par évaporation, sous vide pour que ne détruire pas le produit

Composition moyenne des extraits du malt :

	Extrait supérieur	
Eau	20-22	2-4
Maltose	55-65	75-80
Glucose	5	5-7
Dextrine	10-15	12-20

L'extrait est utilisé en brasserie, en panification, et en biscuiterie.

Les avantages apportés aux panifications, sont les suivants :

- ✓ Action favorisante de la fermentation
- ✓ Amélioration de développement du produit cuit
- ✓ Amélioration de la consistance de mie
- ✓ Renforcement de la couleur dorée de la croûte
- ✓ Amélioration de la saveur et du parfum
- ✓ Retard de rassissement du aux dextrines.
- ✓ Apparition de la& vitamine A

Hydrolyse de maltose donne de D-glucose, ceci est obtenu au moyen de certaines enzymes : amylase, ptyaline, α -glucosidase ou maltase

Remarque : il faut noter que la plus part des avantages apportés par l'extrait du malt sont engendrées par le glucose issu de l'hydrolyse de maltose

3-lactose

C'est le principal constituant glucidique du lait et de lactosérum (une sous produit de fromagerie), un diholoside réducteur constitué de galactose et de glucose.

Son nom chimique : β -D-galactopyranosido(1-4)-D-glucose.

Le lactose est relativement peu soluble (170g/l à 15°C), son pouvoir sucrant est six fois plus faible que celui de saccharose, c'est un substrat de B.N.E (réaction de MAILLARD) car il est réducteur.

Le lactose provenant du lactosérum est destiné à : l'alimentation animale, aux industries agroalimentaire et pharmaceutique.

Dans les industries AA, ses principales propriétés fonctionnelles sont :

- ✓ Eviter un gout très sucré
- ✓ Améliore la répartition des matières grasses et des colorants

- ✓ Augmente la rétention d'eau (produit hygroscopique)
- ✓ Fixe les arômes
- ✓ Facilite le pétrissage et le démoulage
- ✓ Ralentit l'oxydation des matières grasses.

Il est surtout utilisé pour chocolaterie, boulangerie, et biscuiterie, potage des hydraté, conserve et en charcuterie

Transformation de lactose (hydrolyse)

Son faible pouvoir sucrant, sa cristallisation rapide, son manque de digestibilité (notamment chez les individus pauvre en β -galactosidase) sont des handicaps directs pour développer la valorisation du lactose.

Le procédé d'hydrolyse conduit à des produits qui grâce à la présence du glucose et galactose possède de bonne propriétés : pouvoir sucrant plus important, améliorer la solubilité et réaction de MAILLARD se favorise(B.N.E)

L'hydrolyse subite avec la β -galactosidase (lactase) à PH et température favorisants, la β -galactosidases peu répandu, seules des rares levures le posseden.les industriels utilisent celle de *Klyuveromycesfrangelis*. L'intestin des enfants le secrète au niveau du jéjunum, ensuite elle disparaît plus ou moins rapidement avec l'âge.

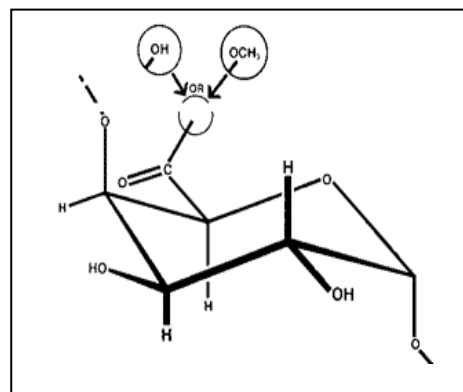
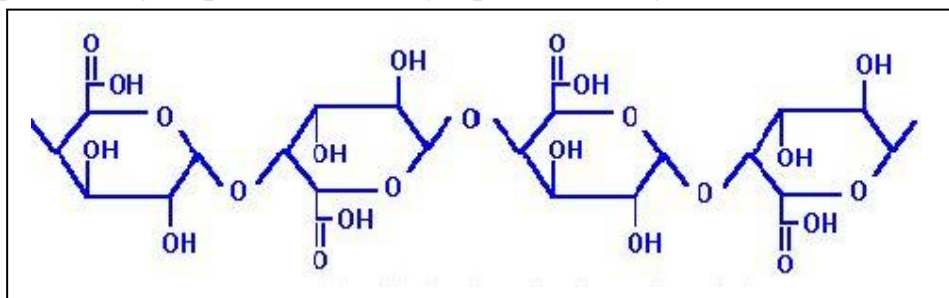
L'hydrolyse chimique est plus difficile que celle du saccharose, elle nécessite de traiter le lactose à chaude avec un acide.

Remarque :

Il n'y a pas d'inversion dans le cas du lactose, il est dextrogyre ainsi que le glucose et le galactose.

4-Pectine et gels pectinique :

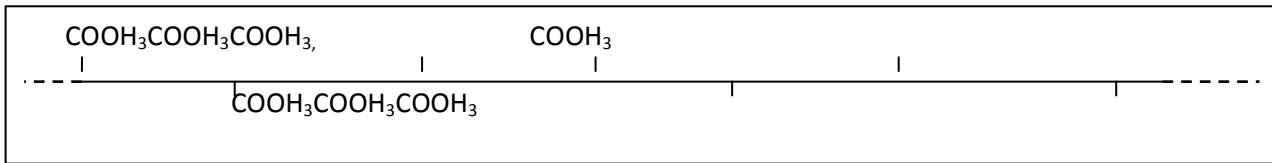
Les substances pectiques sont des polymères linéaires de l'acide galacturonique dont une partie de groupement carboxylique est méthylé.



Acide (1-4) D-méthyl polygalacturonique

Les pectines se rencontrent principalement dans les parois cellulaires et dans les espaces intercellulaires des tissus végétaux. Ils sont capables de retenir beaucoup d'eau, ils participent au transport d'eau dans les plantes.

Schématiquement, les molécules de pectine peuvent être représentées comme suit :



Molécule de pectine

Selon le degré de méthylation, nous avons 3 types de produit :

- Pectine : méthylation à 100%
- Acide pectique : absence totale de méthylation
- Acide pectinique : taux de méthylation inférieur de 100%.

En pratique le mot pectine désigne la pectine proprement dite et l'acide pectinique.

Remarque une méthylation complète correspond à un teneur de 16.3% de méthoxyl ($-O-CH_3$). Alors que les pectines extraites des végétaux présentent en générale des teneurs composées entre 10 et 12%.

Les pectines sont souvent liées à la cellulose notamment dans les parois cellulaires, ces complexes sont appelés protopectine. Elles sont insolubles dans l'eau, n'est qu'au moins faible chauffage en milieu acide tel qu'il existe naturellement dans certains fruits peut libérer la pectine.

Certaines enzymes agissent dans le même sens de la maturation des fruits ce qui entraîne une modification de la texture.

La dégradation se fait selon deux processus : dépolymérisation et déméthylation.

1) La dépolymérisation :

Par chauffage au milieu acide ou l'action d'hydrolyse a pour effet de couper la chaîne en chaîne plus court. Les pectinase (a), les pectinohydrolase (b), polygalacturonase (c) et polyméthyl galacturonase (d) sont les enzymes utilisées à $pH = 4$. La scission se produit entre les résidus d'acide galacturonique non méthylé sauf pour l'enzyme (d). Certaines polygalacturonases (des levures par exemple) sont des endoglucosidase. Elles peuvent couper la chaîne pectine soit la réduire en un acide digalacturonique et galacturonique. il existe aussi les exoglucosidase (moisissures et champignon) capable de dépolymériser, complètement la chaîne pectine ou on prépare industriellement pour clarifier des jus. Contrairement à certains jus de fruits : des agrumes, d'ananas et de tomate où le pectine en solution est recherché et donc préservé afin de donner un trouble ou une consistance pulpeuse au produit.

Dans ce cas -la, la pectine est préservée par la destruction des enzymes pectolytiques pour traitement thermique, alors pour l'obtention de jus limpide de raisin de raisin, il est indispensable d'éliminer.

Les pectines dans ce cas on a recours à l'action des enzymes pectolytiques.

2) La Déméthylation

En plus des réactions d'hydrolyse les pectines peuvent subir d'autres modifications chimiques telles que la déméthylation. Celles-ci sont effectuées soit par traitement chimique, soit par traitement enzymatique.

Pour le premier procédé, soit elle est effectuée au moyen d'une base à froid, ou alors par chauffage au milieu acide (déméthylation+hydrolyse.) pour traitement enzymatique (pectine méthyle estérase). La déméthylation de la pectine aboutit à l'acide pectinique, cette enzyme se rencontre dans certains végétaux (tomate, agrume, et certaines variétés de pomme).

Par contre elle est absente dans la carotte et betterave, quoique celles-ci soient riches en pectine.

Remarque

Il faut noter la gélification des pectines dépend de 2 facteurs

- 1) la longueur de la chaîne, en dessous de certaines longueurs la pectine ne donne pas un gel.
- 2) Degré de méthylation : quand le DM est élevé la plasticité de gels est importante quand le DM est faible, les gels sont élastiques.

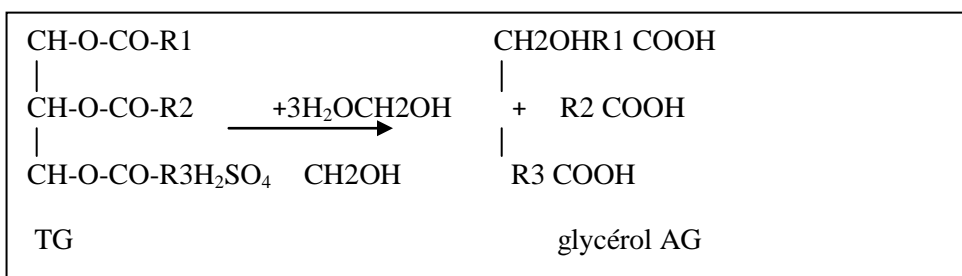
B-Hydrolyse des lipides

Elle s'effectue selon 2 voies, chimique ou enzymatique

Hydrolyse chimique : (exemple : triglycérides).

1-hydrolyse chimique

En milieu acide (H_2SO_4 à 5%), les esters sont rompus et obtient alors un glycérol et des acides gras.



2-Hydrolyse enzymatique

Elle résulte de la catalyse par les enzymes portant le nom de lipase. Les lipases agissent même, au milieu faible teneur d'eau (cas des farines qui renferment entre 13 à 15% d'eau) mais leur action est favorisée en milieu humide ou aqueux.

Les lipases sont des hydrolases dont les substrats sont les glycolipides.

Dans les tissus animaux nous rencontrons des nombreuses lipases A1 et A2 qui libèrent les acyles (AG) des phospholipides situées en (1) ou en (2) de glycérol. Dans le lait la lipolyse est faite de lipase du lait ou des lipases bactériens, son intensité varie avec la saison, la nourriture des animaux et même d'une vache à l'autre.

Les lipases sont en grande partie inactivées par traitement thermique (surtout par la pasteurisation). La quantité d'AG libérées n'est jamais très élevée car l'action de la lipase est inhibée par une diminution du PH (induit par la production d'AG).

Dans le monde végétale selon la nature des lipides et la spécifié d'action, les lipases se répartissent en 3 groupes :

- ✓ Les lipases vraies (ou acyle hydrolase des triglycérides)
- ✓ Les acyles hydrolase des lipides polaires
- ✓ Les lipases des groupements polaires.

a-Les lipases vraies

Elles sont plus actives sur les TG portant des AG à longue chaîne que d'autres substrats. Dans le monde végétales lipases des grains sont les plus connus.

- ❖ -lipase ricin (grain en dormance) : le PH optimum d'action est de 4.1
- ❖ -lipase de blé : elle hydrolyse de façon préférentielle les liaisons « 1 » et « 3 » des TG.
- ❖ -Lipase de l'avoine elle présente un PH optimum

Les lipases vraies ont été mises en évidence dans les pommes de terre.

Remarque : on a trouvé un inhibiteur naturel de la lipase, il s'agit d'une protéine mise en évidence dans les grains de soja. Il est surtout actif sur la lipase pancréatique mais également sur la lipase de ricin.

b-Les acyles hydrolases des lipides polaires

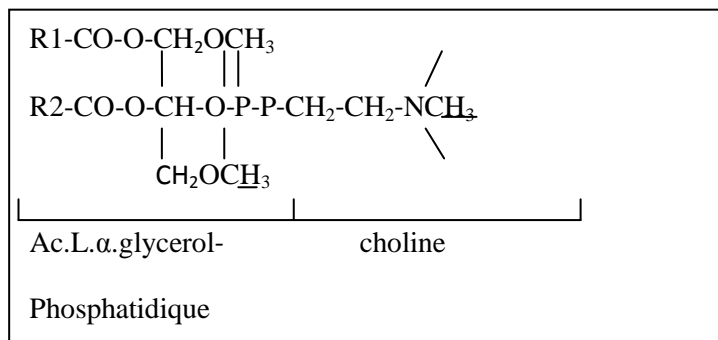
Leur activité est plus beaucoup importante sur les lipides polaire que sur les lipides impolaire(TG) contrairement aux phospholipides d'origines animales qui sont spécifique à la position (1) ou (2) de glycérol, les phospholipase végétales peuvent libère des AG de l'une ou l'autre position

Le mécanisme d'action est schématisé comme suit

Ces enzymes sont surtout localisées dans les feuilles ou autre organes hydratés (tubercule de pomme de terre). Leur teneur semble parfois disproportionnée par rapport au substrat disponible, par exemple, dans le cas des tubercules de pomme de terre, elles pourraient hydrolyser tous les lipides de tubercules en moins d'une seconde.

En fait, dans les tissus non désorganisés, l'enzyme est liée à la fraction membranaire ou à des vacuoles. Ce n'est pas qu'après broyage des cellules que l'enzyme et ses substrats sont mis en présence.

Les phospholipase (A) et (B) qu'on appelle également lécithinase dont l'action peut être schématisée ainsi : acide α -glycérophosphatidique choline.



Formule de lécithine

Phospholipase (A) : elle libère l'AG fixé sur la fonction primaire du glycérol, ce qui donne naissance à une lysolécithine (ou lysocithine).

Phospholipase (B) : elle est présente dans le pancréas ou les moisissures. Elle agit sur la lysolécithine en éliminant l'AG restant. On obtient alors la glycérophosphorylcholine.

c- les lipases des groupements polaires :

Dans ce groupe nous trouvons la phospholipase « C » et la phospholipase « D »

Phospholipase (C) : elle coupe la molécule en diglycéride et en phosphorylcholine (ester de bactéries).

Phospholipase (D) : elle est répandue dans les tissus végétaux frais (chou, carotte) ainsi que dans les graines, elle coupe la molécule en acide phosphatidique et choline.

Remarque : l'activité de cette enzyme s'observe très fréquemment dans les tissus des organismes.

Pour terminer, il faut noter que l'hydrolyse enzymatique ne concerne pas une huile raffinée puisque la lipase et les micro-organismes sont détruits lors de traitement de raffinage. (Traitement thermique).

Par ailleurs l'hydrolyse des lipides est parfois recherchée en industries alimentaire ; exp : la lipase commerciale extraite des pansees et de pancréas des animaux domestique ou *Aspergillus oryzae*, en fromagerie car elle participe lors de l'affinage à développer de gout et d'arôme de certains fromage.

L'hydrolyse de lipides confère un gout et un arôme aux viandes lors la maturation.

C-Hydrolyse des protéines

Elle se fait par rupture des liaisons peptidiques. L'hydrolyse aboutit à la libération de peptides (hydrolyse partielle) ou d'AA (complète).

L'hydrolyse des protéines est réalisée soit par voie chimique au moyen d'une base ou d'un acide, soit voie enzymatique.

1-Hydrolyse chimique

1-1 Hydrolyse au moyen d'acide : généralement on utilise l'HCL à 6N à 105 °c pendant 24 à 72 heures pour une hydrolyse complète .le comportement des acides aminées n'est pas le même vis-à-vis de l'hydrolyse.

Certaines liaisons satiriquement encombrées comme celles incluant le carboxyle de ma volume et de isoleucine, sont plus difficile à rompre .au contraire quelque AA (méthionine, serine, thréonine) sont partiellement détruits.

Les résidus de glutamine et d'asparagine sont transformés en acide glutamique et en acide aspartique avec libération d'ammoniac.

1-2 hydrolyses basiques (avec NaOH) ce traitement provoque la destruction de quelque AA (cystéine, cystine, arginine et la méthionine). On assiste également à une racémisation optiquement inactive qui se traduit par diminution de la valeur alimentaire du produit

1-3 hydrolyse chimique dans la production d'hydrolysats

Hydrolyse partielle. Il s'agit en fait d'améliorer ou d'optimiser les propriétés fonctionnelle et nutritionnelle des protéines (soja, maïs, colza, coton) obtenus sous forme de farine protéique de concentrât protéique et d'isolat protéique.

Cette amélioration se fait par l'hydrolyse partielle en milieu fortement acide ou basique. Les produits appartient au hydrolysats sont utilisés comme la préparation de sauce, de plat cuisinier, et utilisés également à la boulangerie et fromagerie

2) hydrolyses enzymatiques :

Par protéase ou protéinase, elles peuvent être d'origine animale végétale ou microbienne.

- Protéase animales : pepsine, trypsine, chymosine
- Protéasevégétales : papaïne, fascine, broméaline.

- Protéines microbiennes : préparé industriellement par fermentation à partir d'espèce non dangereuse (bactéries, levures moisissure).

2-1 protéases d'origines animales

Pepsine (oupepsinase) ; elle est extraite à partir de l'estomac du porc des bovins. Elle hydrolyse les grosses molécules de protéines, c'est une endopeptidase. Elle est utilisée pour :

- ★ Préparer la farine de poisson et d'autres hydrolysats protéiques
- ★ Coaguler le lait en fromagerie

Trypsine : elle est obtenue à partir de pancréas du bœuf et du porc. Elle est utilisée comme additif à la boulangerie, pour attendrir la viande et pour la production d'hydrolysat protéique

Chymosine : ou présure elle est extraite de l'estomac de jeunes ruminants sevrés. Elle est surtout utilisée en fromagerie pour le caillage du lait.

2-2 enzymes d'origines végétales

Papaine : elle est extraite du papayer, elle est utilisée comme attendrisseur de la viande, utilisée pour la farine de poisson et dans la brasserie (pour améliorer la stabilité colloïdale de la bière. rendre la bière résistante au froid car elle renferme entre 3-6% de protéines), utilisée également pour la préparation des céréales précuites et pour la préparation d'hydrolysats.

Ficine : extraite de la sève du figuier, utilisée en brasserie comme attendrisseur de viande et en boulangerie (conserve, les pâtes)

Broméline : extraite à partir de l'ananas ou de pomme de pin elle est utilisée en fromagerie pour cailler le lait, comme attendrisseur de viande, pour la préparation des céréales précuites et en brasserie

2-3 protéases d'origine microbienne

Elles sont classées en 3 groupes selon le PH optimum : protéase neutres, protéase alcalin et des protéases acides.

Protéase neutres : elles sont actives au PH 6.5-7.5, elle sont utilisées en tannerie (confitage : rendre la peau souple et la délainage : élimination de laine) en brasserie, en boulangerie.

Exp : la subtilin : protéase neutre produite par *Bacillus subtilis*

Protéase alcalines : PH= 10.5 utilisées dans l'industrie de lessive (un détergent)

Exp ; alcalas ; (*Bacillus licheniformis*) utilisée pour la production d'hydrolysats

Protéase acides : elles sont des succédanée de la présure entre autre, elles sont produites par *Endothia parasitica*, *Mucor michei*, *Mucor pusillus*,

3-utilisation des actions enzymatique pour

modifier la valeur nutritionnelle, les propriétés fonctionnelles des matières protéiques végétales (MPV).

L'utilisation des activités enzymatiques est devenue un moyen pour améliorer les propriétés fonctionnelles des protéines alimentaires. Elle a permis de découvrir de nouvelles propriétés fonctionnelles et de trouver des nouvelles sources protéiques.

Ex : les oléagineux dont le soja qui a connu un essor en alimentation humaine.

Par ailleurs bien que l'aspect nutritionnel reste une propriété organoleptique et fonctionnelles (solubilité, capacité émulsifiante, capacité émulsante, stabilité thermique....)

Pour mieux exploiter les propriétés fonctionnelles et nutritionnelles.

I. Glucides

de lactose industriel extrait du **lactosérum** et utilisé tel quel en alimentation humaine, pharmaceutique (industries) soit il est transformé par **voie chimique et enzymatique** avec pour principale production

- des **sucres liquides** (Par hydrolyse enzymatique)
- le **lactitol** (Par hydrogénation du lactose) (produit diététique)
- **Acide lactobionique** (Par oxydation) → en pharmaceutique
- de **lactulose** (Par isomérisation) → en diététique
- le **tagatose** (Par hydrolyse et isomérisation) → utilisé comme milieu de culture en labo.

* **Le Lactulose**

d'isomérisation du lactose en lactulose se fait en milieu aqueux basique par addition directe d'une base.

d'isomérisation conduit également à l'apparition de produits mineurs

Lactose : **galactose - glucose**

↓ (0+, -)

Lactulose : **galactose - fructose**

→ **Le lactulose** est plus sucré et très soluble i.e cristallise difficilement.

→ Aussi il est intéressant au niveau de la flore intestinale

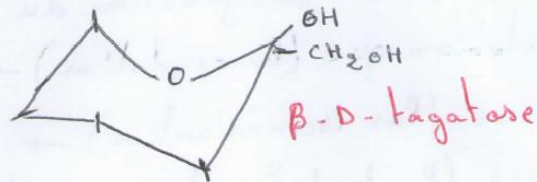
où il est métabolisé en **ac. organique**, **H₂**, **méthane** qui permettent le développement de la microflore. → Il évite la formation de produits toxiques dans le sang (**ammoniac**, **dérivés azotés**). → Il est utilisé en pharmacie et diététique → C'est un **édulcorant non calorique** puisqu'il n'est pas hydrolysé par la β -galactosidase.

* de tagatose

d'hydrolyse complète du lactose donne un mélange équimolaire de glucose et galactose.

Le galactose est isomérisé à l'aide d'une base ou d'une résine anionique ce qui donne un mélange de glucose, galactose, fructose et tagatose. d'extraire du tagatose se fait par une séparation sur une résine échangeuse d'ions.

utilisé comme milieu de culture en micro.



* sirop de glucose riche en fructose (voir chap. hydrolyse de glucose)

II - Protéines (Isomérisation des AA)

- des traitements thermiques sévères (= ou > à 200°C)
- des traitements thermiques en milieu alcalin

ont engendrés d'une part une hydrolyse des liaisons peptidiques

- une isomérisation des AA

Quand la réaction est complète un mélange racémique d'AA est obtenu. Comme la plupart des AA indispensables sous-forme D n'ont pas de valeurs nutritionnelles, la racémisation d'un AA indispensable peut réduire sa valeur nutritionnelle d'environ 50%.

La présence d'isomère D va évidemment entraîner une diminution de la digestibilité des protéines (les liaisons peptidiques à résidus D sont moins facilement hydrolysables que celle contenant uniquement des résidus L)

De plus certains AA sous forme **D** exercent une **action toxique** proportionnelle à la qte' absorbée à travers la barrière intestinale.

23-04-12

III - d'Interesterification (Isomérisation des AG)

Consiste à modifier la structure glycéridique des MG par **réarrangement moléculaire** des AG sur le glycérol.

Les AG des triglycérides peuvent s'échanger les uns avec les autres

* soit à l'intérieur d'un m triglycéride et on parle alors de **transesterification intra-moléculaire**

* soit entre triglycérides différents → **transesterification intermoléculaire**

Dans la pratiq, étant donné que les huiles se composent tjrs de +ieurs triglycérides #ts, la transesterification peut être intra et intermoléculaire

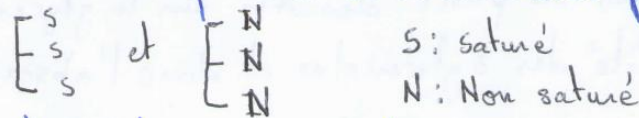
On distingue 2 types d'interesterification

a. Interesterification au hasard

C'est la plus répandue (rencontrée).

Le réarrangement des AG se fait selon une répartition purement **statistique** basée sur la [] en AG du départ. Ce type de réaction est donc prévisible et on sait au départ à quoi aboutir.

Exemple : d'interesterification d'un triglycéride comportant 3 AG saturés avec un triglycéride comportant 3 AG insaturés pris en quantité équimolaire.



Cela va donner le mélange suivant:

→ SSS (12,5%), SNS (12,5%), NSN (12,5%), NNN (12,5%), NSS (& SSN) (25%), SNN (& NNS) (25%)

pt de fusion: pt auquel la margarine fond (T°)

+ un AG est insaturé → + le triglycéride est fluide ⇒ c'est due au pt de fusion qui est bas

Margarine de table: fond à la T° du corps, Margarine de feuilletage: non à la T° corporelle

b. Interesterification dirigée (moins utilisée q la 1^{ère})

En opérant à une T° relativement basse on provoque la cristallisation des triglycérides à pts de fusion élevés (que l'on peut éventuellement enlever par filtration). L'équilibre est ainsi déplacé et on obtient de ^{un mélange} triglycérides présentant une zone de fusion à une T° plus basse et la consistance recherchée.

Par interesterification dirigée on arrive à obtenir à partir des AG animales (graisse de porc ou saindoux), des graisses émulsifiables. (dans les pâtisseries et la préparation de crème glacée). Il s'agit de supprimer les gros cristaux qui donnent des grains durs.

(Graisses dures sont en masse, non désirées en IAA) \Rightarrow On procède alors à leur ramollissement pour les attendrir

\rightarrow + un AG est saturé \rightarrow + il est dur \rightarrow + son pt de fusion $\nearrow \Rightarrow$ l'état de ductilité est fonction de la saturation de l'AG.

Concernant l'inter-esterification au hasard elle a + sieurs buts :

- \rightarrow Consiste à modifier la teneur en triglycéride solide de certaines graisses, ce qui entraîne un changement dans la consistance
- \rightarrow Préparation de graisses solides riches en ac. linoléique pr la fabricat. de margarine
- \rightarrow Permet de préparer des mono et diglycérides

L'interesterification ne modifie pas les AG. Toute fois le changement de posit[°] des AG sur le glycérol peut modifier la digestibilité des triglycérides et donc l'absorption de chacun des AG.

D'une manière gl^{le} l'interesterification présente un grand intérêt du fait que cette réaction améliore sensiblement les propriétés physiq et plastiq des corps gras (pt de fusion, dilatab[°] ---)

23-04-12

CHAP III

Réactions de Condensation

sucres brulés \rightarrow brunissement en Abs d'AA

AA + sucre réducteur Bioch. A 17
réact° de maillard
obtent° de produits colorés
 \rightarrow c'est un brunissement N. E.g

I - Réaction de caramélisation des glucides

C'est un brunissement non enzymatique en absence des AA.

des caramels, produits de caramélisation sont des produits bruns provenant de la dégradat° thermique d'un ou + sucres. Ils présentent un goût amer.

Nous avons 2 types de caramels : - Caramel aromatique

- Caramel colorant

la caramélisat° débute à partir de la T° de fusion des sucres,

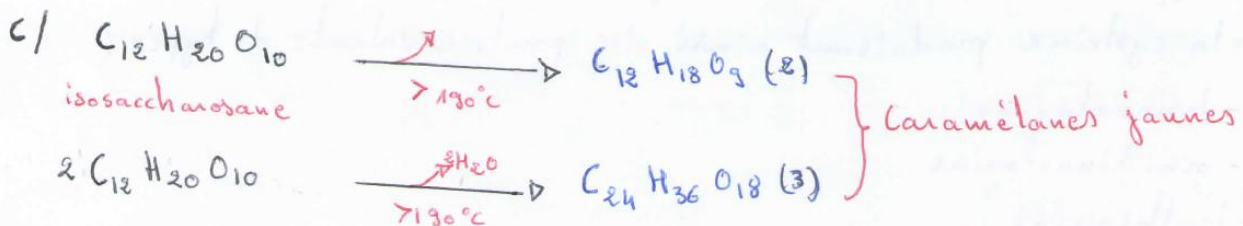
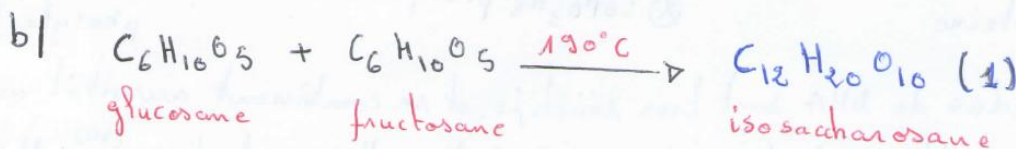
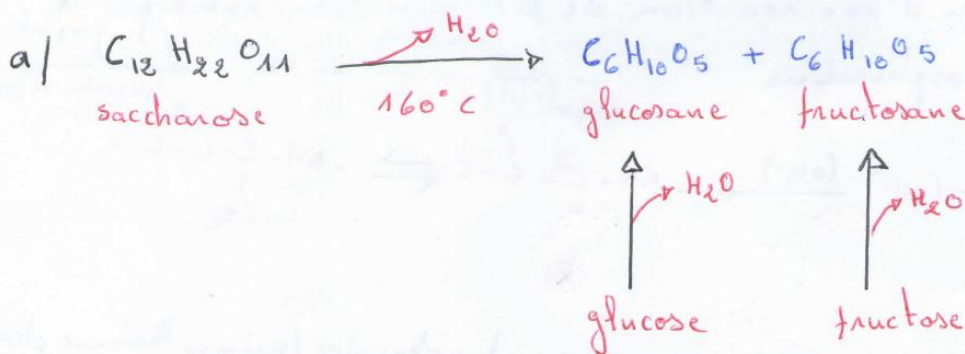
• Cas du fructose : pt de fusion : 95° - 100°C

• glucose : 146° - 150°C

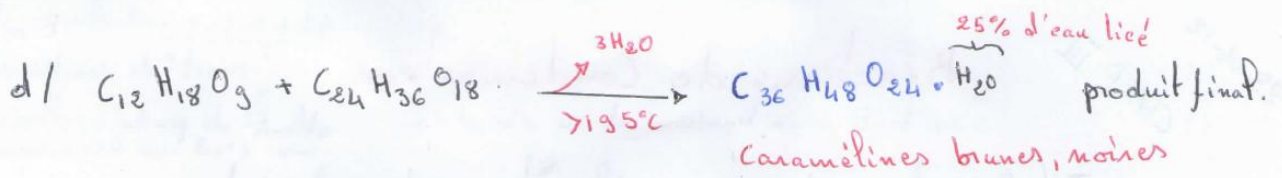
• saccharose : 160 - 180°C

• lactose : 223° - 252°C

Caramélisation du saccharose



⚠ la réaction (2) et (3) peuvent se faire en m tps à partir de l'isosaccharosane



II - Protéines

1. Interaction Protéine-Protéine

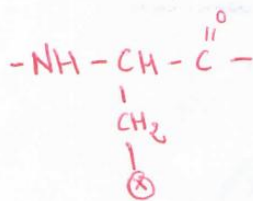
a) Effet des traitements thermique à PH alcalin

des traitements thermiq à PH alcalin ou les traitements thermique sévères à PH neutres vont induire :

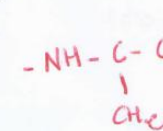
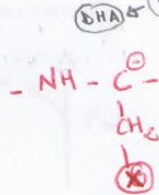
- la formation de résidus d'AA tels que :
 - la lysinoalanine
 - la lanthionine
 - l'ornithinoalanine
- la formation de ponts covalents intra et inter moléculaires, ce qui va entraîner la réticulation des protéines

Ces composés formés proviennent de la condensation de la lysine, la cystéine ou de l'ornithine avec le déshydroalanine (DHA).

le DHA est issu d'une réaction de β élimination subit par la cystéine ou la phosphoserine



(OH^-)



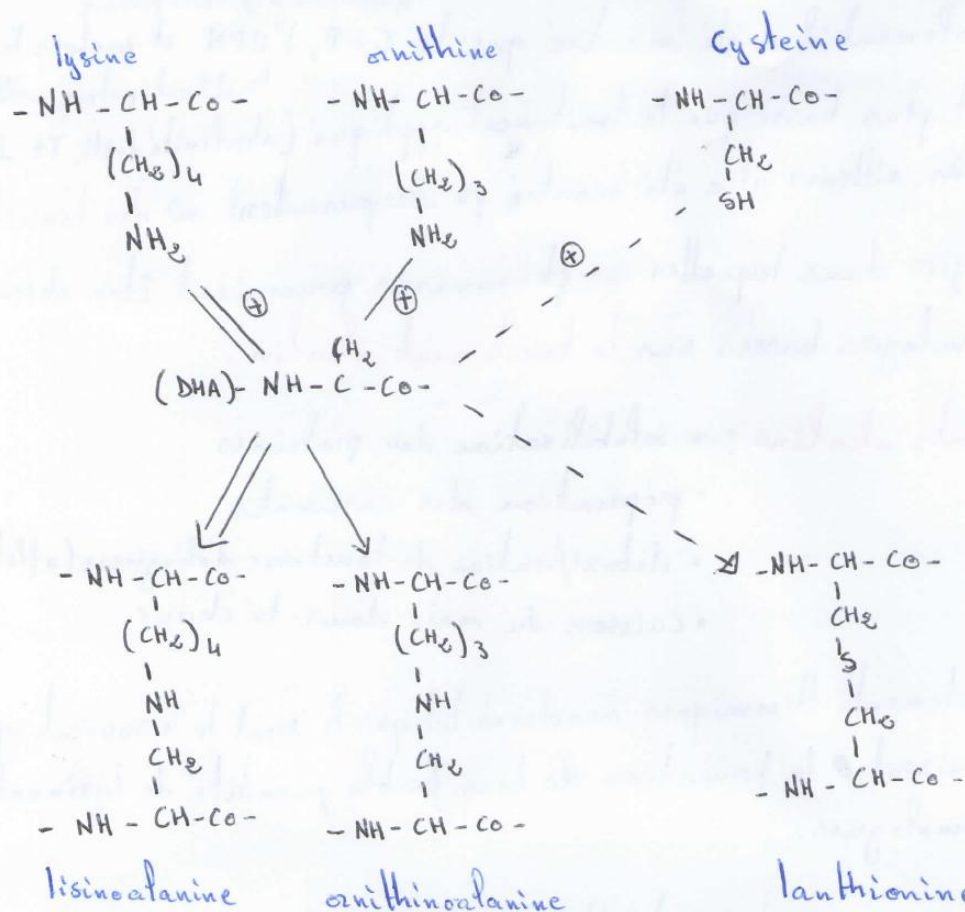
+ (X^-)

⊗ SH \rightarrow cystéine

⊗ $:OPO_3H_3$ phosphoserine (sérine ou thréonine phosphorylée)

des résidus de DHA sont très réactifs, et se combinent aussitôt avec les gpes aminés (de NH_2), de la lysine et de l'ornithine et des gpes thiols de la cystéine produisant ainsi des ponts covalents de types :

- lysinoalanine
- ornithinoalanine
- lanthionine



On pense également que des dérivés inhabituels ^{peuvent} se former entre le **DHA** et l'arginine, l'histidine, la thréonine, la tyrosine, sérine et le tryptophane

- diminution de la valeur protéique } lysinoalanine
- effet toxique

⚠ La présence d'ammoniac peut éviter au moins partiellement la formation de ces produits de réticulation probablement par réaction avec le DHA.

Également au cours des traitements alcalins la cystéine, le bisulfite ou l'hyposulfite de Na ainsi que l'acétylation ou la succinylation de la lysine **réduisent la formation** de la lysinoalanine dans la protéine (en empêchant la DHA de s'unir à la lysinoalanine)

* Incidences nutritionnelles

La valeur nutritionnelle des protéines dans lesquelles se sont formés de tels ponts covalents est souvent inférieure à celle des protéines natives

Experimentalement il a été montré que le ^{coefficient d'efficacité protéique} CEP, l'UPN et parfois la VB sont d'autant plus basse que le traitement appliqué (alcalinité, pH, T°, durée) est sévère. Par ailleurs il a été montré qu'elles présentent ^{Le utilisat-protéique nette} m^l des toxicités des technologies dans lesquelles ces phénomènes pourraient être observés sont les technologies basées sur le traitement alcalin.

- * traitements alcalins :
- solubilisation des protéines
 - préparation des caseinates
 - détoxification de tourteaux d'oléagineux (aflatoxine)
 - cuisson du maïs dans la chaux

⚠ Les traitements thermiques modérés tels qu'ils sont le + souvent appliqués en TA induisent la formation de très faible quantité de lysinoalanine et de ses homologues.

b/ Effets des traitements thermiques sévères

Les traitements thermiques sévères (+ sévères q^{ue} ceux appliqués pr la stérilisation) peuvent conduire, s'ils sont appliqués à des systèmes protéiques modèles, à des protéines contenant très peu de glucides (poisson, viande) à la formation de ponts covalents isopeptidiques entre le résidu de lysine et le résidu de glutamine ou d'asparagine. On a alors formation de :

- ponts covalents glutamyl lysil
- ponts covalents aspartyl lysil

Jusqu'à 15% de la lysine pourrait être impliquée dans ce type de réaction la formation de ces ponts intra et intermoléculaire peut entraîner

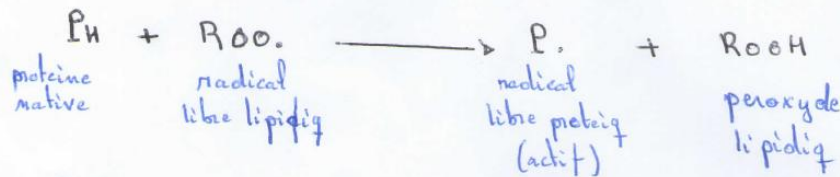
- Une diminution de la digestibilité de la protéine
- Une diminution du CEP
- Une diminution de la VB

De plus la disponibilité nutritionnelle de la + part des AA (en + de la lysine) peut être sévèrement réduite.

Ces ponts covalents glutamyl lysil et aspartyl lysil interdisent aux protéases d'atteindre les sites d'hydrolyses. Ainsi la digestion ^{in vivo} des protéines est retardée.

C / Effets d'autres traitements

des ponts covalents intra et intermoléculaires peuvent également se former dans des protéines soumises aux **radiat[°] γ** ou entreposées en présence de **lipides en cours d'oxydat[°]**. Ces polymérisat[°] interviennent à partir de radicaux libres formés sur des protéines.



La formation des radicaux libres protéiques ($P\cdot$) est suivie d'une polymérisation des chaînes polypeptidiques.



Dans les aliments à faible humidité, les **radiat[°] γ** peuvent aussi former une **scission** des chaînes polypeptidiques

30/04/12

2. Interaction protéine - Glucide ou aldéhyde

Bioch. Alim. 25

Il s'agit d'un **brunissement non enzymatique** ou **Réaction de Maillard**.
Le brunissement non enzymatique se produit pendant le traitement ou l'entreposage des aliments renfermant des protéines et des glucides réducteurs ou des composés carbonyles (tels que les aldéhydes, les cétones issus de l'oxydation des lipides).

D'autres composés porteurs de fonctions carbonyles peuvent également s'impliquer dans la réaction.

Ex: Certaines vitamines (C et K)

- orthophénols

- arômes naturels (aldéhyde cinnamique et vanilline)

Les aa et les protéines participent à ces réactions par leurs groupements aminés libres notamment celui de la **lysine**. Cela entraîne: - une diminution de la disponibilité de la lysine ^{la qualité de la protéine est ainsi liée à sa solubilité}
- une diminution de la solubilité et de la digestibilité de la protéine.

De même, il y a perte de valeur vitaminique quand les vitamines sont impliquées.

Le BNE est accéléré par la **Chaleur** (traitement thermique: pasteurisation, stérilisation, ...). Selon l'aliment le BNE peut être désirable ou non.

→ **Effets défavorables**

- Lors de la ^{concentré} préparation ou d'entreposage d'aliments liquides concentrés (lait, jus de fruit et sirops)
- Lors de la préparation d'aliments déshydratés (lait, œufs, viande, farine de poisson, fruits, ...)

Le BNE se traduit dans ce cas, par :

- un assombrissement de la couleur,
- une apparition d'odeurs indésirables,
- une perte de la valeur nutritionnelle,
- et parfois une diminution de la solubilité.

→ Effets favorables

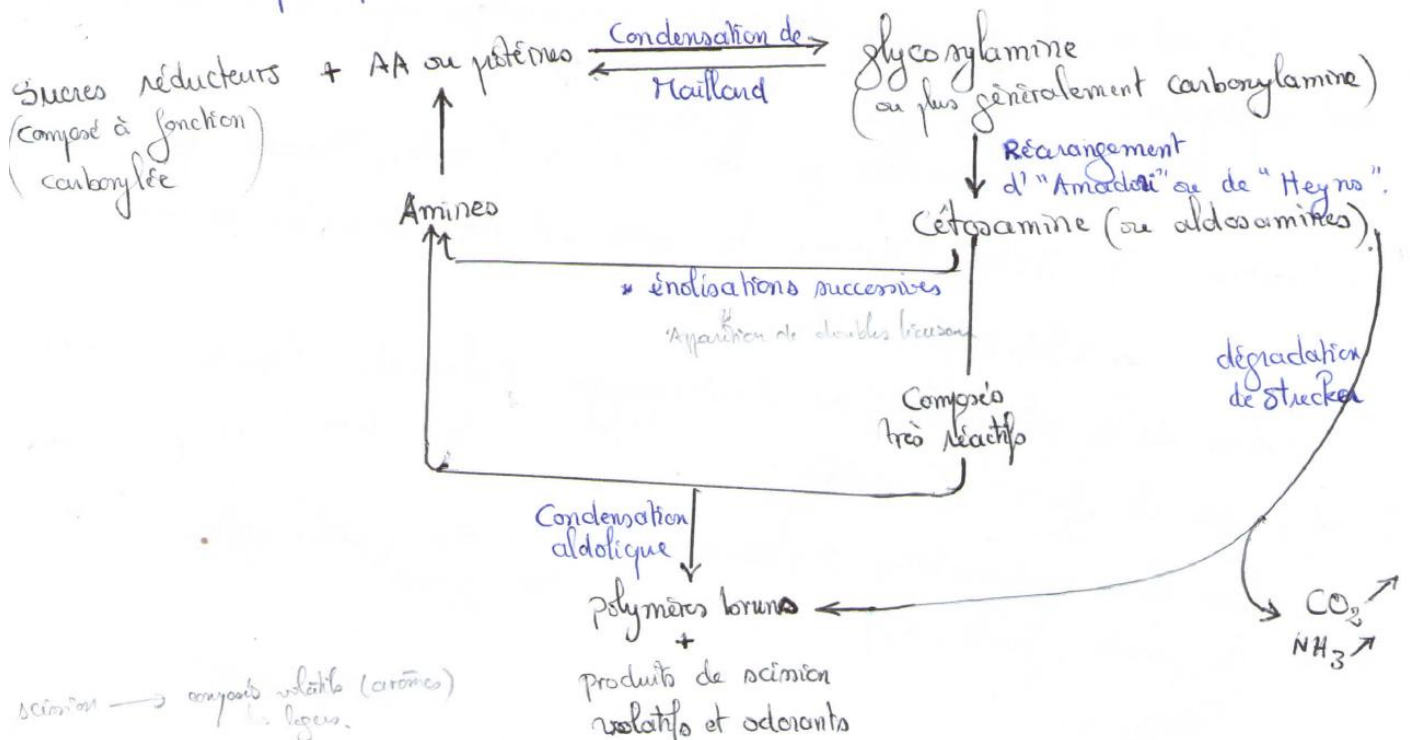
La couleur et l'arôme qui caractérisent de nombreux aliments sont le résultat du BNE. C'est le cas de

- la croûte de pain,
- biscuits,
- pomme de terre frite,
- viande rôtie,
- café, ...

D'aliment qui a une grande valeur
nutritionnelle et le pain.
Pas d'odeur plus agréable que celle du pain.
Pas de goût plus "celui des pains".

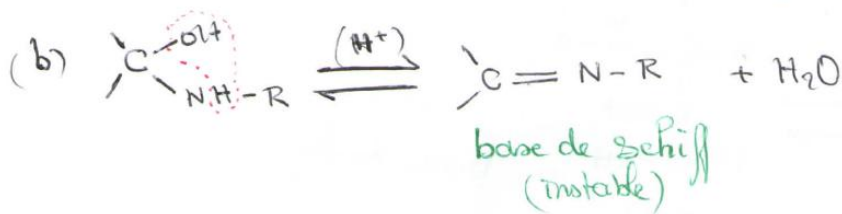
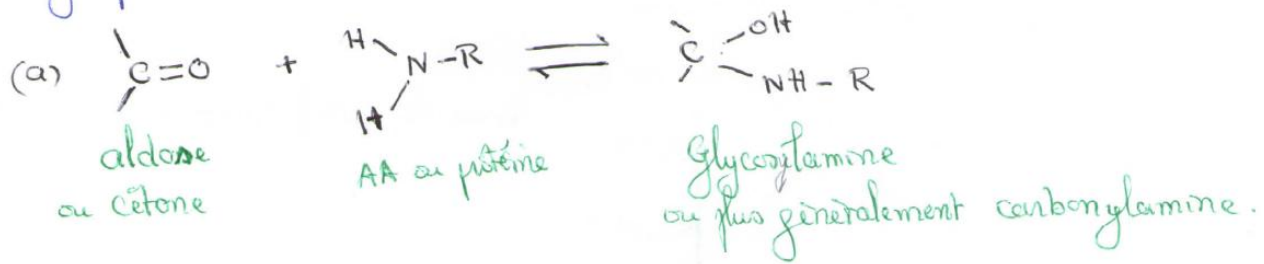
a) schéma général du BNE

Les principales voies du BNE sont les suivantes :

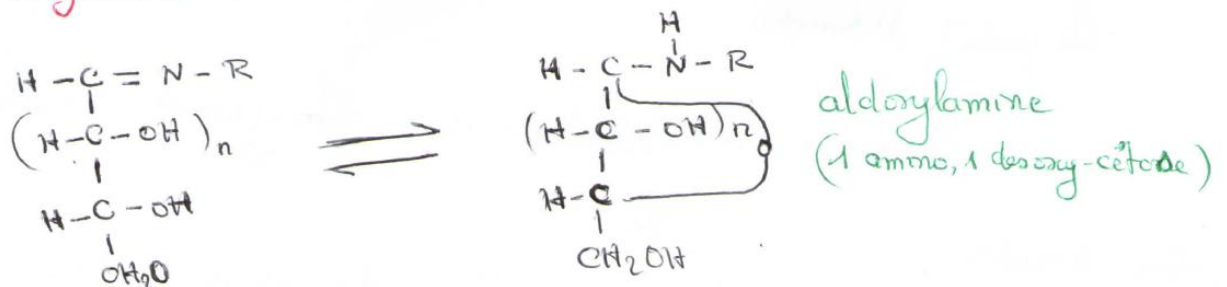


b) Condensation de Maillard

La réaction de Maillard commence par la condensation entre un groupe amine et un groupement carbonyle d'un sucre réducteur.



Dans le cas d'un aldose la base de Schiff s'isomérisse en aldosylamine N substituée.



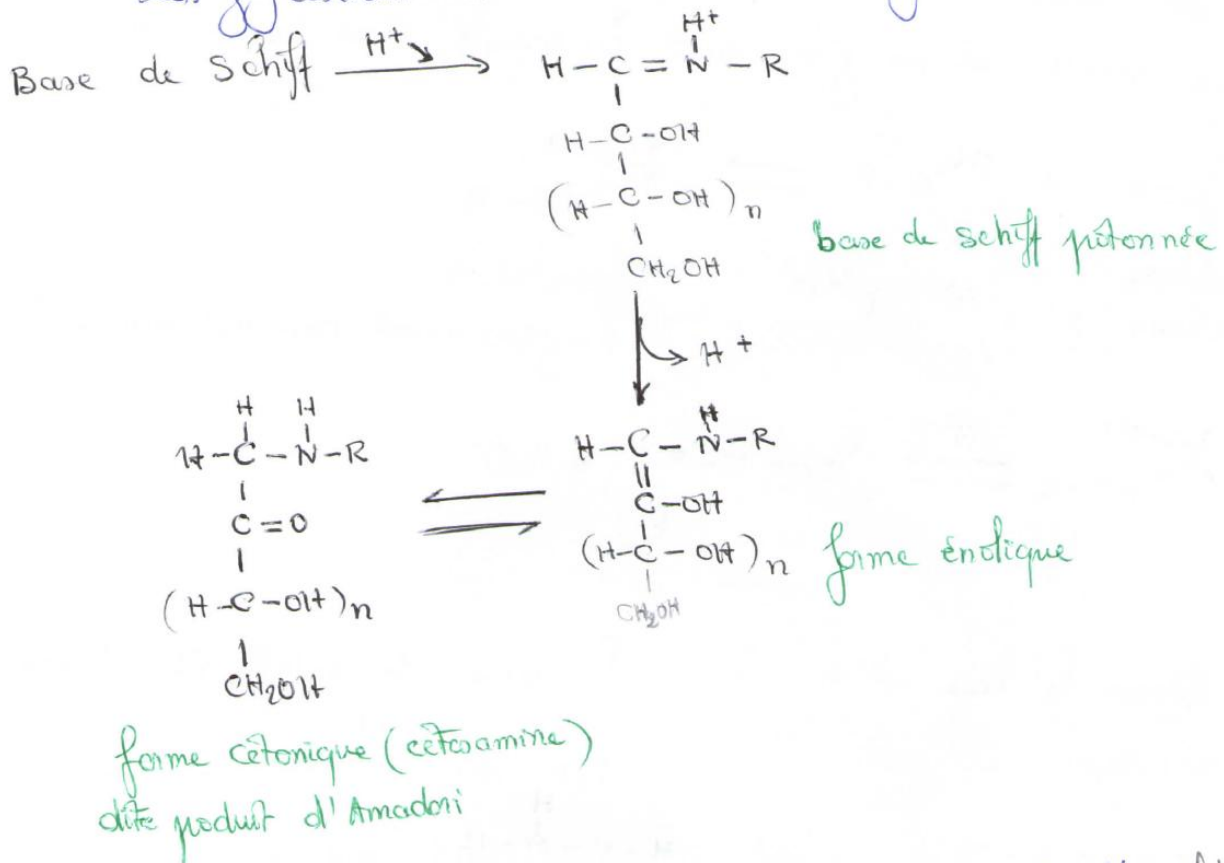
Les glycosylamines issues de protéines sont relativement stables alors que celles issues d'acides aminés sont au contraire, rapidement le siège d'un réarrangement d'Amadori.

La réaction (a) est inhibée à bas pH alors que la réaction (b) est accélérée à bas pH.

La formation du glycosylamine est réversible. L'aa et le sucre peuvent être régénérés à pH fortement acide.

c) Réarrangement d'Amadori

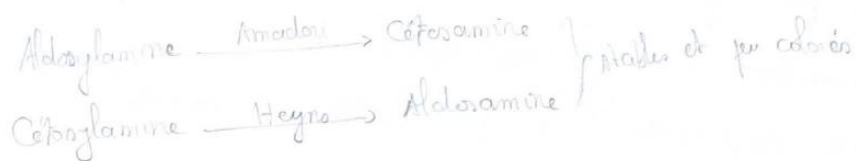
Les glycosylamines subissent les transformations suivantes :

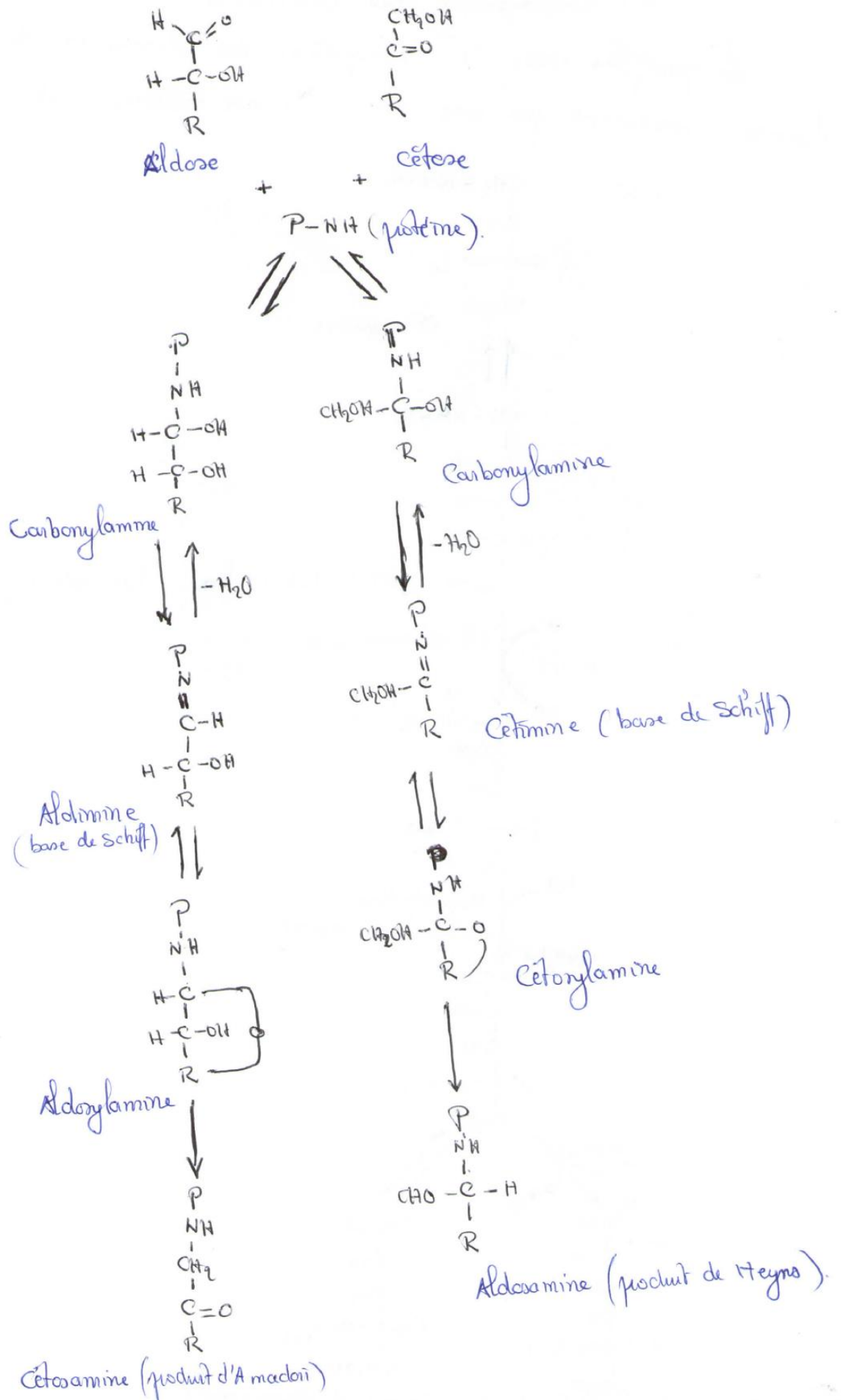


* Les **cétosamines** résultent d'un réarrangement d'un aldosylamine selon Amadori.

* Tandis que les **cétosylamines** donnent des **aldosamines** par réarrangement de Heyns.

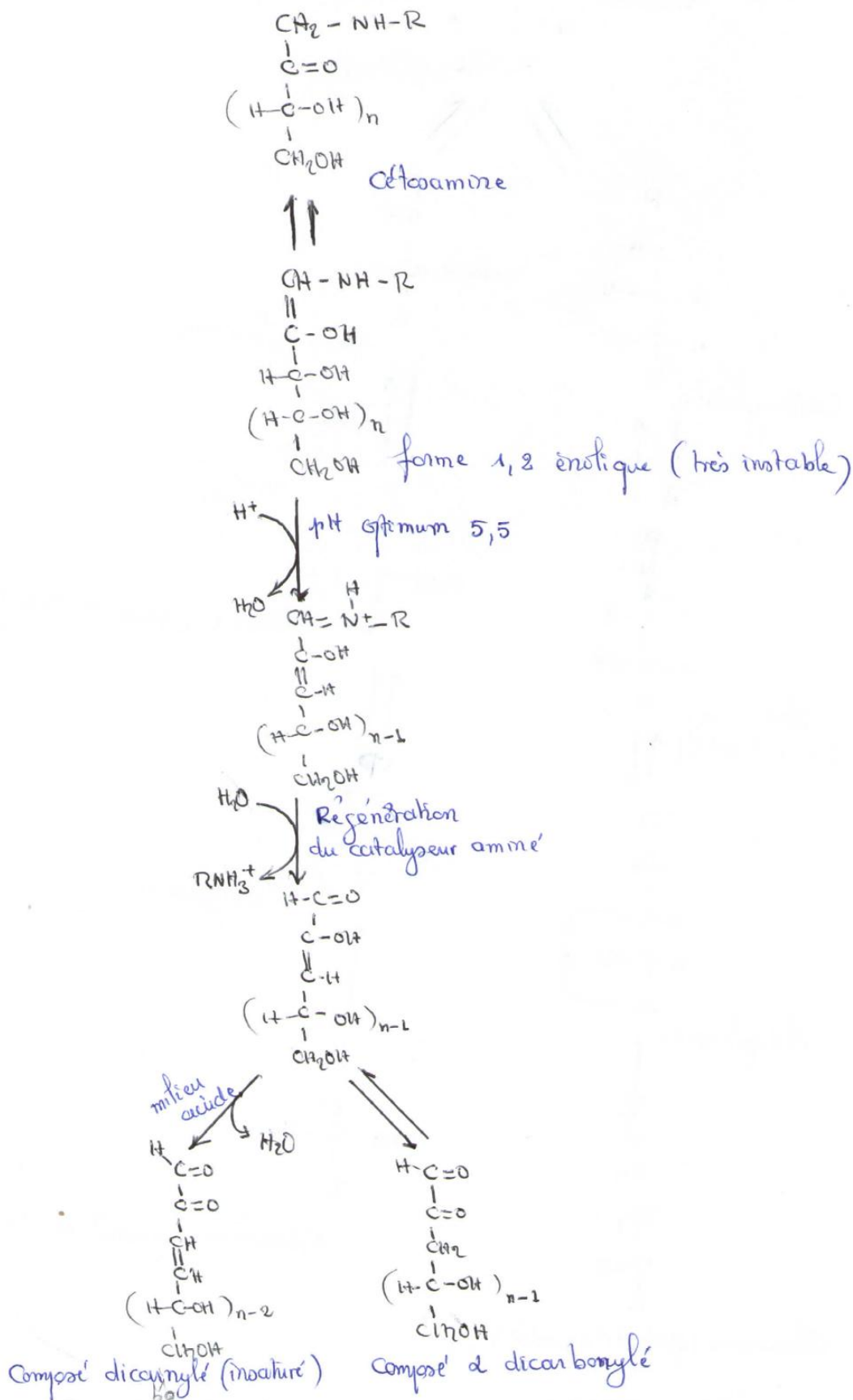
Ces deux composés (cétosamines et aldosamines) sont **stables et peu colorés**.





d) Décomposition des cétoamines

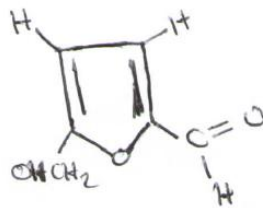
Les principales voies de décomposition des cétoamines dans les aliments commencent par une **enolisation** en positions 1 et 2.



Les composés ainsi formés, particulièrement les composés dicarbonylés insaturés sont de puissants précurseurs du BNE.

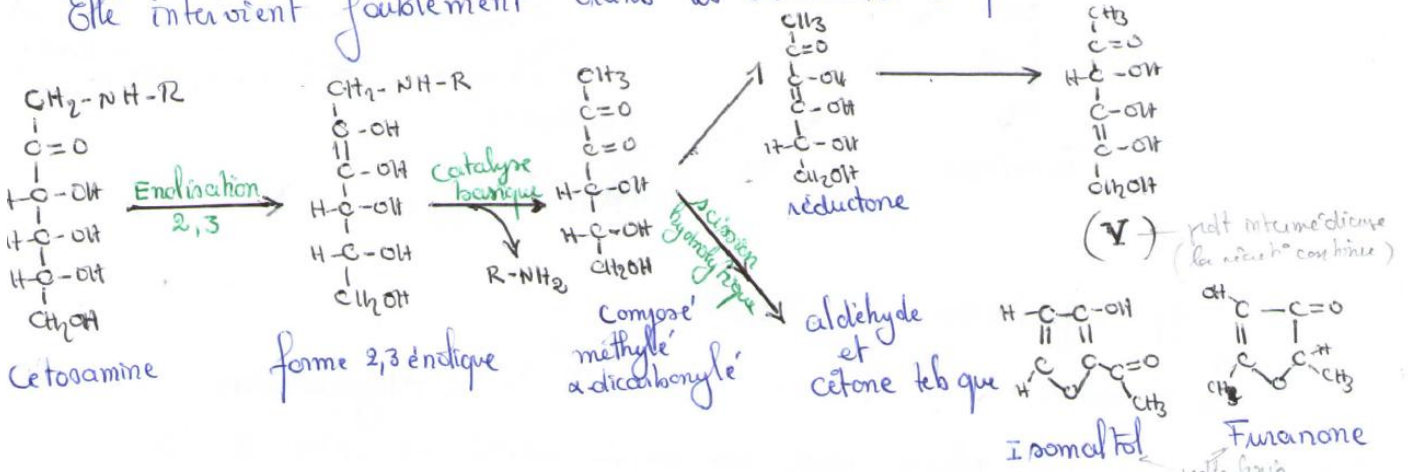
Avec le SO_2 ils donnent des **acides sulfoniques** (stables et peu réactifs). Ce qui explique probablement l'action inhibitrice du SO_2 vis-à-vis du BNE (agent conservateur).

Chauffés en milieu acide, les composés dicarbonylés donnent du **5 hydroxyméthylfurfural** (jus de fruit pasteurisé).



4 types de produits obtenus par endolisation.
 - petits aldéhydes → sous d'une polymérisation.
 - petits aldéhydes → petits légers

e) Autre voie de dégradation des cétoamines
 Elle commence par une **endolisation** en positions 2 et 3 et conduit à la formation de **réductone**. Elle est favorisée en milieu alcalin. Elle intervient faiblement dans les aliments à pH voisin de 7.



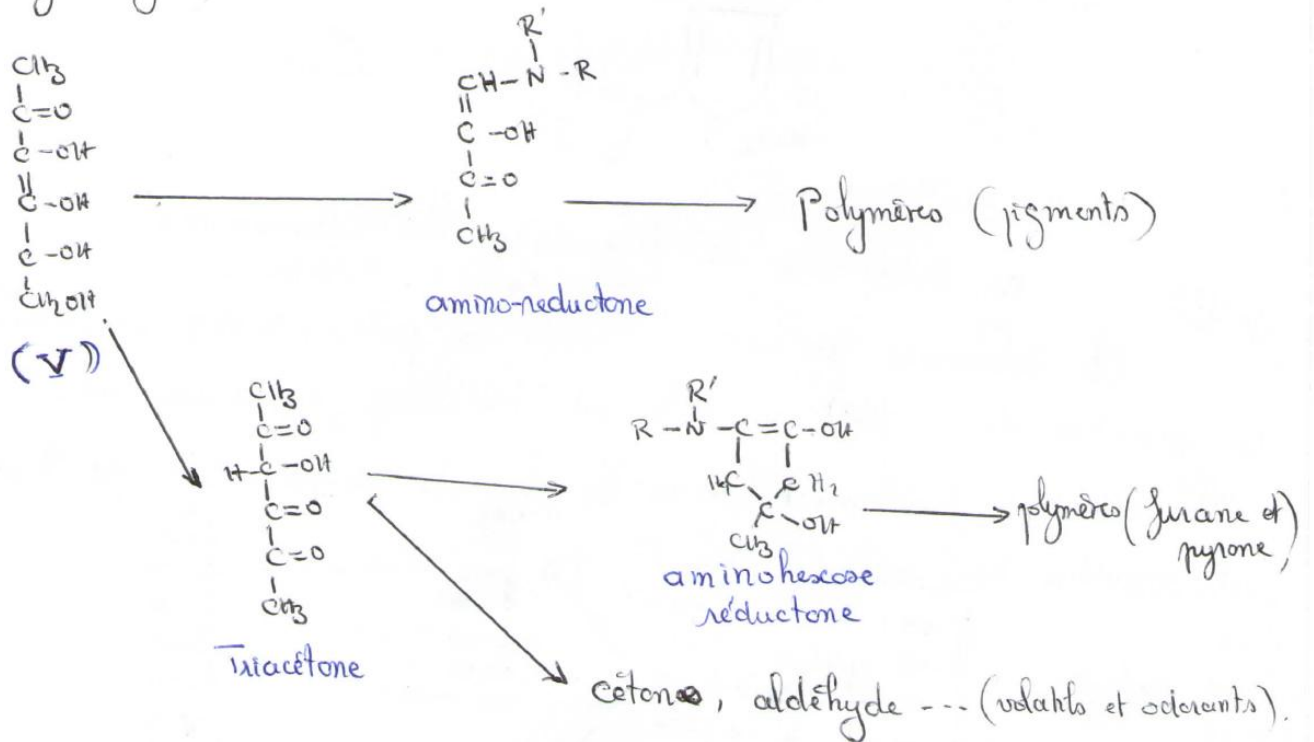
Les produits tels que l'**isomaltol** et le **furanone** ont une légère amertume et des saveurs qui rappellent celles du caramel ou du sucre brûlé.

Le composé (V) peut réagir avec une amine II^{aire} pour donner un **amino-réductone** capable de se polymériser et de donner des pigments.

La dégradation du produit (V) peut suivre une autre voie avec formation d'un **triacétone** qui :

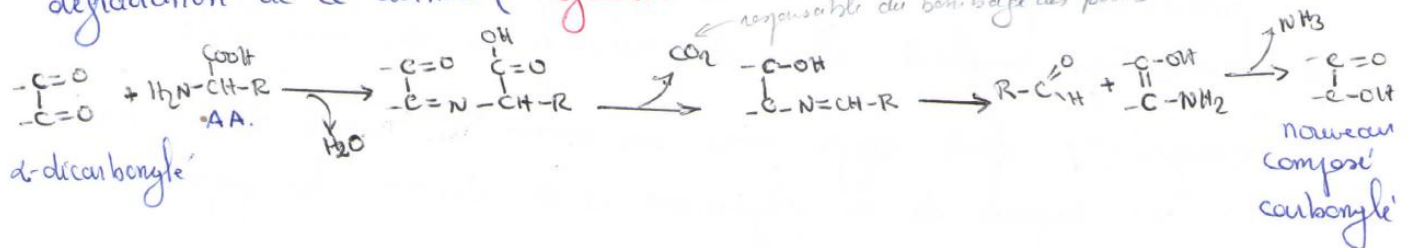
- * soit réagit avec une amine II^{aire} pour donner des composés (amino-hexose reductone) capables de se polymériser (polymères hétérocycliques du type Furan et pyrone)

- * soit subit des scissions qui conduisent à la formation de **cétones**, d'**aldéhydes**, d'**acides parfois volatils et odorants**. (Ex: acétone, hydroxydiacétyle).
 (responsable de l'odeur du beurre. utilisé comme additif de la fabrication de la margarine).



f) Dégradation de STECKER

Les composés **α dicarbonylés** résultant de la décomposition des cétoamines peuvent réagir avec un acide aminé et entraîner la dégradation de ce dernier (**dégradation de STRECKER**).
 (responsable du bon goût des poissons)



Ce type de dégradation entraîne, avec le départ de CO_2 , la formation d'un aldéhyde avec un carbone de moins que l'acide aminé initial et l'apparition de divers composés carbonyles nouveaux. Ces derniers peuvent réagir entre eux ou avec les aldéhydes ou avec des substances aminées et produire donc divers composés odorants, désirés ou non, notamment des **pyrazines**. (Ex: la diméthyl pyrazine qui est le constituant de l'arôme de la pomme de terre chips).

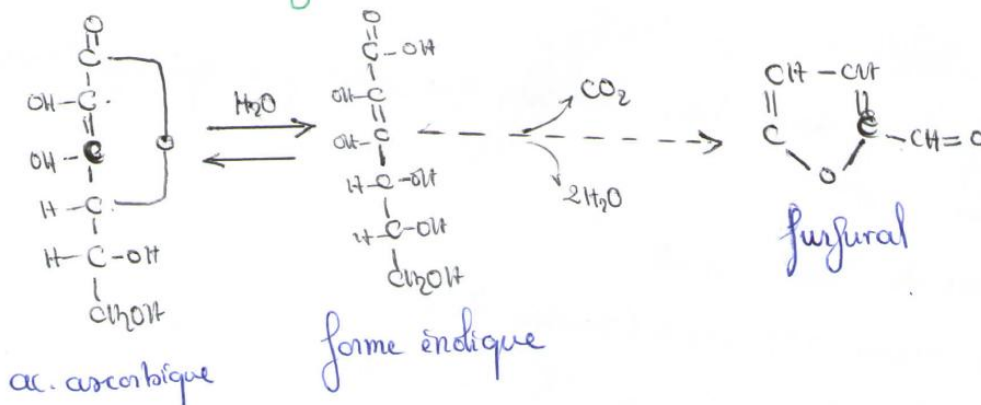
BNE: la formation de BNE est favorisée par la présence de BNE.

Il n'y a qu'un seul brunissement enzymatique. C'est le cas de la polyphénol oxydase.

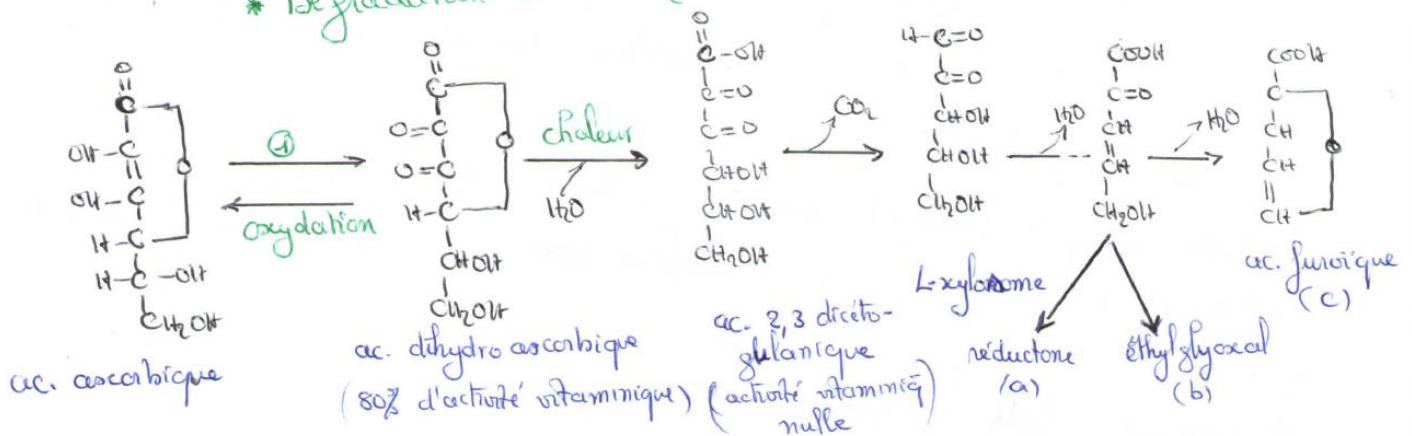
Dégradation de l'acide ascorbique \rightarrow BNE

La dégradation de la vit C entraîne un brunissement. Cette dégradation peut se manifester en présence ou en absence d' O_2 .

* Dégradation anaérobie (pH 2,2 à 38-100°C)



* Dégradation aérobie (en milieu acide à 100°C)



16/05/19

La réaction d'oxydation est catalysée par la lumière, les ions Cu^{++} et Fe^{+++} ainsi que par l'acide ascorbique oxydase. Alors que la réaction de réduction (réversibilité) est combinée par le réductone, et l' H_2 sulfuré, etc...

qui bombe les boîtes \Rightarrow celles-ci sont à jeter m si le malt ne présente aucun danger

Le dégagement de CO_2 qui accompagne la dégradation de la vit C provoque le bombage des boîtes de jus, particulièrement pour les produits riches en vit. C.

L'addition de vit. C aux jus de fruits pratiquée aussi bien pour compenser les pertes en vit C ^{après traitement thermique} ainsi que pour lutter contre le brunissement enzymatique lors des traitements thermiques présente l'inconvénient de favoriser le brunissement non enzymatique (BNE).

Facteurs influençant le BNE

Il existe des facteurs aussi bien chimiques que physiques qui conditionnent

- la vitesse des réactions

- la nature des réactions de brunissement.

* Nature des sucres réducteurs (nombre de C)

- pentoses: ils sont les plus réactifs $\text{C}_5 \rightarrow$ Ribose

- hexoses: (glu. et fruct.): un peu moins réactifs

- disaccharides réducteurs (maltose, lactose): encore moins réactifs

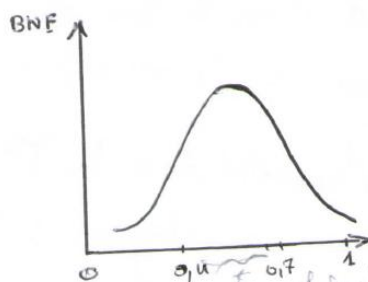
* Température

Le BNE est particulièrement sensible à la T. Ainsi, la vitesse de disparition de l'azote aminé ^{substrat} est multipliée par 20 000 quand la T passe de 0 à 70°C.

Le BNE est ralenti à basse température

* L'activité de l'eau (a_w).

Le maximum de brunissement est obtenu pour des a_w comprises entre 0,4 et 0,7.



il faut donc gérer rapidement à cette zone pour réduire le risque (deus du séchage des lait par exemple).

* Le pH

Les effets du pH sont complexes car chaque réaction a son pH optimum.

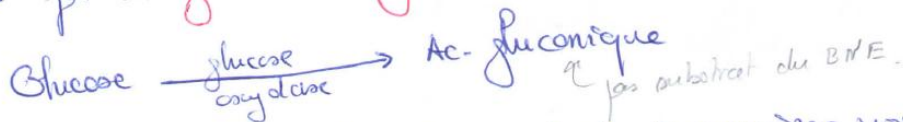
- La condensation de maillard est plus active pour des pH compris 6-8.
- Le réarrangement d'Amadori \rightarrow pH \approx 7
- La dégradation des cétoamines \rightarrow pH \approx 5,5.

Prévention du BNE

Les moyens dont on dispose pour lutter contre le BNE sont relativement peu nombreux.

→ Élimination du substrat : consiste à éliminer les substrats du BNE.

Ex: • Oeufs en poudre : avant de déshydrater, on oxyde le glucose en acide gluconique par la **glucose oxydase**.



• Pomme de terre : un entreposage à 20°C pendant 2 semaines provoque la re synthèse de l'amidon à partir des sucres réducteurs (glucose ou amylose).
 Le pas substrat du BNE
 maltose
 riches en protéines \rightarrow réutilisées pour être utilisées

• Touteaux de soja : on utilise des variétés dépourvues de **gossypol** (composé carbonylé).

→ Abaissement du pH: ^{→ acidifiant² du prod.} il permet dans certains cas, de diminuer le BNE. Néanmoins, il faut que l'aliment se prête à l'acidification. Ce procédé est employé surtout dans le cas des œufs en poudre (l'hydrate du glucose en ac. gluconique acidifie le milieu).

→ Surveillance de l'humidité et de la T°: il faut éviter les traitements thermiques sévères et entreposer à T° modérée (éviter les T° ↑).

Pour l'humidité, le risque de brunissement est surtout à craindre lors de la déshydratation du produit. Il faut éviter de rester trop longtemps dans la zone correspondant à une aw d'environ 0,5.

Les aliments déshydratés doivent être entreposés à des T° < 25°C et à l'abri de l'humidité.

→ Addition d'agents inhibiteurs (sulfites).

SO₂: anhydride sulfureux

H₂SO₃Na: ac. sulfureux (sous forme de gaz ou de sel).

vont réagir (à différents niveaux) avec soit, des } Ces composés
- Composés carbonyles
- bases de Schiff
- composés carbonyles insaturés

et dans tous les cas, on obtient des composés stables (sulfonates).

Les sulfites sont: - antiseptiques

- inhibiteurs du BNE

- et m inhibiteurs du BE.

Ils sont largement utilisés dans le moût de raisin

• les fruits déshydratés

• les pulpes pour confiture

• les jus concentrés en fruits

• Pomme de terre déshydratée

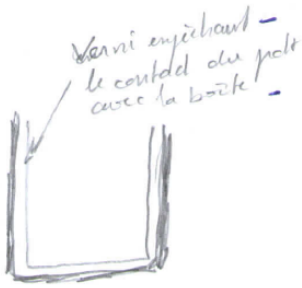
• Pomme déshydratée.

Ils présentent toutefois certains inconvénients :

- modification défavorable de l'arôme et de certains pigments

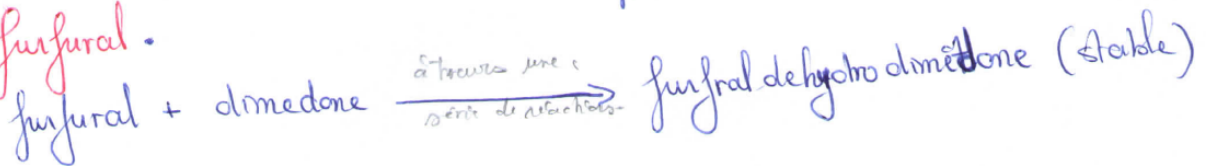
- destruction de la vit. B₁

- incompatibilité avec les emballages à base de fer blanc dans le cas des produits liquides acides (production d'H₂ sulfuré) : bombage des boîtes.



→ Le dimedone : très efficace contre le BNE car il élimine

le **furfural**.



23/05/12

Les lipides oxydés ou en cours de peroxydation interagissent avec les protéines. Leur réactivité particulière permet parfois, lorsque ces interactions existent, la formation ou la scission des liaisons covalentes.

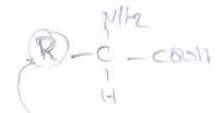
L'état d'hydratation du milieu et en particulier la dureté de l'eau dans les milieux peu hydratés sont des paramètres qui orientent les réactions, soit vers la scission ou vers la polymérisation des molécules.

* Effet de l'eau

→ Dans les milieux où l'eau est presque nulle : dans ce cas les molécules sont peu mobiles. Les réactions radicalaires de scission sont donc favorisées.

→ Au contraire, lorsque l'eau est importante, les réactions de condensation dominent.

→ Eau intermédiaire : l'eau a un effet antioxydant. Les réactions de scission et de condensation sont lentes.



* Réactions portant sur les groupements latéraux

En milieu ^{liquide} humide, bon nombre d'aa peuvent être détruits ou modifiés au cours de l'oxydation des lipides.

La plupart des données que nous allons voir proviennent d'études modèles constituées d'hydroperoxyde d'AG et d'aa libres.

⊕ Dégradation de la cystéine

L'interaction de la cystéine et de l'hydroperoxyde d'AG donne

Plusieurs produits se forment :

- cystéine
- dérivés oxygénés de la cystéine
- alanine
- hydrogène sulfureux (H_2S)

⊕ Dégradation du tryptophane

Il semble qu'un radical libre se forme au niveau du **noyau indole** dont la réactivité aboutit à la formation de 3 composés majeurs :

- N formyl kynurénine
- Kynurenine
- 5-hydroxytryptophan-3-alanine

⊕ Dégradation de la méthionine

La méthionine est oxydée en **méthionine sulfoxyde**

⊕ Dégradation de la lysine

La dégradation radicalaire de la lysine aboutit à la formation de plusieurs produits, entre autres :

- glycine
- D-alanine
- ac. aspartique
- diamino pentose
- ac. pépécolique etc...

L'ensemble des réactions affectant les groupements latéraux que nous venons de voir font intervenir le transfert de radicaux des lipides vers les protéines.

Les **aldéhydes** issus de l'oxydation des lipides peuvent se lier aux protéines pour donner des **bases de Schiff**.

L'**hexanal** peut se lier aux protéines pour donner également des bases de Schiff.

Les **époxydes** réagissent vraisemblablement avec les groupements aminés libres des protéines occasionnant le brunissement des préparations protéiques.

Réactions de polymérisation

Bioch. Alim.

Les radicaux libres lipidiques ($\text{COO}\cdot$) peuvent se fixer à une protéine en formant un radical libre protéine-lipide.

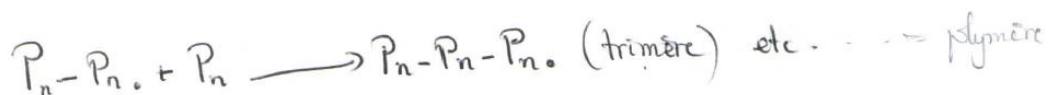


Cette réaction peut être suivie par la polymérisation des chaînes protéiques.



La réaction d'un radical libre lipidique avec une protéine peut également provoquer la formation d'un radical libre protéique.

H est arraché à P_n pour arracher le lipide.



Réactions de scission

Elles sont fréquentes à l'état déshydraté. Les coupures ont surtout lieu au niveau du carbone α ($\text{C}\alpha$) de la liaison peptidique. Le processus ferait intervenir un transfert de radical du lipide au $\text{C}\alpha$ des aa, puis la formation de l'hydroperoxyde correspondant et enfin sa scission similaire à celle des AG polymérisés. Ceci aboutit à l'augmentation de la teneur en **azote amidé** du système anhydre protéine - hydroperoxyde d'AG.

Valeur nutritionnelle

En présence de lipides oxydés ou en cours d'oxydation les protéines subissent plusieurs modifications:

- diminution de la valeur nutritionnelle
- diminution de la digestibilité
- diminution de la solubilité

→ y a problème avec les lipides
c'est le rancissement.

Rmq: Pratiquement il est probable que les aliments contenant des protéines et des lipides oxydés deviennent inconsommables à cause de l'aspect organoleptique (rancissement). Cela passe avant l'aspect nutritionnel.

Le rancissement est plus grave que l'interaction lipide-protéine (y a des problèmes).

Les **polyphénols** peuvent être oxydés en présence d'O₂ en **quinones**. Cette réaction peut se produire en **milieu alcalin** ou à des **pH voisins de 7** en présence de la **polyphénol oxydase (PPO)**.

Les quinones formées peuvent soit donner des pigments par polymérisation
soit réagir avec les **aa** (lys, cystéine, méth. et tryptophane).

Une **condensation** peut se produire entre quinones et **lysine** ou **cystéine**.
résidus de

Une **oxydation** peut se produire avec la méthionine et probablement la cystéine et le tryptophane.

Le phénomène se rencontre fréquemment lors de la préparation d'isolats protéiques à partir de végétaux riches en polyphénols. Dans ce cas, une diminution du taux de lysine peut résulter de l'interaction avec les polyphénols oxydés.
↳ AA le plus important (car les céréales, aliment de base, n'en possèdent pas)

Réactions avec les nitrites

Les nitrites peuvent réagir avec quelques aa **en l'occurrence** **histidine, tyrosine, cystéine, arginine et histidine** libres ou liés. Ces réactions peuvent intervenir pendant la cuisson des protéines alimentaires ou pendant la digestion (en particulier au pH acide de l'estomac). Que

Quelques unes des **nitrosamines** qui en résulte sont connues comme des **agents carcinogènes puissants**.

Rmq: Les nitrates sont normalement présentes dans la viande, mais à des concentrations faibles qui provoquent une diminution significative de la lysine, de la cystéine et du tryptophane.



LAHCENE Ramzi

Mise en forme : LAHCENE Ramzi
ramziinataa@yahoo.com