

4 GLUCIDES

4.1 Introduction, sources

Glucides ou hydrates de carbone (nomenclature historique, en voie de lente disparition): sucres et substances apparentées

Importants, car constituants majeurs des denrées les plus consommées (végétaux, céréales), source d'énergie déterminante pour l'être humain, car la plus économique (la plus facile à produire).

N.B.: relation très significative entre le niveau de vie et la contribution des glucides à l'apport énergétique total dans le monde (USA: env. 50 % des glucides dans l'apport énergétique; tandis que pour les pays pauvres plus de 80 %)

Importance nutritionnelle:

- apport calorique (4 kcal ou 17 kJ/g) pour les glucides métabolisés de manière "normale"
- sans caractère essentiel, mais caractère indispensable pour une diète équilibrée (assimilation des lipides)
- apport de fibres alimentaires (indigestes, ballast, promotion [accélération] du transit intestinal)
- savoir sucré très recherchée dans le monde occidental, ailleurs aussi maintenant (également aigre-doux)
- contribution (par l'intermédiaire des acides uroniques) à l'élimination de substances indésirables (métabolites, toxiques ingérés) peu solubles dans l'eau, éliminées sous forme d'associations (glucuronides) hydrosolubles par la voie urinaire (stéroïdes, phénols, alcools)

Mais aussi sources de problèmes:

- maladies métaboliques (diabète, intolérances à divers hydrates de C)
- caries dentaires (fermentation dans la cavité buccale), ...

Teneurs moyennes (teneurs exactes difficiles à mesurer, le dosage est généralement réalisé par différence : total – (eau + lipides + protides+ matières minérales (cendres) + [fibres alimentaires]) : **voir chapitre 6.**

<u>Source</u>	<u>Teneur moy. (%)</u>
sucres (saccharose)	100
confiture	69 (glucose, fructose, saccharose)
riz (sec)	87 (amidon)
farine blanche	80
pain blanc	55 (eau !)
dattes	64 (amidon ± lysé)
bananes	..19 (eau !)
pommes	12
oranges	8,5
pommes de terre	18 (amidon, eau)
choux	6
épinard	3 (cellulose)
lait	4,5 (lactose)
fromages	traces
oeufs	0
foie	4 (glycogène)
viande/poisson (muscle)	0

4.2 Classification

Classification strictement limitée aux glucides significatifs dans l'alimentation:

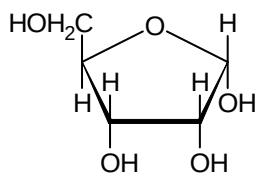
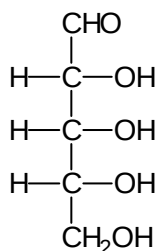
<u>Classe</u>	<u>Subdivision</u>	<u>Représentants dans les denrées alimentaires</u>
monosaccharides	pentoses aldo-hexoses céto-hexoses	- glucose fructose
disaccharides	(réducteurs) (non réducteurs)	lactose (galactosyl-glucose) (maltose)(glucosyl-glucose) saccharose (fructosyl-glucose)
oligo-saccharides (2 à 10-12 unités)		(raffinose) (polydextrose)
polysaccharides	(assimilables) (fibres alimentaires) (agents gélifiants et épaississants)	amidon (dextrines) (glycogène) cellulose hémi-celluloses inuline = oligofructose pectines [pommes, agrumes] alginates [algues] gélose (agar)[algues]
polyols	pentitols hexitols disaccharides	xylitol sorbitol mannitol maltitol, isomalt, palatinite lactitol
glycosides	association sucre + alcool, phénol ou thiol	vanille (vanilline) moutardes (glucosinolates) cyanogénétiques (amygdaline)

4.3 Description des principaux glucides alimentaires

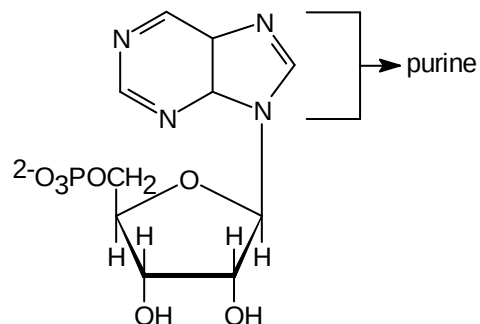
4.3.1 Monosaccharides

Pentoses: peu importants dans l'alimentation (importance biologique)

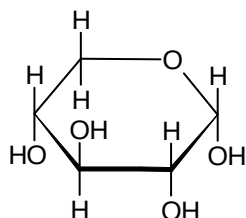
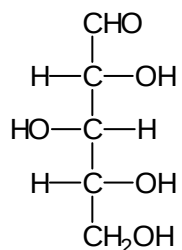
D-ribose



α -D-ribofuranose

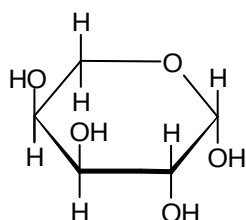
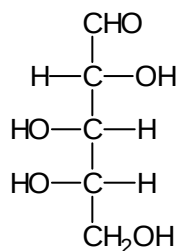


D-xylose



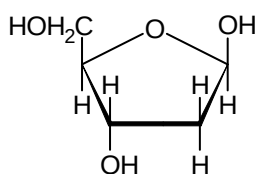
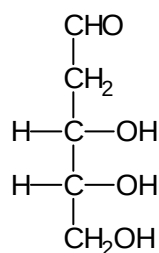
α -D-xylopyranose

L-arabinose

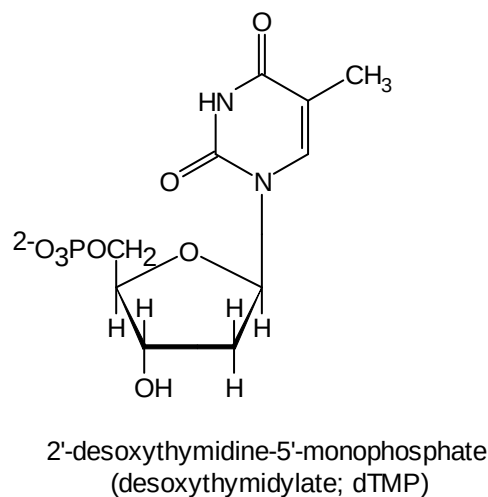


β -L-arabinopyranose

désoxy-2-D-ribose

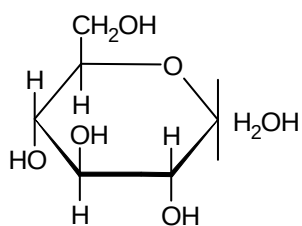
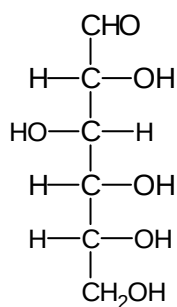


β -2-deoxy-D-ribose

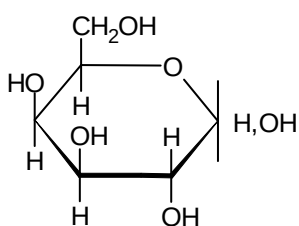
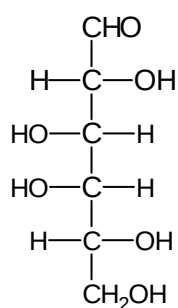


Hexoses :

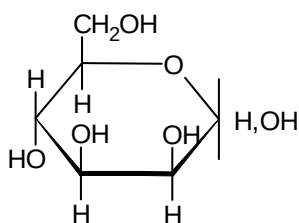
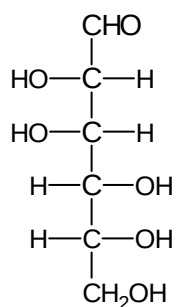
D-glucose



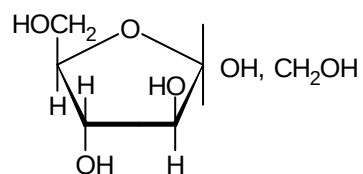
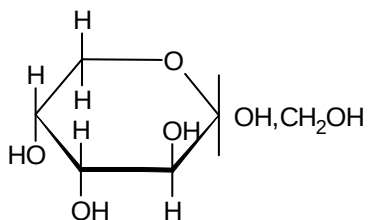
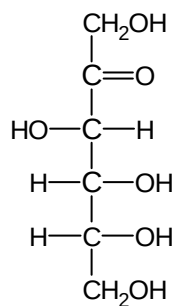
D-galactose



D-mannose



D-fructose



D-Glucose (anglo-saxons: dextrose): énorme importance biologique !

- sources alimentaires directes: fruits mûrs, miel (avec fructose en quantités $\pm$ équivalentes)
- sources alimentaires indirectes: saccharose (+ fructose), lactose (+ galactose), (maltose), amidon, (dextrines), (glycogène dans les tissus animaux)
- production commerciale de plus en plus importante (comme substitut du saccharose de canne à sucre):

hydrolyse de l'amidon (de maïs, le plus facile à produire) par:
voie chimique; acide fort dilué, haute température et/ou
voie enzymatique:

(glucose)_n -----> (oligo-saccharides) ----> (maltose) ----> n glucose
amidon H₃O⁺/enzymes

partielle ("sirops de glucose") avec α -amylase [attaque au hasard des liaisons à-1,4] de Bacillus subtilis ou B. licheniformis (très réactive à température relativement élevée), Aspergillus oryzae : donne principalement du maltose (+ oligo-saccharides), produits édulcorants non cristallisables (sucreries, fondants, glaces, biscuiterie, boissons sucrées, etc.)

N.B.: propriétés des "sirops de glucose" mesurées par "dextrose équivalents" (propriétés réductrices) ou "DE" (glucose = 100)

totale ("glucose") avec [hydrolyse acide ou par α -amylase suivie de] glucoamylase (ou amyloglucosidase, plus précisément exo-1,4-à-D-glucosidase) [libère unité glucose par unité glucose à partir d'une extrémité non réductrice] de Aspergillus niger (pH 4,5, 60°): glucose à 94-96 %, cristallisable

Produit dérivé très intéressant:

hydrolyse de l'amidon associée à l'isomérisation du glucose en fructose: "high fructose corn syrup" par glucose-isomérase (en fait xylose isomérase) isolée de Bacillus megaterium (B. coagulans, Lactobacillus brevis) en système immobilisé (pH 8,2, 35-60°): produits (mélanges 1:1 glucose + fructose) pratiquement équivalents au produit [sucre inverti] de l'hydrolyse du saccharose

D-Fructose (anglo-saxons: levulose): accompagne le glucose dans les fruits, le miel, formé avec le glucose par hydrolyse [inversion] du saccharose: sucré inverti :

	inversion		
saccharose (1 mole)	----->	glucose (1 mole)	+ fructose (1 mole)
[α]D (20°) + 66°,5		+ 52°,7	- 92°,4
pouvoir rotatoire spécifique		- 19°,7	(résultante)

inversion du signe du pouvoir rotatoire, réalisée par voie acide (spontanée dans les jus de fruits et boissons dérivées) ou par voie enzymatique (invertase, α -D-fructofuranosidase, présente dans les levures telles que *Saccharomyces cerevisiae* ...), production commerciale négligeable depuis le développement des "sirops de glucose"

La production industrielle de fructose pur est devenue relativement importante depuis que ce sucre a été proposé pour l'édulcoration des aliments pour diabétiques (absorption par diffusion rapide dans l'intestin grêle, transport direct dans le foie, sans intervention de l'insuline, métabolisation rapide):

Principe: séparation de mélanges glucose + fructose par chromatographie liquide sur colonne d'échangeur d'ions

- à partir de "high fructose corn syrup (HFCS)" (vu précédemment)
- à partir de saccharose, après hydrolyse [inversion] acide ou enzymatique [invertase en système immobilisé].

4.4 Disaccharides

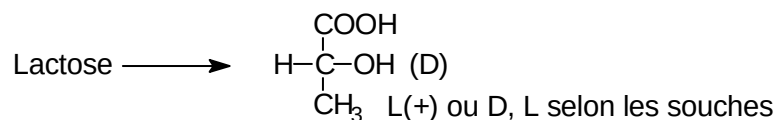
Encore historiquement subdivisés en "réducteurs" [directement réducteurs à l'égard du réactif de Fehling, Cu^{++} en milieu basique réduit en Cu_2O] et "non réducteurs" [réducteurs à l'égard du réactif de Fehling après hydrolyse de la liaison glycosidique]:

- réducteurs: fonction hémi-acétal ou hémi-cétal libre
- non réducteurs: la liaison glycosidique bloque les fonctions hémi- (a)cétal

Maltose (α -D-glucopyranosyl-1,4-D-glucose): constituant important/principal des "sirops de glucose" (46 % du pouvoir édulcorant du saccharose), présent dans les germes de pomme de terre, d'orge (un des intermédiaires dans le processus de production de la bière, formé par les [α - et β -] amylases endogènes du malt durant le "brassage" [hydrolysé en glucose par une maltase (α -D-glucosidase)], avant la fermentation alcoolique par *Saccharomyces cerevisiae* ou *S. carlsbergensis*).

Lactose (β -D-galactosyl-1,4-D-glucose): "sucre de lait" (4,5 % dans le lait de vache, 7,5-8 % dans le lait maternel, absent dans le lait de mammifères marins [phoque, morse]).

- le moins soluble des mono-/di-saccharides alimentaires: cristallisation lors de la préparation des crèmes glacées/lait condensé sucré, consistance éventuellement "sableuse" sous la dent, problème résolu par l'amorçage de la cristallisation avec du lactose finement pulvérisé (ou hydrolyse du lactose par lactase (β -D-galactosidase)).
- non fermenté par les levures habituelles [*Saccharomyces cerevisiae*], intact lors de la cuisson des articles de boulangerie/biscuiterie: réaction de Maillard avec formation de couleur/odeur (tresses dorées ...)
- fermenté par les lactobacilles (*Lactobacillus spp.*) avec production d'acide lactique:

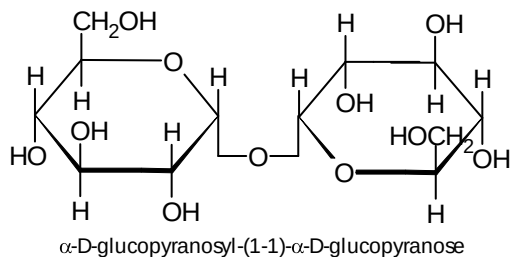


- laits acidifiés, principalement avec *L. acidophilus* et, très à la mode actuellement, *L. bifidus*)

Disaccharides (oligosaccharides)

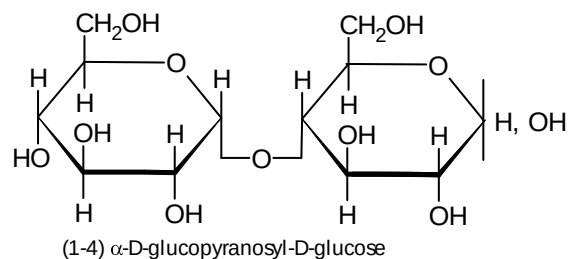
Non réducteurs

Trehalose

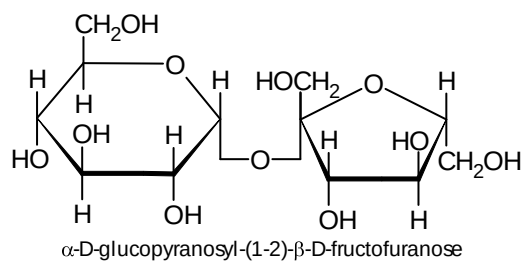


Réducteurs

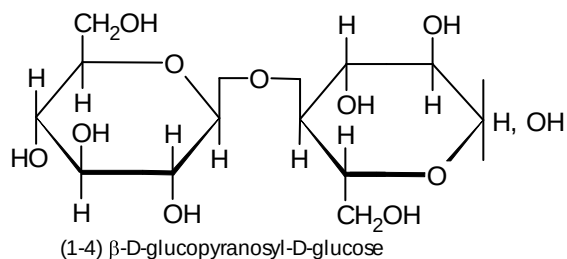
Maltose



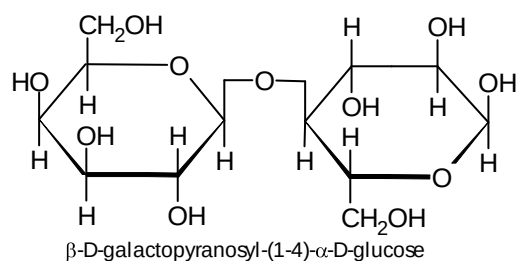
Saccharose (Sucrose)



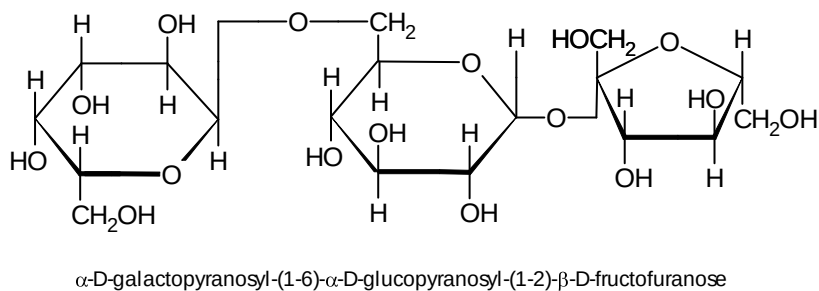
Cellobiose



Lactose

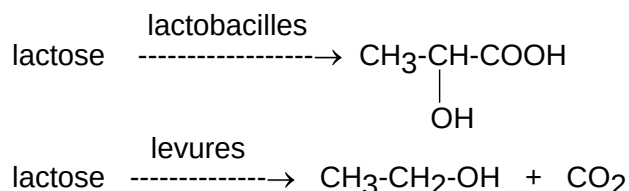


Raffinose



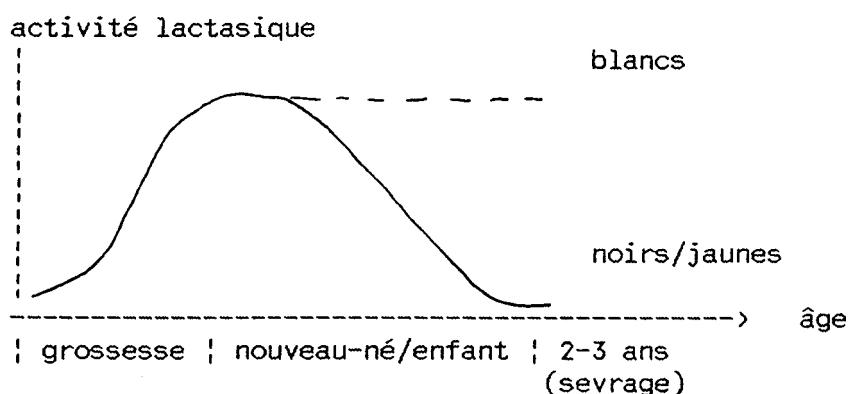
- yogourt, lactobacilles (*L. bulgaricus*, *L. helveticus*) associés à *Streptococcus thermophilus* pour développer l'arôme, produit sous forme ferme (fermentation en gobelet avec/sans adjonction de sucre + arômes) ou brassée (fermentation en cuve, brassage avec sucre + fruits + ...)

- kéfir et le koumiss sont le résultat d'une fermentation mixte, lactique (*L. bulgaricus*, *L. caucasicus*, *Streptococcus lactis*) et alcoolique (levure *Torula* ou *Candida kefir*):



- problème nutritionnel intolérance pour la majeure partie (env. 90 %) des adultes des races noire et jaune: absence quasi-totale d'activité lactasique (lactase, β -D galactosidase), pas de métabolisation mais fermentation dans l'intestin (diarrhées, crampes abdominales), même chose pour env. 10 % des adultes de race blanche [mutation adaptative après env. 10'000 ans de tradition pastorale (vache, autres mammifères), aussi pour populations africaines (Fulani, nord du Nigéria), qui pratiquent l'élevage de bétail laitier].

Et le lait maternel ? A la naissance, normalement, pour toutes les races, présence de lactase qui disparaît éventuellement entre 2 et 3 ans d'âge.



développement de laits dé lactosés [par voie enzymatique] ou laits "végétaux" (protéines soja/arachide + mat. grasse) pour alimentation des nourrissons victimes d'une intolérance congénitale

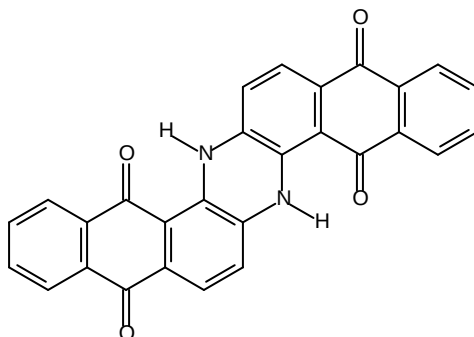
Saccharose (β -D-fructofuranosyl-2,1- α -D-glucose): (anglo-saxons: sucrose), le plus important disaccharide sur le plan commercial, le "sucre" dont les principales sources sont la canne à sucre (*Saccharum officinarum*) et la betterave sucrière (*Beta vulgaris ssp. vulgaris*, *B. maritima*) (15-20 %, selon la saison), selon le climat.

Hydrolyse du saccharose (inversion) donne le sucre inverti (voir sous D-Fructose).

- technologie d'extraction (betterave), très sommairement:

1. lavage à l'eau (- terre, déchets)
 2. concassage: fragments de quelques mm: cossettes
 3. extraction avec de l'eau par diffusion en continu, en contre-courant, à env. 70-75°, résidu (pulpe) utilisé pour alimentation du bétail
 4. purification du jus par chaulage: traitement avec lait de chaux Ca(OH)_2 pour précipiter les impuretés (acides organiques, polysaccharides coagulés), saccharose en solution sous forme de saccharate de Ca (acide faible)
 5. saturation avec CO_2 (carbonatation) pour libérer le saccharose et précipiter l'excès de chaux sous forme de CaCO_3 : extrait à 12-15 % saccharose
 6. filtration de l'extrait (filtres-presses ou centrifugation): jus assez pur, peu coloré [techniques modernes: déminéralisation par échangeur d'ions]
 7. évaporation (évaporateurs en cascade) sous pression atmosphérique à pH env. 9 (éviter toute inversion !) à température ne dépassant pas 135°: sirop épais à 60-70 % solides (56-65 % saccharose)
 8. cristallisation/évaporation (sous vide, à 70-80°) en 3 étapes généralement, avec un 1er jet blanc (amorçage avec saccharose finement pulvérisé en suspension dans l'isopropanol, lavage très superficiel à l'eau), prêt à la consommation, 2ème et 3ème jets soumis à un raffinage (recristallisation avec/sans décoloration), résidu liquide (mélasse) utilisé pour affouragement, extraction de l'acide glutamique (exhausteur de saveur), produit alimentaire comme tel (diététiquement intéressant ?)
- sucré "cristallisé", "farine": adjonction d'agents anti-agglomérants (autre classe d'additifs, barrière pour prévenir/ralentir l'agglomération, en Suisse: 10 g/kg stéarates [18:0] Ca, Mg, Al [E 470] ..., carbonates Ca, Mg [E 170], silicates Ca, Mg, etc.)
- sucre en tablettes: pressurage avec adjonction d'un "liant" (paraffine, stéarine, gélatine, beurre de cacao, amidon) pour assurer la cohésion, mais en permettant une dispersion et dissolution rapides des petits cristaux dans la boisson à sucrer (café, thé)

N.B.: autrefois, azurage optique avec un colorant bleu (bleu d'indanthrène) pour faire paraître plus blanc, colorant actuellement interdit



4.5 Polysaccharides

Structures et fonctions biologiques vues dans d'autres cours, rien à ajouter en tant que constituants alimentaires.

Quelques structures « classiques » (amidon, cellulose, glycogène) sont présentées à la page suivante.

Les polysaccharides sont utilisés comme agents gélifiants et épaississants (AGE).

Aspect nutritionnel auquel on donne aujourd'hui une très grande importance: **fibres alimentaires.**

Ce sont fondamentalement des polysaccharides non métabolisables, qui parcourent l'intestin sans modification:

- polysaccharides
 - cellulose
 - hémicelluloses
 - pectines et gommes diverses
 - inuline (polymère du fructose)
 - amidons modifiés par chauffage (*resistant starch*)
- lignines (polyphénols)

Diverses maladies sont associées à la carence en fibres alimentaires dans l'alimentation (stagnation du bol alimentaire dans l'intestin, fermentations ...):

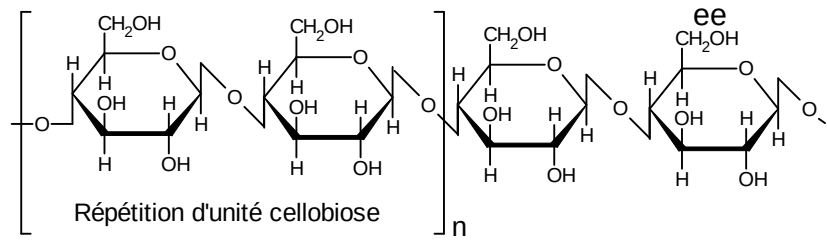
- cancer du colon (corrélation négative nette en 1969-73 en G.-B.)
- diverticulose (formation de diverticules), diverticulite (inflammation des diverticules)
- maladies cardio-vasculaires (athérosclérose)
- calculs biliaires et rénaux

Solution (?) = aliments enrichis en fibres (son) ou plutôt alimentation riche en fruits et légumes.

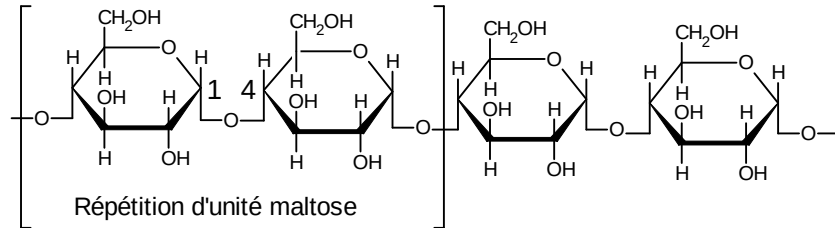
Actuellement, distinction entre fibres solubles (fibre hypocholestérolémiante par exemple) et fibres insolubles (structure du bol alimentaire).

Polysaccharides

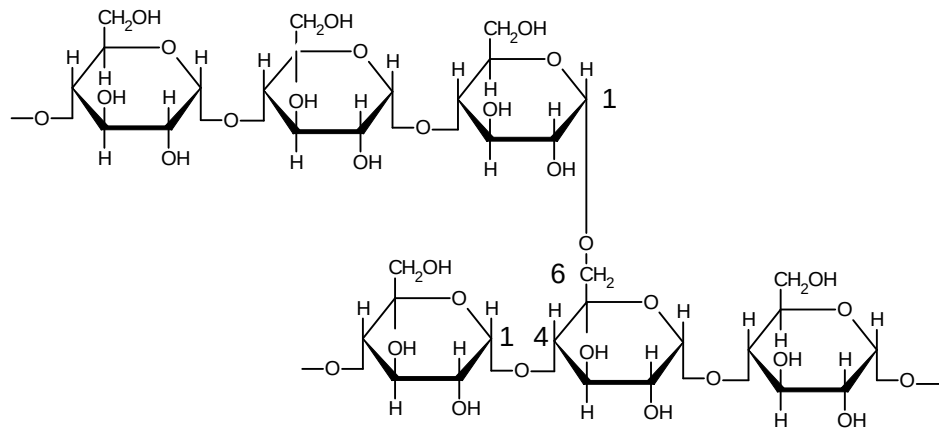
Cellulose



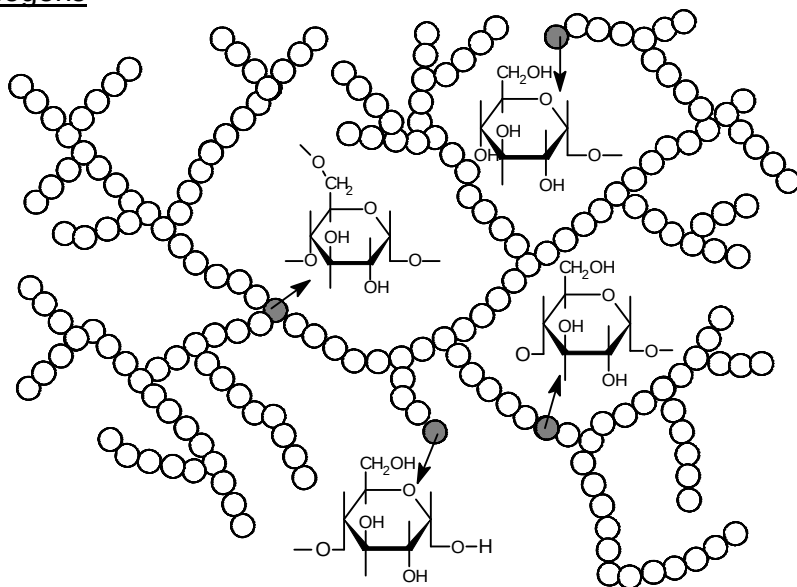
Amylose



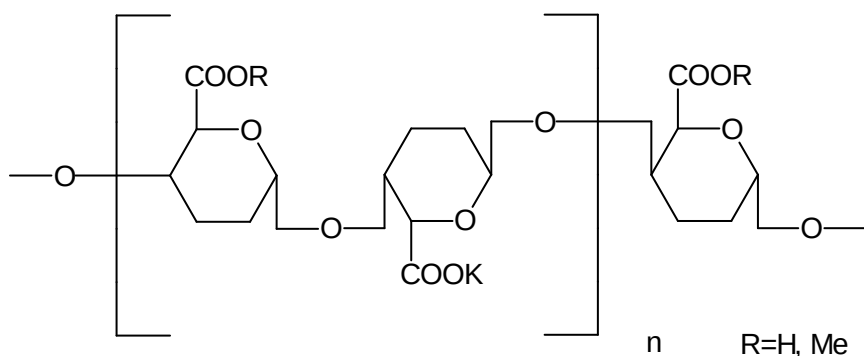
Amylopectine



Glycogène



Problème toxicologique mineur avec les pectines, qui sont principalement des associations d'acide galacturonique, dont les fonctions -COOH sont plus ou moins estérifiées avec du méthanol:



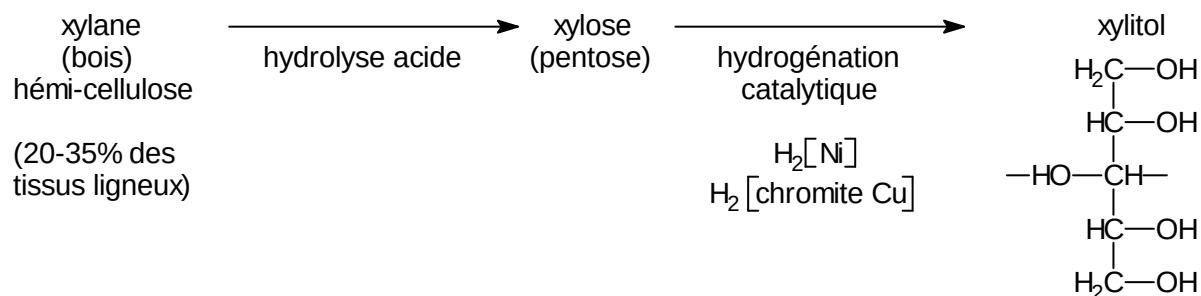
Dans certaines situations [fermentation du moût de raisin en présence de la rafle, production du marc de raisin blanc], une enzyme pectineestérase peut hydrolyser ces fonctions esters et libérer du méthanol [DL₅₀ env. 20 g/homme] (quelques dizaines de mg/litre dans le vin blanc, 100-200 mg/l dans le vin rouge, valeur limite à 20'000 mg/l d'éthanol absolu dans les spiritueux).

[N.B.: cf. affaire des vins italiens falsifiés avec du méthanol, 1986]

4.6 Sucres-alcools ou polyols

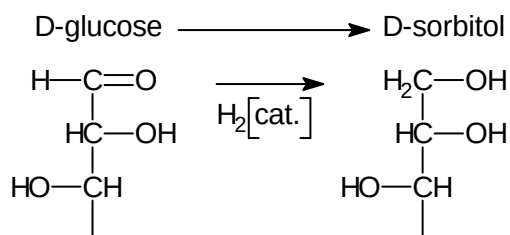
Sucres ne possédant plus de fonction réductrice (aldéhyde/cétone), présents dans certains végétaux ou produits fabriqués comme sucres de substitution (additifs = édulcorants calorigènes) [actuellement très utilisés] pour les aliments diététiques:

Xylitol: seul pentitol utilisé (gommes à mâcher non cariogènes [label "sympadent"]), produit à partir du bois (déchets, paille, coques de noix de coco, ...):



- molécule avec centre de symétrie, optiquement inactive
- réduction aussi possible avec $NaBH_4$ (laboratoire) et par voie électrochimique

D-sorbitol: hexitol produit à partir du glucose [hydrogénation catalytique], naturellement présent dans les fruits (pomme [3-8 g/l jus], poire, pêche, graine de sorbier, etc.).

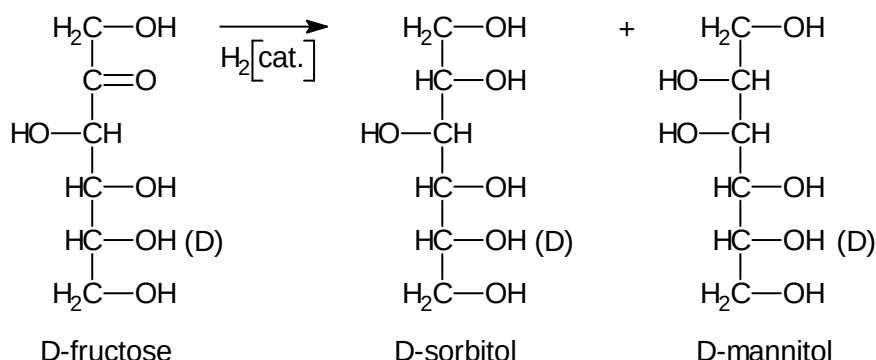


N.B.: absent dans le raisin, non fermenté par les levures, recherché pour déceler une falsification du vin avec du cidre (jus de pomme fermenté).

- usage diététique (voir plus loin)
- utilisé comme agent humectant (additif alimentaire, E 420) [en relation avec son comportement hygroscopique, voir plus loin] pour fixer l'eau (ralentir le dessèchement) dans des produits de biscuiterie, confiserie, tabacs, etc.
- propriété spectaculaire: chaleur négative de dissolution dans l'eau, effet rafraîchissant sur la langue (articles de confiserie).

D-mannitol: propriétés analogues à celles du sorbitol, avec effet laxatif plus manifeste.

Formé, avec le sorbitol, par hydrogénation catalytique du fructose (réduction non stéréosélective de la fonction cétonique):

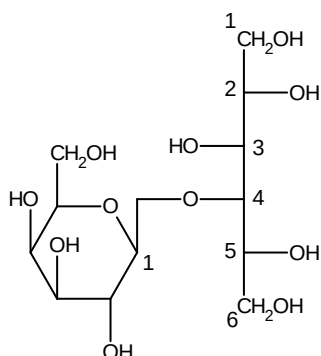


Autres "sucres de substitution"

Produits développés plus récemment qui résultent de l'hydrogénation de disaccharides:

- lactitol (β -D-galactopyranosyl-1,4-sorbitol): par hydrogénation catalytique du lactose (hydrogénation de la fraction glucose, seulement)

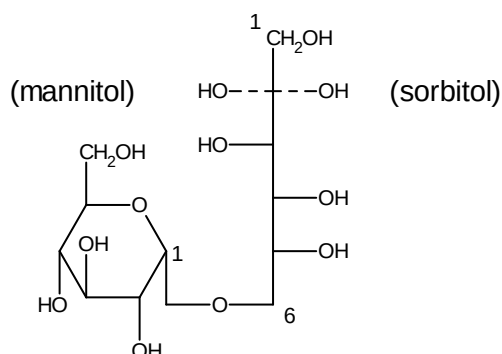
lactose -----> lactitol



- isomalt (α -D-glucopyranosyl-1,6-sorbitol) /palatinite (isomalt/ + α -D-glucopyranosyl-1,6mannitol): par hydrogénation catalytique de disaccharides dérivés du saccharose (isomaltose [α -D-glucopyranosyl-1,6-D-glucose]/palatinose [α -D-glucopyranosyl-1,6 D-fructose])

isomaltose -----> isomalt

palatinose -----> palatinite



4.7 Propriétés des glucides

4.7.1 Propriétés nutritionnelles

En résumé:

<u>Glucide</u>	<u>Pouvoir édulcorant (relatif)</u>	<u>Valeur calorifique</u>	<u>Mobilisation de l'insuline</u>	<u>Propriétés cariogènes</u>
saccharose	100	4 kcal/g	++	+++
glucose	69	4	+++	++
fructose	114	4	(+)	++
lactose	39	4	+++	++
sorbitol	51	2,4 (CEE)	-	+
mannitol	69	2,4 (CEE)	-	+
xylitol	102	2,4 (CEE)	-	-
lactitol	30-40 (75)	2,4 (CEE)	-	
isomalt/palatinite	45	2,4 (CEE)		
polydextrose	(0)	< 1,2 (0,8-1,5) (quasi fibre alimentaire)		
saccharine	30-50'000	0	-	-

- pouvoir édulcorant (évalué sur des solutions 10 % dans l'eau, en règle générale): varie peu dans le groupe des glucides, au plus dans un rapport 3 : 1

- valeur calorifique: critère déterminant pour la conception d'aliments "hypocaloriques", polyols peu absorbés (env. 10-20 %) de manière non active, par diffusion, parcourent l'intestin grêle, convertis en acides gras à courtes chaînes dans le colon, métabolisés comme tels, processus très lent (3-10 h. après l'ingestion), sans réponse insulinaire [les dérivés disaccharidiques, lactitol et isomalt, ne sont que très lentement hydrolysés par les enzymes intestinales, 10 fois plus lentement que le saccharose]

[revers de la médaille: augmentation du flux aqueux par effet osmotique dans l'intestin grêle => effet laxatif au-delà d'une certaine dose limite + fermentation dans le colon => ballonnements]

- mobilisation de l'insuline (gestion du glucose, répartition dans le sang, foie, cellules): facteur déterminant pour les aliments diététiques destinés à l'alimentation des diabétiques (articles de biscuiterie, confitures, chocolats avec édulcorants, ou fructose)

- pouvoir cariogène: lié à la possibilité de fermentation dans la cavité buccale avec production d'acides organiques qui attaquent l'émail dentaire: développement de gommes à mâcher/sucreries "sympadent" (avec xylitol).

Propriétés physico-chimiques

a) Solubilité dans l'eau:

A noter:

- généralement très élevée, spécialement fructose et sorbitol
- peu dépendante de la température pour la saccharose
- nettement plus faible et dépendante de la température pour le lactose (cristallisation à basse température, problèmes technologiques déjà évoqués, crèmes glacées, lait condensé sucré)

b) Isothermes d'adsorption-désorption:

A noter:

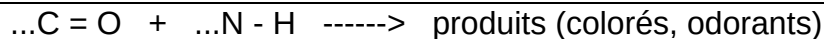
- comportement très particulier du saccharose (déjà évoqué), a_w augmente très vite avec la teneur en eau (non hygroscopique)
- pour le sorbitol (et, dans une mesure moindre, le fructose): augmentation progressive de a_w , permet de stabiliser a_w à des valeurs comprises entre 0,4 et 0,8 (hygroscopique, agent humectant [articles de biscuiterie, tabacs]) [IMF = intermediate moisture food]

4.7.2 Réaction de Maillard (« brunissement non enzymatique »)

Ensemble très complexe de réactions (voir schéma général, page suivante) qui interviennent entre:

- glucides réducteurs (fonction aldéhyde/cétone sous forme ou non d'hémi-(a)cétal ou autre composé avec groupe carbonyle (acide ascorbique [vitamine C], produits d'oxydation des lipides, composants aromatiques ...)
- amines primaires ou secondaires, principalement acides aminés, protéines [fonctions amines primaires libres en extrémité de chaîne] et autres composés aminés présents dans les denrées

et que l'on peut résumer ainsi:



Conséquences:

- positives: développement de couleurs et de flaveurs (odeurs + saveurs) recherchées (pain frais, toasts, viandes rôties, pommes de terre frites, café/torréfaction [200-250°, et temps selon les goûts !], cacao/rôtissage [150°, temps ?], bière/touraillage du malt [4-5 h. à 80°, bières légères, à 105°, bières brunes], etc.)
- négatives: développement de couleurs [pigments bruns-noir = mélanoïdines] et de flaveurs altérées ["off-flavors"] (lait upérisé/UHT, jus de fruits pasteurisés, lait concentré/séché, brunissement des fruits [pommes, abricots] et des légumes [pommes de terre] séchés), ainsi que destruction de constituants nutritionnellement importants (vitamines C et K, acides aminés essentiels tels que la lysine,

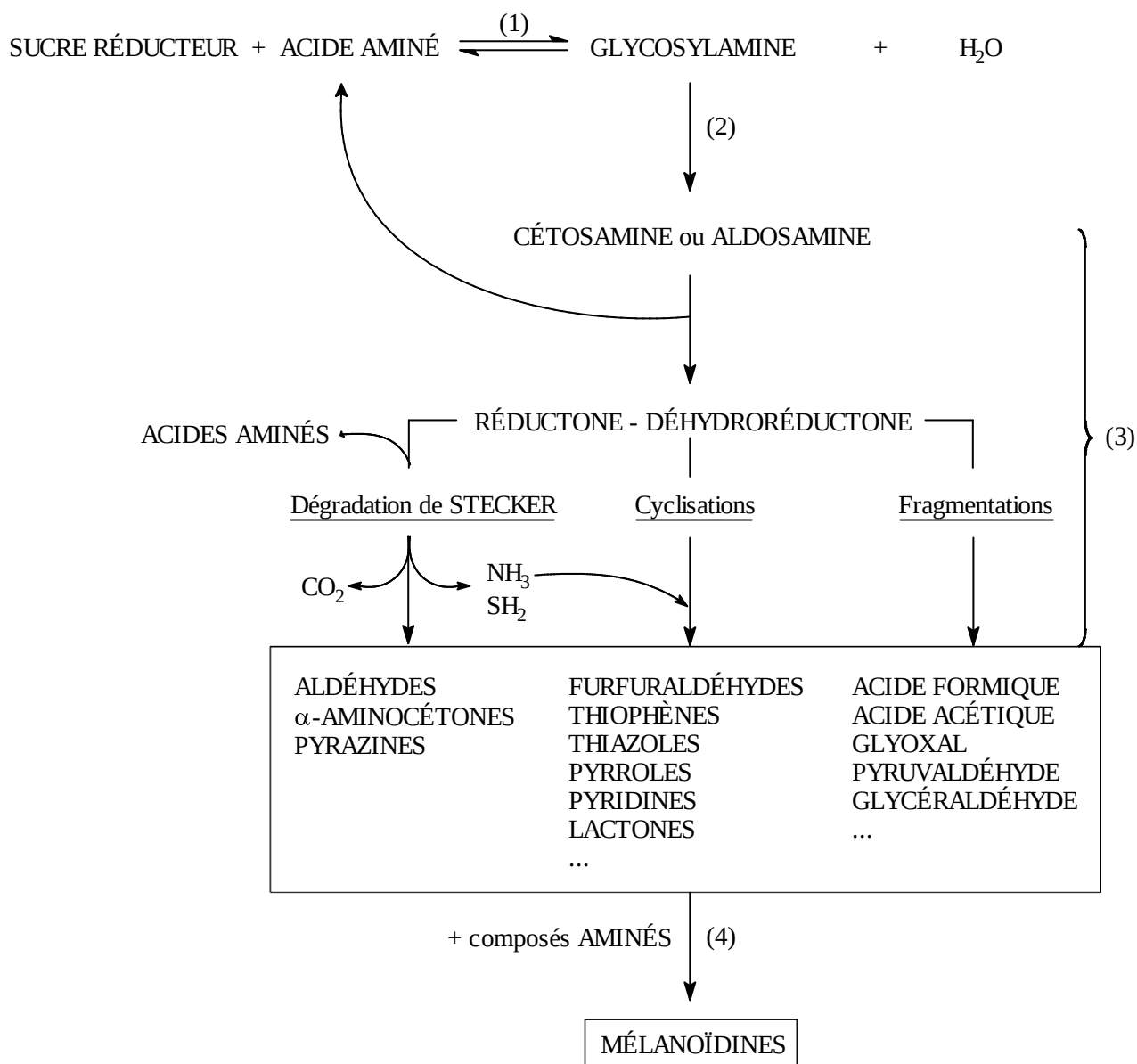
méthionine), digestibilité des aliments éventuellement diminuée (solubilité/digestibilité des protéines)

Déroulement de la réaction de Maillard

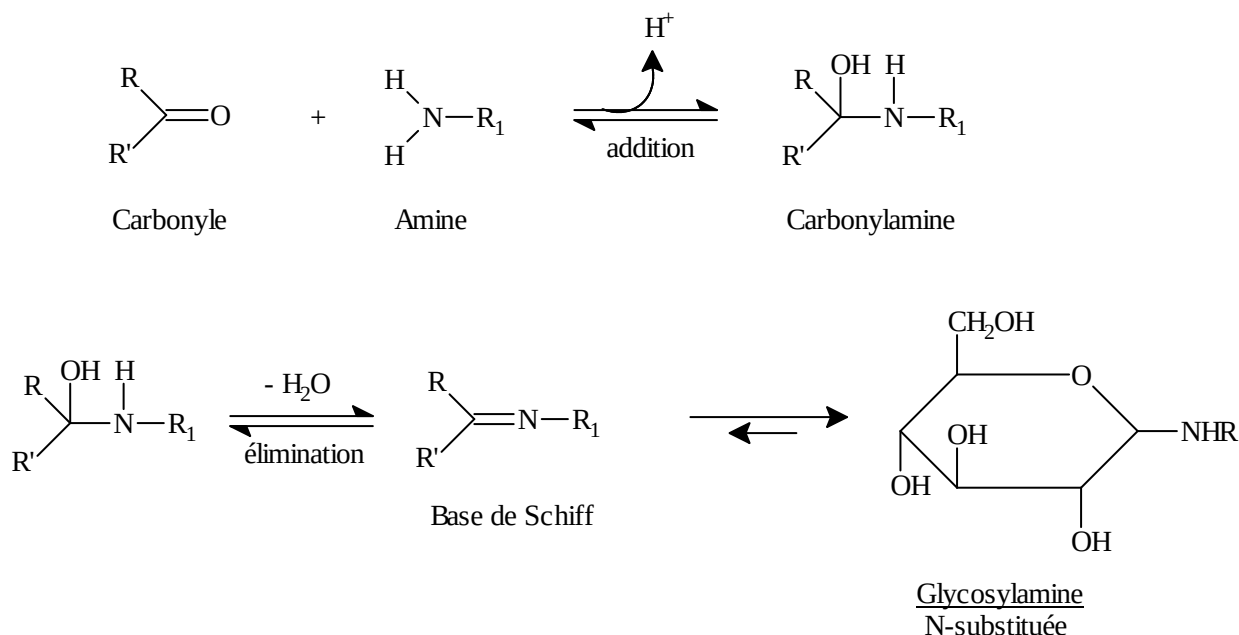
La réaction de Maillard comprend une succession de réactions très complexes, dont le mécanisme est hautement hypothétique.

On peut arbitrairement distinguer quatre phases :

1. La réaction de condensation du groupement amine et du groupement carbonyle ; formation des glycosylamines
2. le réarrangement d'Amadori et de Heyns ; formation des amino-sucre : cétoamines et aldosaamines
3. la décomposition des amino-sucre : cétoamines et aldosaamines
4. les réactions de polymérisation.



1. Condensation = addition- élimination réversible: formation de N-glycosides, appelés glycosylamines



- réversible

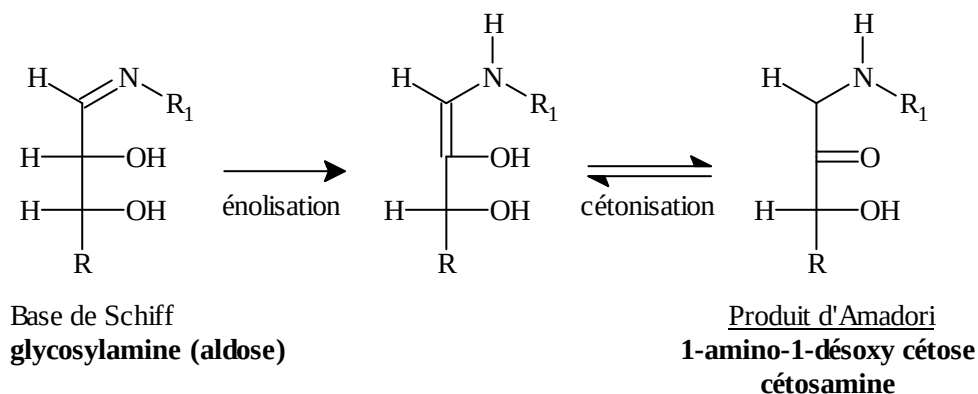
- réaction favorisée par une faible teneur en eau des denrées (loi d'action de masse) [IMF, produits déshydratés]

- action à la fois catalytique et inhibitrice [protonation de l'amine] de H_3O^+ , réactivité en fonction du pH: courbe "cloche" (voir plus loin).

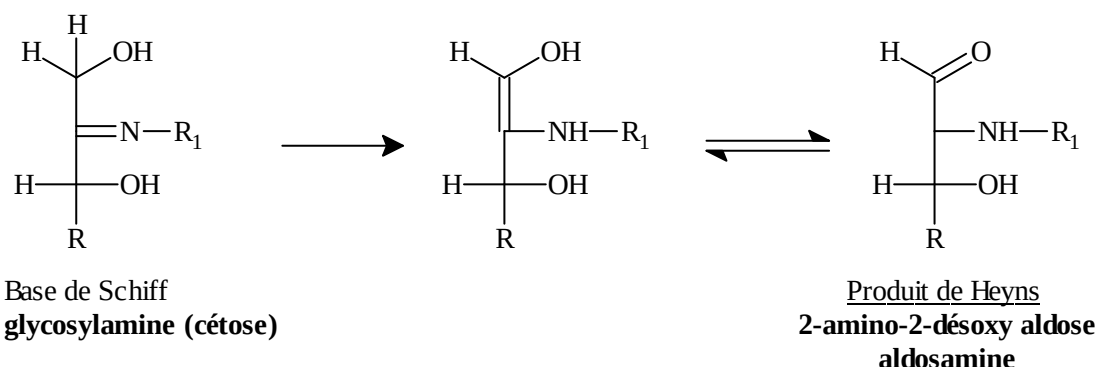
- produits formés relativement stables, sauf si l'amine est un acide aminé (la catalyse acide intramoléculaire favorise le réarrangement – voir ci-dessous)

2. réarrangement des glycosylamines : formation des amino-sucres, catalysée par les acides [catalyse intramoléculaire lorsque le partenaire amine est un acide aminé] :

- à partir d'un aldose : formation d'un **amino-1 désoxy-1 cétose** (non plus un glycoside, mais un sucre substitué ou amino-sucre) par le réarrangement d'Amadori :



- à partir d'un cétose (fructose, par exemple) : formation d'un **amino-2-désoxy-2-aldose** par le réarrangement de Hyens :



les produits obtenus (Amadori et Hyens) sont évidemment en équilibre avec leur forme cyclique ; ce sont des **amino-sucres**.

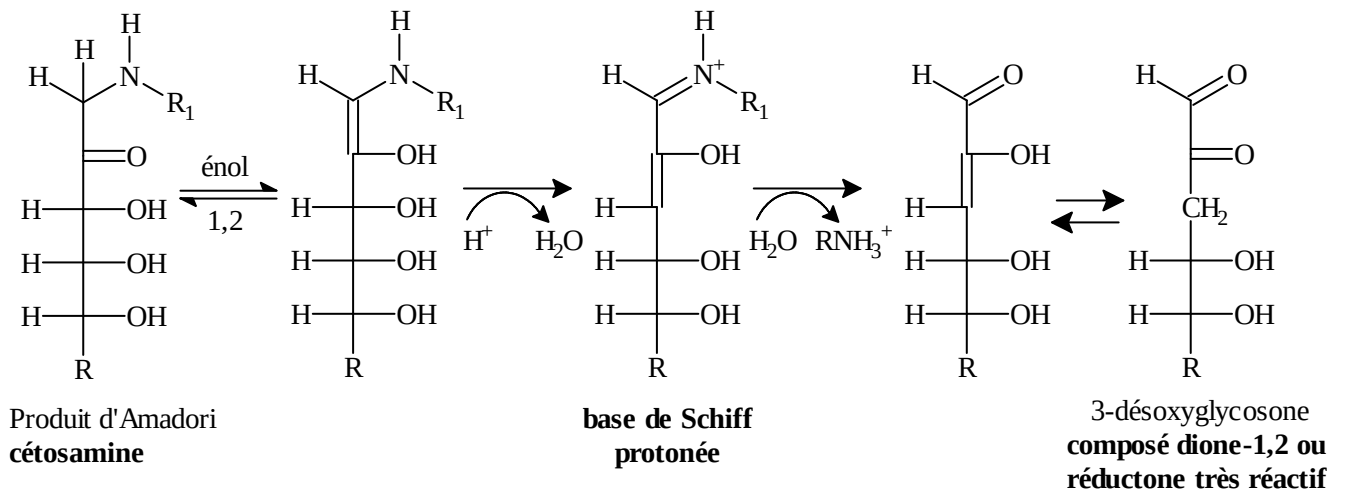
- conversion irréversible
- catalyse acide intramoléculaire dans le cas des acides aminés
- teneur en eau optimale: 18 % (denrées déshydratées, même situation que pour la formation des glycosylamines)
- composés d'Amadori assez stables pour les isoler et les chromatographier par HPLC (système pour analyse des acides aminés ou colonnes gel de silice chimiquement modifié [DEAE] avec dérivation "post-column") ou même par GC capillaire (après dérivation (oximes, silylation))

- interactions subséquentes, encore peu connues:
 - amino-désoxy-aldo-/cétose + 2ème sucre réducteur = produits diglycosylés
 - amino-désoxy-aldo-/cétose + composé aminé (ac. aminé ou NH₂ de prot.) = fonction imine à la place de la fonction carbonyle.

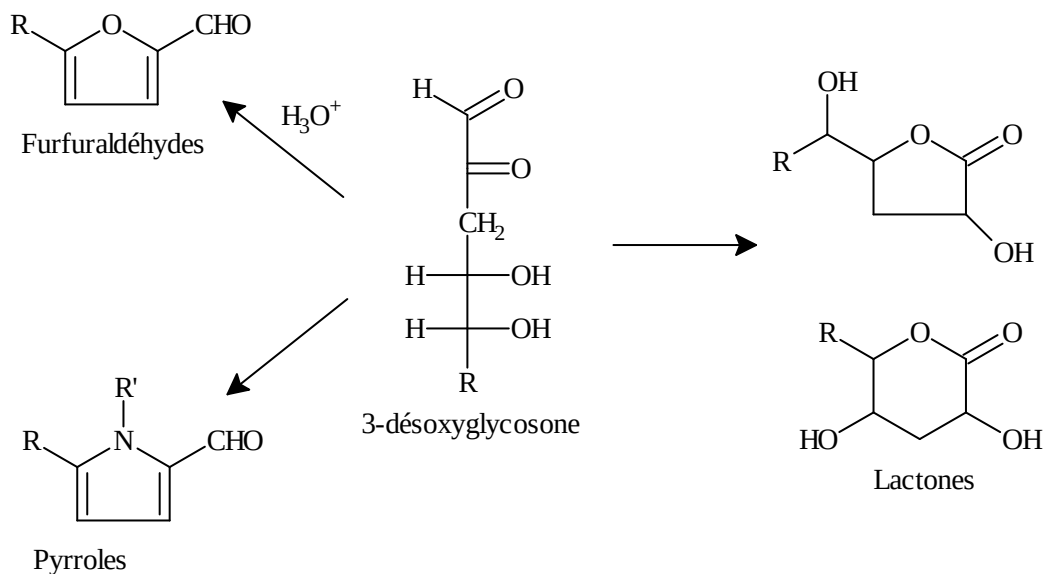
- en présence d'acides aminés libres, les produits de Hyens sont instables et s'isomérisent en produits d'Amadori (méca. idem isomérisation glucose/fructose).

3. dégradation thermique des amino-sucres (cétosamines et aldosaamines) par énolisation 1,2 ou par énolisation 2,3 pour former des produits polycarbonylés/polycarbonylés insaturés ultra-réactifs !

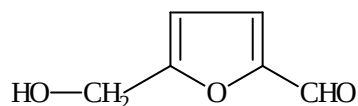
- 3.1 énolisation 1,2 (pH faibles – optimum 5,5) ; intermédiaire 3-désoxyglycosone (composés dione-1,2 très réactifs) formé puis cyclisation



- réactions de cyclisation du 3-désoxyglycosone : (après perte à chaud d'une molécule d'eau et formation d'un intermédiaire dicarbonylé insaturé en 3,4)



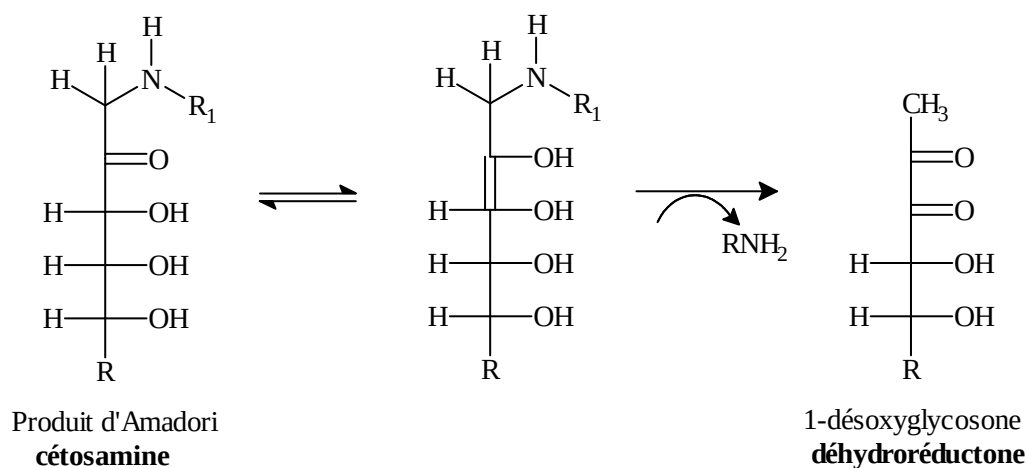
- formation de produits de condensation cycliques volatils, odorants; principalement des furfuraldéhydes; notamment le HMF et des lactones. En présence d'amine primaire (acides aminés par exemple), la proportion de furfuraldéhydes décroît au profit de la formation d'hétérocycles azotés comme les pyrroles.
- Le **HMF** (hydroxyméthyl-furfural) est caractéristiques non seulement de la réaction de Maillard, mais aussi de la dégradation thermique des sucres:
 - jus de fruits pasteurisés
 - miels surchauffés ou mal/trop longtemps stockés
 - caramel utilisé comme colorant



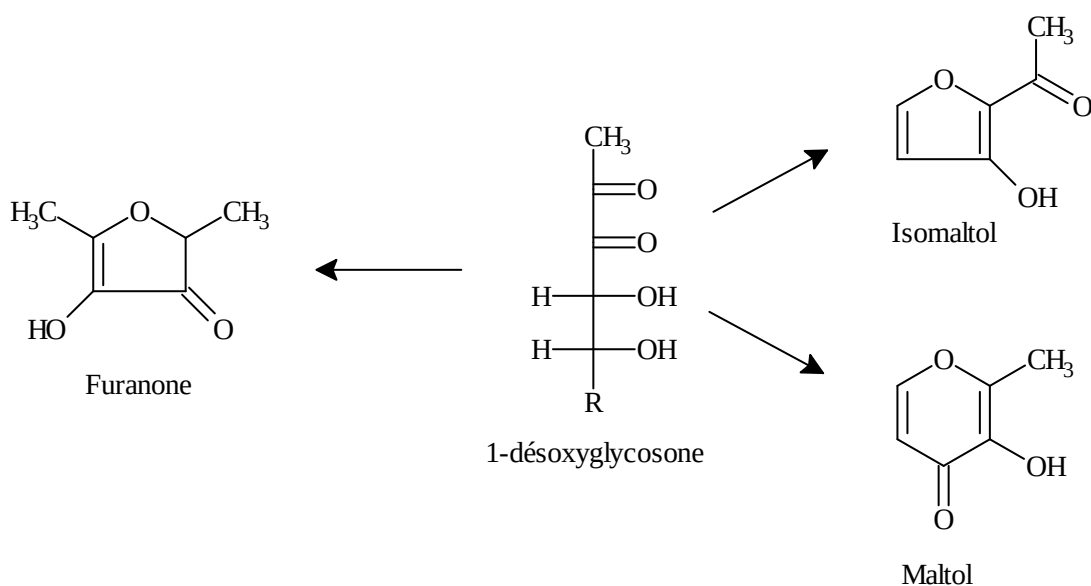
Hydroxyméthyl-furfural (HMF)

NB. les composés diones-1,2 (éventuellement insaturées conjuguées) bien que très réactifs peuvent être détectés par GC, ainsi que le HMF formé par cyclisation.

- 3.2 énolisation 2,3; (pH plus élevés) ;formation d'un intermédiaire dione et cyclisation de celui-ci



- réactions de cyclisation du 1-désoxyglycosone :

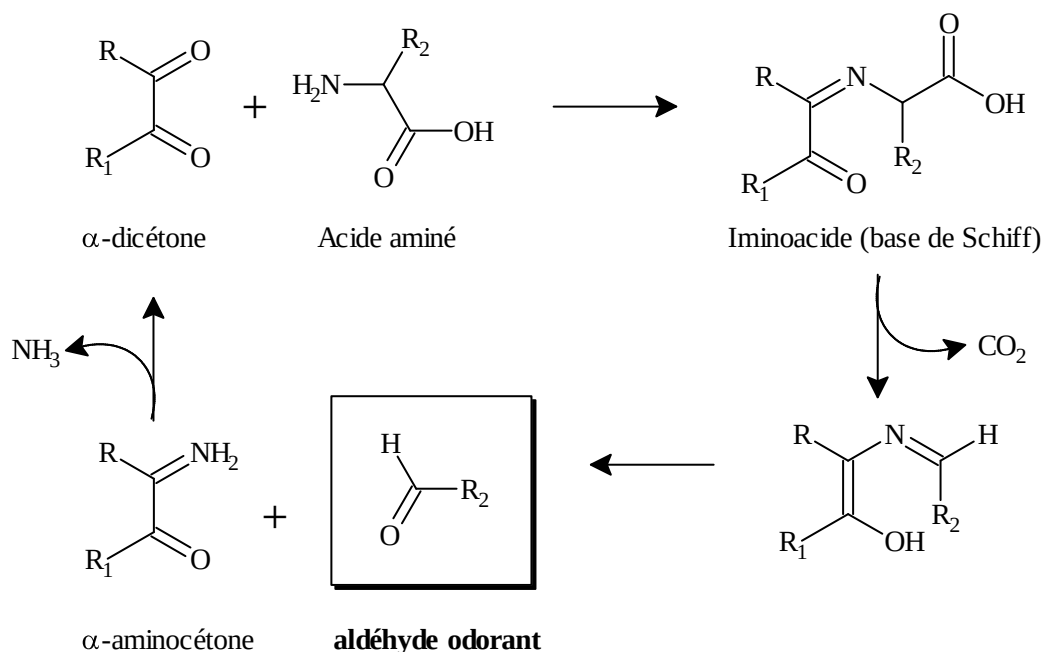


- formation de produits odorants (note caramel) qui sont aussi de puissants antioxydants [structures réductones +/- explicites] : de plus, le maltol a les propriétés d'un exhausteur de la saveur sucrée.

A noter qu'au cours de ces émolisations, la fonction amine est régénérée ; elle n'a donc joué qu'un rôle de catalyseur. Par conséquent, seuls les sucres réducteurs ont été dégradés (comme dans le cas de la caramélisation par chauffage intensif des sucres).

3.3. réaction dérivée très importante: la dégradation de Strecker.

Interaction entre une α -dicétone (dione-1,2) et un acide aminé pour former un aldéhyde (généralement volatil et odorant !)

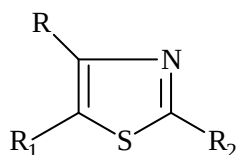


A noter que la désamination de l' α -aminocétone formé régénère la réductone (α -dicétone). La dégradation de Strecker est donc une dégradation des acides aminés avec libération d'ammoniac, de dioxyde de carbone et d'aldéhydes généralement odorants.

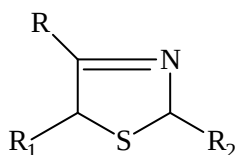
- contribution importante à l'arôme de pain grillé, (toasts), cacahuètes (arachides torréfiées), cacao, viandes rôties, pommes chips

- à partir de la cystéine, la dégradation de Strecker conduit à la formation subséquente d'hétérocycles soufrés :

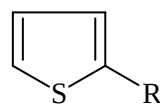




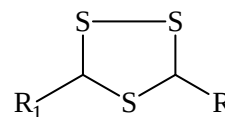
thiazole



thiazoline



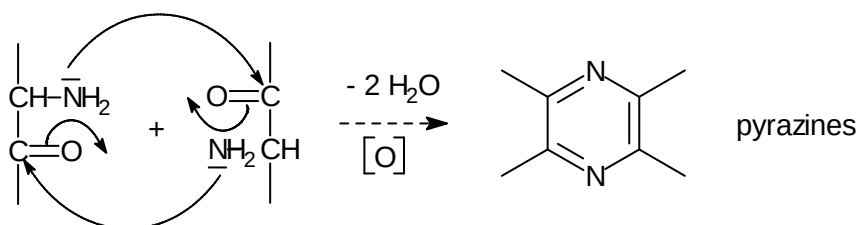
thiophène



trithiolane

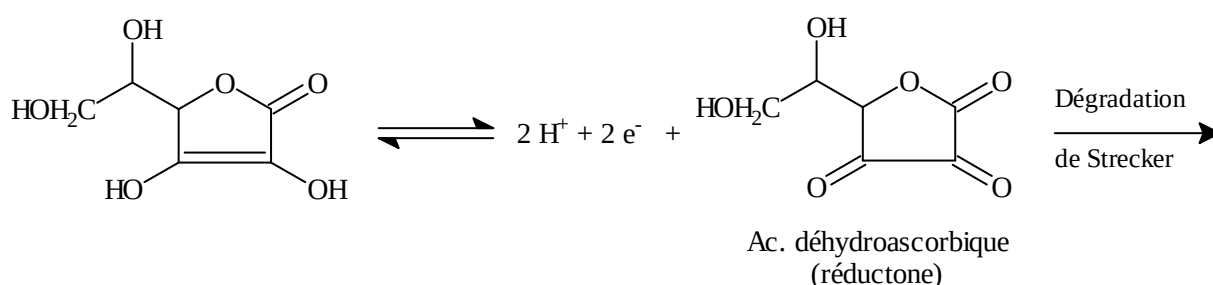
- contribution importante de ces hétérocycles soufrés dans les arômes de noix et céréales grillés, popcorn, etc.

- possibilité de condensations entre les molécules d' α -aminocétones formées comme "sous-produit" pour former des pyrazines (constituants importants de l'arôme des produits torréfiés - cacao - et des viandes et poissons grillés)

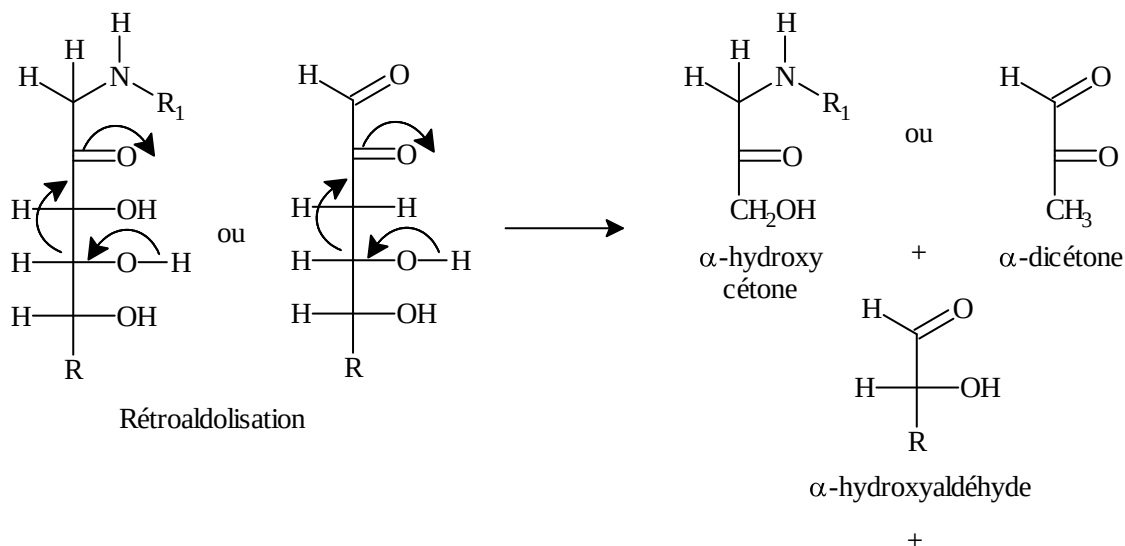


Dans le cas des produits carnés, les pyrazines participent en présence de créatinine et d'aldéhydes à la formation d'amines hétérocycliques azotés (imidazoquinolines IQ, imidazoquinoxalines IQx et imidazopyridines) ; substances mutagènes (voir plus loin).

- dans les jus de fruits et de légumes, l'acide déhydroascorbique, formé par oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C), est une réductone qui peut participer à la dégradation de Strecker, avec pour conséquence la perte d'une partie de l'activité vitaminique :



3.4. fragmentation des cétosamines ; parallèlement aux énolisations, les cétosamines et leurs dérivés peuvent former par retro-aldolisation divers α -hydroxycétones/aldéhydes et α -dicétones et des petites molécules de 1 à 5 atomes de carbone, telles que formaldéhyde, acides formique et acétique, glyoxal, pyruvaldéhyde, glycéraldéhyde, etc.

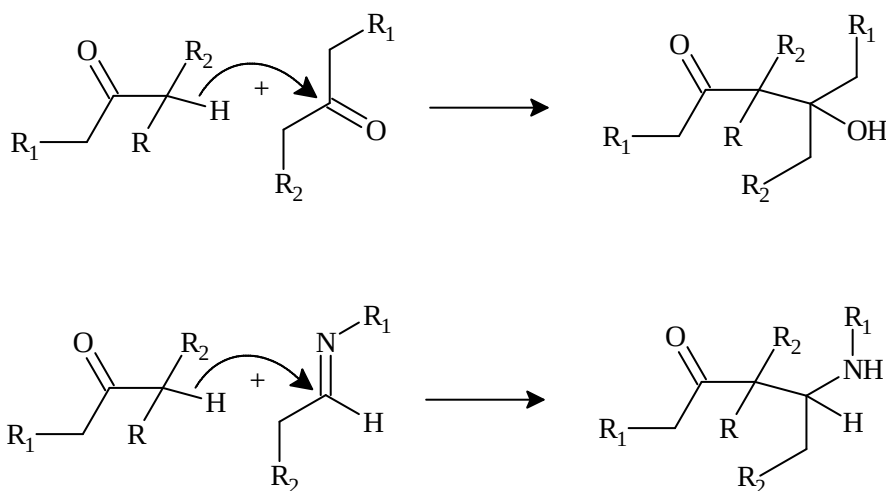


Petites molécules

(ac. formique, acétique, glyoxal
formaldéhyde, pyruvaldéhyde,
glycéraldéhyde, ...)

Ces molécules très réactives peuvent ultérieurement participer à diverses réactions de dégradation (Strecker, oxydation, condensation, etc) contribuant à la formation de molécules aromatiques et de pigments bruns.

4. condensations ultérieures (polymérisation): étapes multiples de condensation qui aboutissent à des composés macromoléculaires colorés: appelés **mélanoïdines**, encore mal connues.



Globalement, les mélanoïdines sont des composés azotés bruns de haut poids moléculaire contenant des répétitions de groupement furanne, pyrrole, indole, carbonyle, carboxyle, amine, amide, alcool, ester, éther, etc.

La polymérisation des composés de faible poids moléculaire formés au cours des différentes étapes de la réaction s'effectuerait essentiellement par réactions d'addition, substitution et condensation aldolique, telles que décrite ci-dessus.

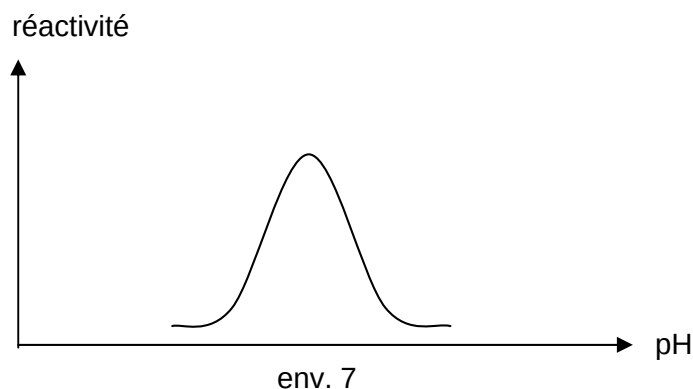
A retenir:

- la réaction de Maillard forme des composés très divers, souvent volatils et odorants (aromatisants) et des pigments (polymères) bruns - (la pyrolyse des sucres et celle des acides aminés aussi)
- les produits formés sont des constituants importants des fractions aromatisantes des produits rôtis, grillés, café, cacao, bière, etc.
- la production industrielle des arômes de Maillard appelés aussi « arômes de transformation », se fait par chauffage de mélanges +/- complexes de sucres et de produits aminés [hydrolysats de protéines], (secrets de fabrication bien gardés).
- revers de la médaille: certains des produits formés pourraient avoir des propriétés mutagènes (vérifié, par le test d'Ames sur bactéries de l'espèce Salmonella), voire cancérogènes. Par exemple, les amines hétérocycliques formés dans les produits carnés grillés à partir des pyrazines mais aussi produits de la pyrolyse des acides aminés qui ont des propriétés mutagènes plus élevées que celles des cancérogènes alimentaires les plus notoires ! (mais sujet encore très controversé).

Paramètres qui contrôlent la réaction de Maillard

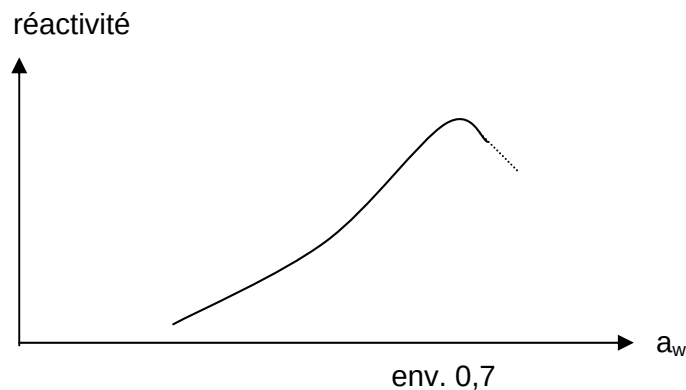
- nature du partenaire carbonyle, avec l'ordre de réactivité:

pentose > hexose > disaccharide
- nature du partenaire aminé: sont très réactifs les acides aminés possédant une fonction oméga-amino (lysine) et la glycine, ainsi que les protéines avec proportion importante de lysine, arginine
- température: accélération par un facteur 2-3 pour 10° (5-10 pour le fructose)
- pH: courbe résultante forme "cloche" avec optimum vers 6-8 (lait, oeufs, pain, viandes, etc., courbe analogue à celle de la première étape), au-dessous (acide) et au-delà (alcalin): autres processus de dégradation des glucides

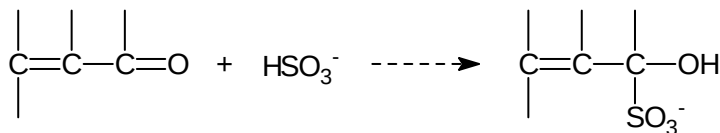


N.B.: pour les jus de fruits (pH 3-5): contribution importante de l'acide ascorbique !

- a_w : courbe résultante avec optimum vers 0,7 (optimum diffusion/dilution), au-delà intervention du facteur de dilution

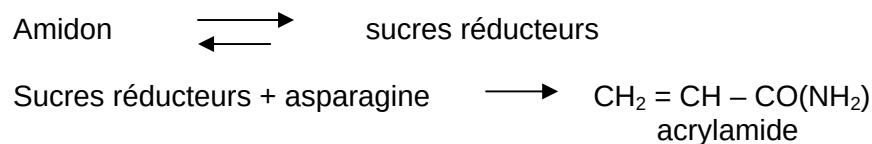


- un seul inhibiteur efficace: SO₂ et ses dérivés (sulfites, métabisulfites, etc.), probablement par blocage des fonctions carbonyles réactives:



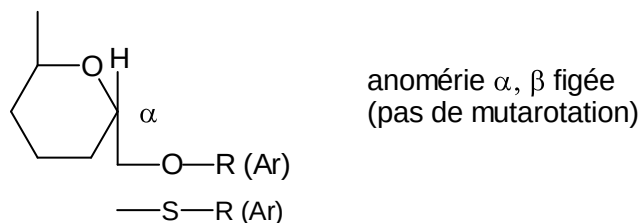
N.B.: autorisé en Suisse pour les fruits séchés (abricots, raisins, etc à 2 g SO₂/kg, pommes et poires à 0,6 g/kg), pommes de terre déshydratées (flocons, poudre, granulés à 0,4 g SO₂ /kg), aussi antioxydant et agent de conservation, mais: toxicité, destruction de la vitamine B1, altération organoleptique (vins)

- un autre moyen pour éviter une réaction de Maillard est d'éliminer un des substrats de départ. Ainsi pour diminuer le taux d'acrylamine (substance cancérigène) qui se forme par réaction de Maillard entre des sucres réducteurs et l'asparagine lors de la friture des pommes de terre, il faut empêcher au maximum la dégradation de l'amidon en sucres réducteurs lors du stockage. Une température de conservation des pommes de terre inférieure à 10°C favorise l'équilibre amidon / sucres réducteurs dans le sens de la formation des sucres tandis qu'une température de stockage supérieure à 10°C déplace l'équilibre dans le sens de l'amidon.



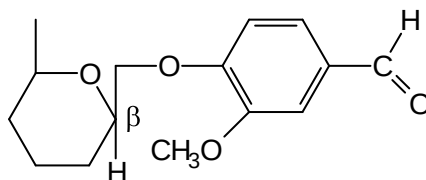
4.8 Glycosides

Définition: associations glucides (avec fonction réductrice) et alcool, phénol ou thiol:

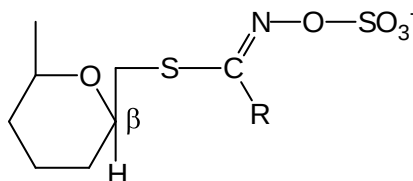


Exemples alimentaires

- vanille: avant le processus de fermentation, le composant aromatisant (vanilline) est associé au glucose sous la forme d'un β -vanilline-D-glucopyranoside inodore, qui est hydrolysé par voie enzymatique:



- glucosinolates: précurseurs des principes aromatiques/sapides des moutardes, radis, raifort (aussi dans cressons, choux, colza, brassicacées en général, etc.), structure de β -S-glycosides:



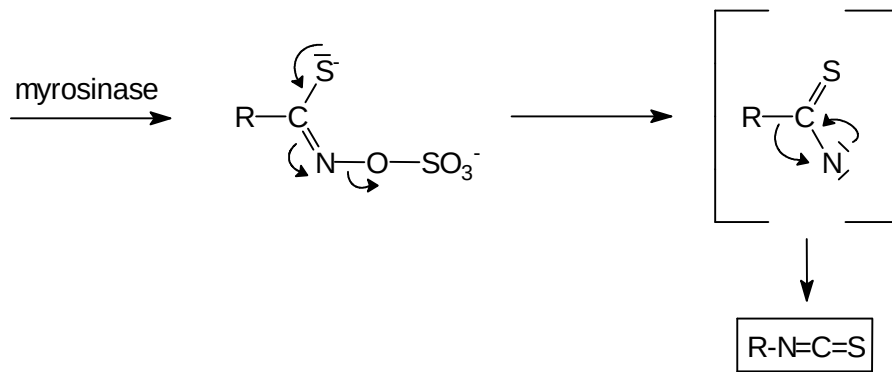
sinigrine (moutarde noire, *Brassica nigra*): $R = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (allyl)

sinalbine (moutarde blanche, *Sinapis alba*): $R = \text{HO}-\text{Ph}-\text{CH}_2-$

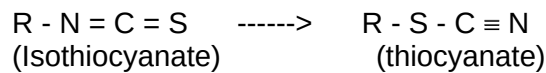
progoitrine (colza): $R = \text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$

(radis): $R = \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (trans)

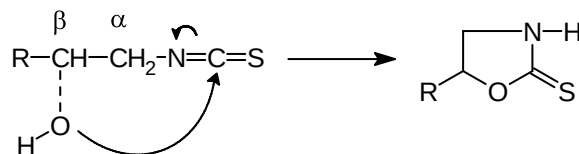
- les propriétés organoleptiques sont développées au moment du broyage (graines de moutarde) ou simplement du découpage (radis): glycosides hydrolysés par thioglucosidase (myrosinase), puis l'intermédiaire subit un réarrangement, analogue à celui de Lossen pour les acides hydroxamiques, avec formation des isothiocyanates ("Senfölen", "huiles de moutarde") extrêmement odorants/sapides:



- dans certaines espèces végétales (colza, choux, etc.), possibilité d'isomérisation [enzymatique] des isothiocyanates en thiocyanates (voire formation de nitriles), qui inhibent la fonction thyroïdienne (fixation de l'iode inhibée, mauvaise utilisation de l'iode disponible): substances "goitrogènes"

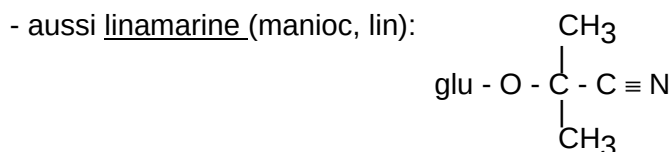
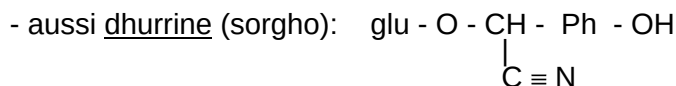
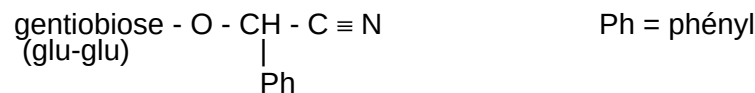


- les isothiocyanates avec une fonction hydroxyle en position β peuvent cycliser avec formation de oxazolidine-2 thiones (thiooxazolidines), qui inhibent l'ioduration de la thyrosine dans la thyroïde (à combattre par apport de thyroxine !): problème des choux (consommés crus, la cuisson désactive la myrosinase) et du passage de ces thiooxazolidines dans le lait (alimentation du bétail avec ces végétaux):

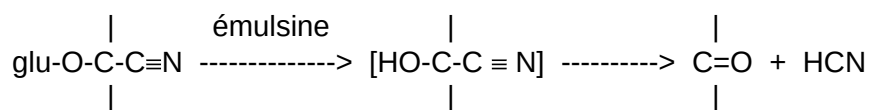


- Glycosides cyanogénétiques

- l'aglycone est un α -hydroxy-nitrile (produit d'addition de HCN sur un aldéhyde/cétone), par exemple l'amygdaline de l'amande amère:



- problème toxicologique: présence dans les tissus de ces végétaux de systèmes enzymatiques (β -glucosidases, émulsine de l'amande, par exemple) capables d'hydrolyser les glycosides avec libération de l' α -hydroxy-nitrile, assez rapidement [enzyme: lyase] dégradé avec libération de HCN:



- les végétaux utilisés pour l'alimentation peuvent être rendus propres à la consommation (détoxifiés) par broyage en présence d'eau (action des enzymes, hydrolyse, dégradation de l' α -hydroxy-nitrile) et évaporation (broyage prolongé avec/sans chauffage) de HCN.

Alternative: développement de variétés pauvres en glycosides cyanogénétiques.

<u>Teneurs</u> :	amande amère	250 mg/100 g (en HCN potentiel)
		(intoxications chez enfants, amaretti !)
	sorgho	250
	manioc (cassave)	110
	pois, haricots	0,5 - 2,5