

Traitements technologiques et valeurs nutritionnelles des protéines alimentaires

Cours 2

Biochimie de la Nutrition
2021-2022

Dr. NAAS H.

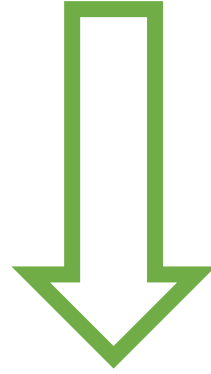


Influence de traitements technologiques sur la valeur nutritionnelle des protéines alimentaires

➤ Très étudiés au cours de ces dernières décennies

les buts principaux des nombreux traitements technologiques appliqués à nos aliments sont:

- ✓ d'atteindre un goût, une texture ou une flaveur recherchés (appétence),
- ✓ d'assurer leur conservation,
- ✓ de détruire les microorganismes ou d'inactiver les composés toxiques qu'ils peuvent renfermer,
- ✓ de fractionner des composants de matières premières, ou encore de modifier intentionnellement un composant pour en améliorer les propriétés ou pour développer des produits nouveaux.



Ces traitements permettent ainsi de disposer de façon quasi permanente d'aliments stables et de bonne qualité, mais aussi de permettre la **création d'aliments nouveaux**

les traitements les plus fréquemment appliqués à nos aliments sont:

- la chaleur (cuissons dans l'eau, la vapeur, l'huile, l'air, au contact d'une surface chaude, microondes, blanchiment, pasteurisation, stérilisation, etc),
- les variations de l'activité de l'eau (séchage, additions de solutés),
- le froid,
- l'irradiation de nature électromagnétique (UV, X, micro-ondes) électronique ou ultrasonique, les variations de pH (acidification, alcalinisation),
- les traitements mécaniques (broyage, texturation, homogénéisation)

- l'addition de composés divers comme les additifs.
- ❖ Les interactions des protéines avec d'autres composants de l'aliment peuvent, dans certaines conditions, provoquer des **modifications défavorables**.
- ❖ Les protéines contenues dans les aliments peuvent par ailleurs être soumises à des **modifications physiques, enzymatiques ou chimiques orientées** (extraction et fractionnement, hydrolyse, resynthèse, désamidation, phosphorylation, etc.) dont le but principal est d'en **améliorer** une ou plusieurs des propriétés **physico-chimiques** ou **nutritionnelles**.

Notion de valeur nutritionnelle d'une protéine

Notion de valeur nutritionnelle d'une protéine

La fonction nutritionnelle principale des protéines alimentaires est d'apporter à l'organisme des acides aminés et l'azote nécessaires aux synthèses.

Pour posséder une bonne valeur nutritionnelle, il est nécessaire que les protéines alimentaires présentent :

a. De bonnes qualités organoleptiques

Ces qualités sont modifiables par certains traitements technologiques.

Les protéines contribuent au goût et surtout à la texture du produit.

De nombreuses molécules protéiques à activité enzymatique sont susceptibles de modifier souvent très défavorablement certaines des propriétés organoleptiques de l'aliment (lipases, lipoxygénases, polyphénoloxydase, etc).

b. Une non toxicité

Il existe des protéines toxiques (toxines bactériennes, etc.) ou antinutritionnelles dont la “détoxification” peut être obtenue par des traitements adaptés. Par ailleurs, les protéines peuvent subir au cours des traitements technologiques des modifications se traduisant par une diminution de leur valeur nutritionnelle ou par l’apparition de dérivés toxiques .

c. Une composition équilibrée en acides aminés : besoins qualitatifs

Il est important que la protéine ait une composition correspondante aux besoins, en particulier en acides aminés indispensables. Il est très important de suivre leur disponibilité au cours des traitements technologiques.

d. Un apport satisfaisant : besoins quantitatifs

Ces besoins quantitatifs varient en fonction de nombreux paramètres tels que l'âge, l'état physiologique, etc.

e. Une digestibilité et une absorption satisfaisantes

- ✓ Il existe des protéines pas ou peu digestibles (kératines, etc).
- ✓ La digestibilité des protéines est surtout modifiée par des changements de conformation, par la formation de ponts covalents, par isomérisation ou encore par des modifications des chaînes latérales des résidus d'acides aminés reconnus par les protéases comme sites d'hydrolyse.
- ✓ Il faut donc s'assurer que les peptides et acides aminés libérés après digestion sont bien absorbés pour être normalement utilisables in vivo.

La valeur nutritionnelle des protéines d'un aliment

- ❖ L'aptitude de cet aliment à satisfaire aux besoins quantitatifs et qualitatifs de l'organisme en matières azotées.
- ❖ En période d'entretien, les apports en protéines servent essentiellement à couvrir les dépenses azotées entraînées par le **renouvellement des tissus** et la **synthèse de certains composés** impliqués dans le bon fonctionnement de l'organisme (enzymes, hormones).
- ❖ Il existe une **relation étroite** entre la **valeur nutritionnelle** d'une protéine et ses **propriétés physico – chimiques et fonctionnelles**.
- ❖ Il s'agit de la teneur en protéines, la qualité des protéines, la disponibilité des acides aminés qui elle, **dépend** de la **digestibilité** des protéines.

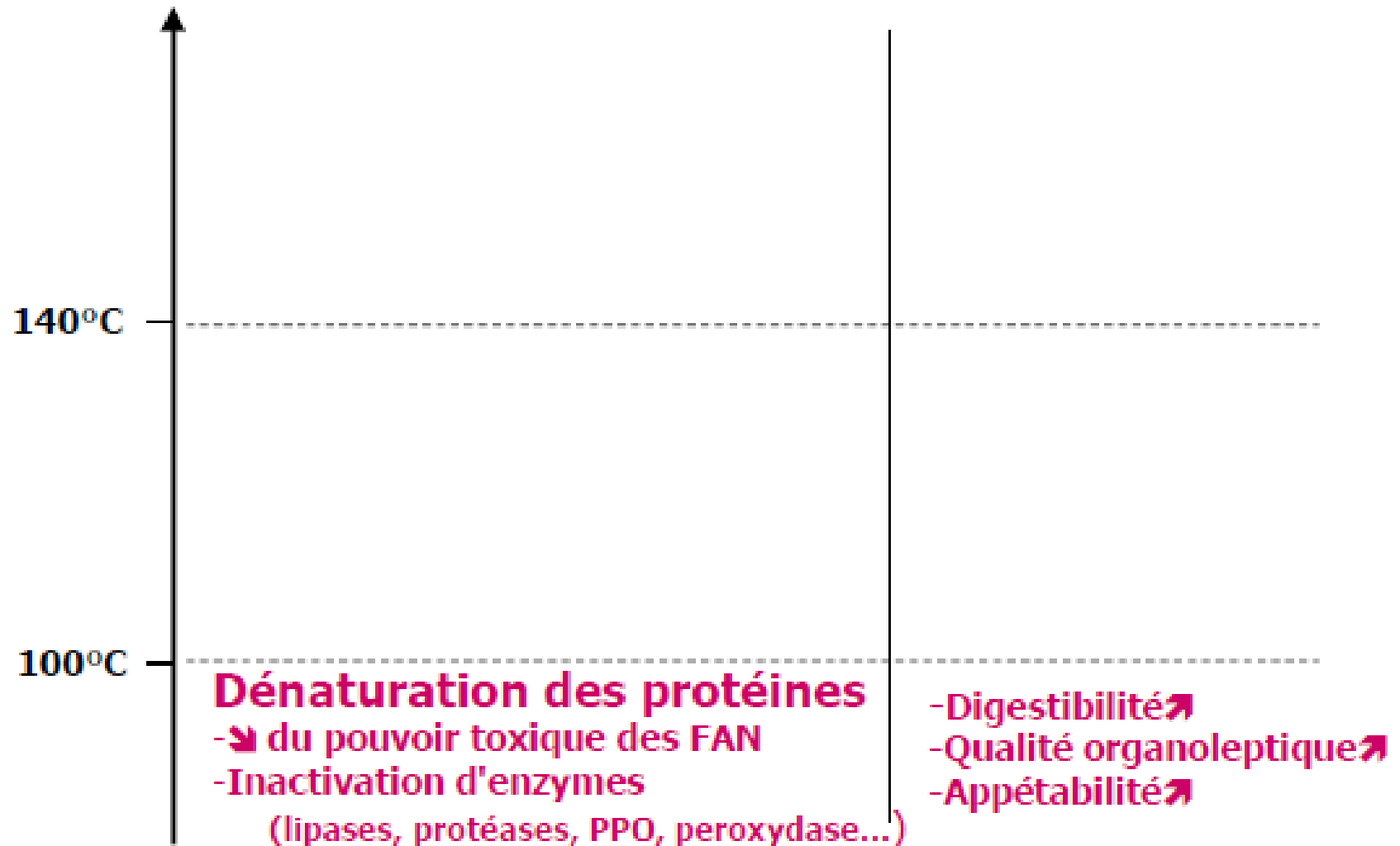
- La dénaturation des protéines au contact des **solvants** apolaires utilisés pour extraire les lipides (hexane), des pigments chlorophylliens et hémiques (acétone), les glucides solubles, les phospholipides, l'eau et certains sels minéraux (éthanol, isopropanol) ne se traduit généralement que par des variations de structure secondaire et de digestibilité.
- Les **traitements mécaniques** et/ou réalisés sous des **pressions élevées**, le traitement par des **gaz** sous des pressions élevées se traduit par des changements de conformation des protéines dont l'importance est fonction de l'intensité et du temps d'application. Leurs conséquences les plus nettes au niveau des protéines se situent au niveau de certaines propriétés physico-chimiques ou fonctionnelles et au plan nutritionnel c'est d'abord la digestibilité qui est modifiée.

- Le blanchiment, la cuisson dans l'eau, la cuisson microondes, le traitement par des gaz permettent ainsi de dénaturer des molécules protéiques dont les activités enzymatiques induisent la formation de composés toxiques ou des modifications défavorables au niveau des qualités organoleptiques. Il est ainsi possible de signaler les inactivations d'enzymes à l'origine de détériorations comme la catalase, la peroxydase, la lipase, la lipoxygénase, la polyphénoloxydase, les protéases etc. ou encore d'enzymes dont l'activité catalytique génère des produits toxiques.
- La dénaturation par le **froid**, si elle résulte en partie du renforcement des liaisons hydrogène et une diminution des interactions hydrophobe, est surtout la conséquence de l'augmentation de la force ionique dans l'environnement aqueux non cristallisé de la protéine. Ses effets sur la valeur nutritionnelle sont souvent insignifiants et ce sont d'abord des variations de digestibilité qui sont observées.

- ❖ Parmi les nombreuses réactions aux conséquences nutritionnelles ou toxicologiques défavorables susceptibles de se produire au cours de certains traitements technologiques appliqués à nos aliments, ce sont celles qui **affectent la structure primaire des protéines qui ont les plus effets les plus importants** (hydrolyses, isomérisation, destruction ou modifications de certaines chaînes latérales de résidus d'acides aminés). Les dérivés formés diminuent généralement la valeur nutritionnelle de la protéine, certains dérivés étant même toxiques.
- ❖ Les principales modifications qui affectent des groupements fonctionnels des chaînes latérales se traduisent par des réactions chimiques de condensation entre protéines et autres composants alimentaires (réactions protéines-protéines, réactions protéines-autres constituants tels que glucides, lipides, sels minéraux, polyphénols) ou encore par des réactions chimiques entre protéines et additifs ou contaminants alimentaires comme les nitrites, les sulfites, les oxydants, les solvants, etc.

- ❖ Certaines modifications chimiques ou biochimiques sont **volontaires et orientées** (modifications de propriétés fonctionnelles, amélioration de la valeur nutritionnelle, protéolyse, resynthèse, transamination).
- ❖ Les réactions chimiques mises en jeu au cours des traitements technologiques sont généralement **accélérées** par la **température** et dépendent étroitement de **paramètres physico-chimiques** tels que le pH ou encore l'activité de l'eau.
- ❖ Des modifications défavorables à la qualité nutritionnelle des protéines sont susceptibles de se produire **“naturellement”** et **“spontanément”** dans certains produits alimentaires.

Incidences des traitements sur la qualité nutritionnelle des Protéines



Température de dénaturation des Protéines

Protéines	Température (°C)	Durée
Immunoglobuline	74	15 secondes
Sérum albumine	84	15 secondes
β -lactoglobuline	86	15 secondes
α -lactalbumine	100	5 minutes
Caséine	125	>60 minutes

Stabilités variables des protéines

Dénaturation thermique des Enzymes

Application aux fruits et légumes

- blanchiment très utilisé pour détruire les oxydases (polyphénol oxydase, peroxydase)

ex: compote de fruit, conserve de légumes, jus de fruit...

De façon plus générale

Inactivation par la chaleur enzymes/lipases, lipoxygénase, à l'origine de la formation de dérivés

- aux qualités organoleptiques souvent défavorables
- capables de réagir avec les protéines et de modifier leur valeur nutritionnelle

Inconvénients des réactions d'oxydation

diminution d'antioxydants (important pour prévention santé) vitamines C, E
composés phénoliques, provitamines A

Inactivation des Facteurs Anti-Nutritionnelles (FAN)

Cas des légumineuses (lentilles, pois chiches, pois cassés, fèves, haricots...) et **oléagineux** (colza, tournesol, soja, lin, olive...)

Inhibiteurs de protéases : inactivation des enzymes digestives

Hémagglutinines et lectines

- fixation aux entérocytes (colites, anémies...)

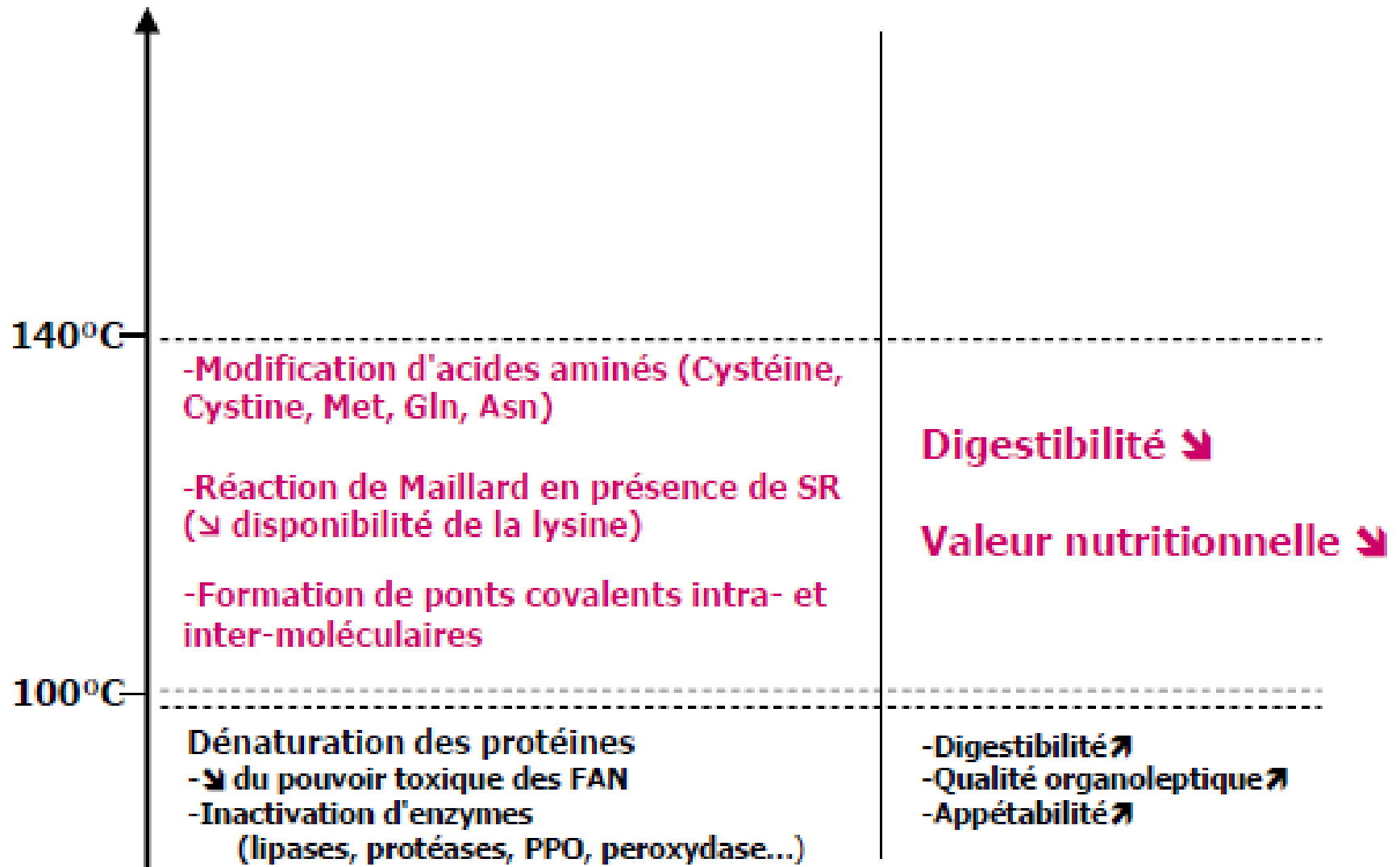
Dénaturation des FAN par des traitements chaleur/eau

Ex: cuisson vapeur de la farine de soja améliore le Coefficient d'Efficacité

Protéique

CEP de 1,2 à 2,9 (chez le rat)

Incidences des traitements sur la qualité nutritionnelle des Protéines



Modifications chimiques des résidus d'acides aminés induites par les traitements technologiques

- **Traitements oxydants** (séchage, stérilisation, détoxification...)
 - Oxydation des acides aminés soufrés
 - ❖ Cystéine oxydé en acide cystéique sans valeur nutritionnelle
 - ❖ Méthionine oxydé en méthionine sulfoxyde qui diminue le CEP et l'UPN puis transformation en sulfone toxique
- **Traitements thermiques** (stérilisation $\approx 115^{\circ}\text{C}$)
 - Destruction des résidus cystéine et cystine
 - ❖ Formation de sulfure d'hydrogène, diméthylsulfure et acide cystéique
 - Désamidation des résidus asparagine et glutamine
 - ❖ Apparition de groupements carboxyles qui diminue le pH_i et modifie les ptés fonctionelles

Interactions protéines-substances non protéiques induites par les traitements technologiques

La réaction de Maillard ou brunissement non enzymatique

Avantages

- ✓ développement d'arômes
- ✓ développement de couleur recherchée (croûte du pain...)

Inconvénients

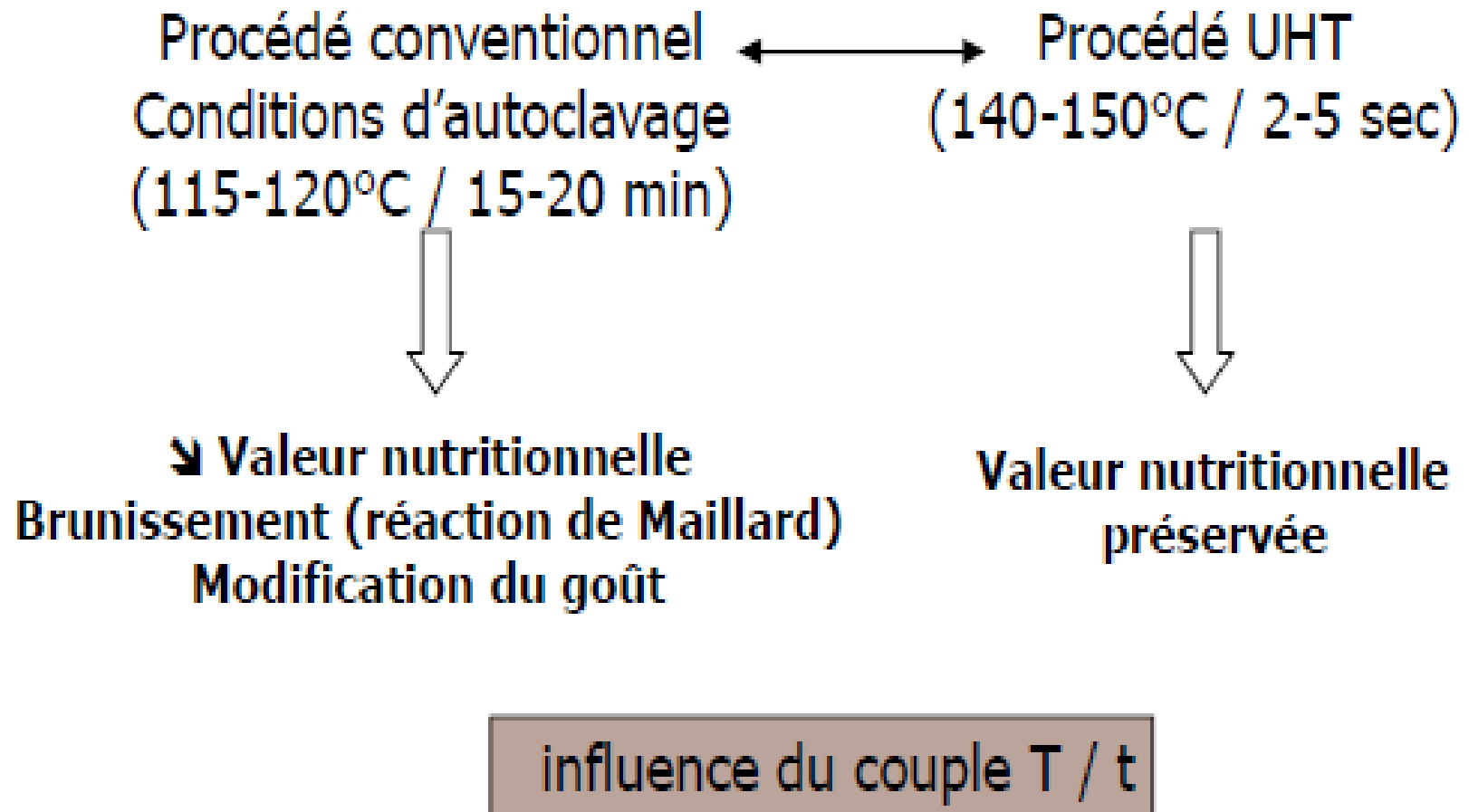
- modifications du goût (ex lait pasteurisé)
- diminution de biodisponibilité de lysine
- production de mélanoidines potentiellement toxiques

Réaction de Maillard et Protéines de lait

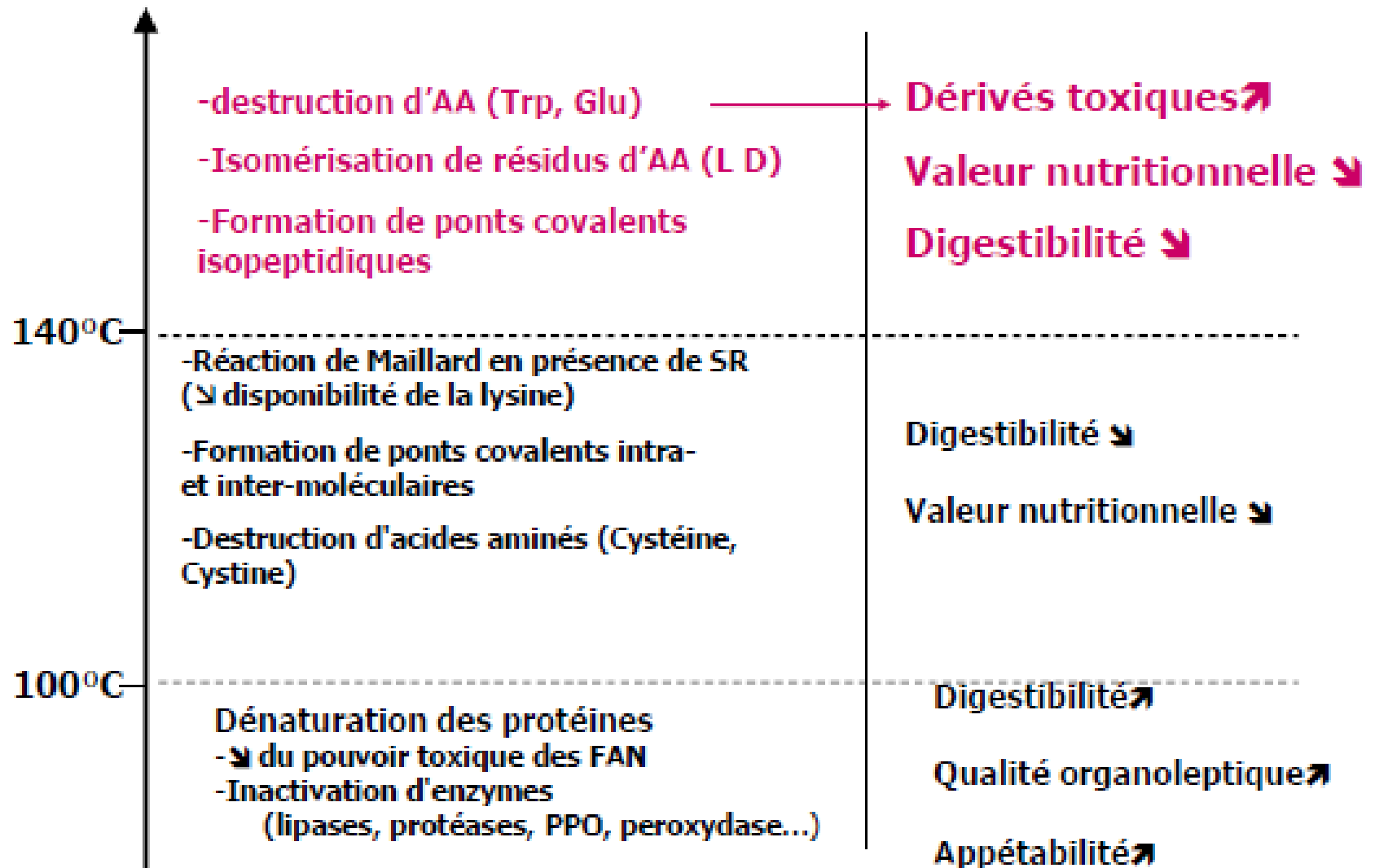
le lait = milieu riche en protéines et glucides réducteurs

- activation par la température
- brunissement non enzymatique
- engage la fonction amine primaire (eNH_2) des résidus de lysine
et fonction carbonyle des sucres

Effet de la stérilisation UHT sur les protéines du lait



Incidences des traitements sur la qualité nutritionnelle des Protéines



Incidences des traitements sur la QN des protéines

- **Destruction de certains AA** en amines hétérocycliques

Tryptophane transformé en carbolines (cancérigènes)

- **Pyrolyse au dessus de 300°C**

tous les acides aminés donnent des **agents mutagènes** sauf glycine, asparagine, histidine, acide aspartique

- **au dessus de 600°C**

Formation de **benzo-3-4-pyrène** (cancérigène)

Incidences des traitements sur la QN des Protéines

Isomérisation de résidus d'AA (L D)

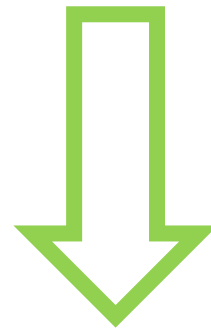
Formation de **ponts covalents isopeptidiques**

lysine + glutamine

ϵ -N-(γ -glutamyl)-lysyl

lysine + asparagine

ϵ -N-(β -aspartyl)-lysyl



Diminution de biodisponibilité de lysine

Tableau : Effet des traitements thermiques sur la dénaturation et la dégradation des protéines (Yu *et al.*, 2002).

Température (°C)	Effets
50 °C	Perte partielle de la structure cristalline, augmentation de l'hydratation
70–80 °C	Perte de la structure tertiaire Clivage des ponts disulfures
80–90 °C	Perte de la structure secondaire Clivage des ponts disulfures
90–100 °C	Formation de ponts disulfures intercaténaires (entre deux chaînes protéiques différentes). Agrégations
100–150 °C	Réaction des lysines avec d'autres molécules (Maillard), pertes de lysine et sérine, formation d'isopeptides
150–200 °C	Pyrolyse de certains acides aminés Formation de peptides (peptidisation)
200–250 °C	Pyrolyse de tous les acides aminés

Les principaux traitements technologiques appliqués à nos aliments et leurs incidences sur les protéines

TRAITEMENT APPLIQUE A L'ALIMENT		INCIDENCE PRINCIPALE SUR LES PROTEINES
TRAITEMENTS PHYSIQUES	fractionnement (Ultra-filtration , centrifugation etc.) traitements mécaniques (hautes pressions , forces de cisaillement) irradiation électromagnétique ultra-violet g micro-ondes irradiation électronique diminution de l'activité de l'eau (deshydratation , addition de solutés) froid chaleur	variation de la composition en acides aminés selon l'intensité : •changements de conformation (dénaturation , inactivation de protéines toxiques ou à effets anti-nutritionnels etc.) •modifications de la structure primaire (désulfuration , désamidation , formation de dérivés , etc.)
	REACTIONS D'ORIGINE CHIMIQUE et/ou ENZYMATIQUE accélère les réactions Interactions avec des composants de l'aliment protéines lipides (oxydés)..... .. glucides (réducteurs) composants d'arômes polyphénols sels pigments Réaction avec des composés chimiques et additifs divers acides bases sels (NaCl , nitrites etc)..... .. agents oxydants (peroxydes , hypochlorites) .. agents réducteurs solvants conservateurs colorants réactifs chimiques spécifiques Réactions enzymatiques protéolyse resynthèse transacylation	agrégation , isopeptides , lysinoalanine , lanthionine , carbolines etc oxydations , réaction de Maillard rétenion condensation avec la lysine ,oxydations changement de conformation fixations , modifications de couleur hydrolyses , destructions d'acides aminés isomérisation , formation de dérivés , etc changements de conformation formations de dérivés nitrosés oxydation de MET , CYS , TRP formation de dérivés S-sulfonés effets variables selon leur nature adsorption surtout au niveau de LYS , GLN , ASN , GLU , PRO , SER , THR , CYS , MET , TYR modifications spécifiques de la structure primaire

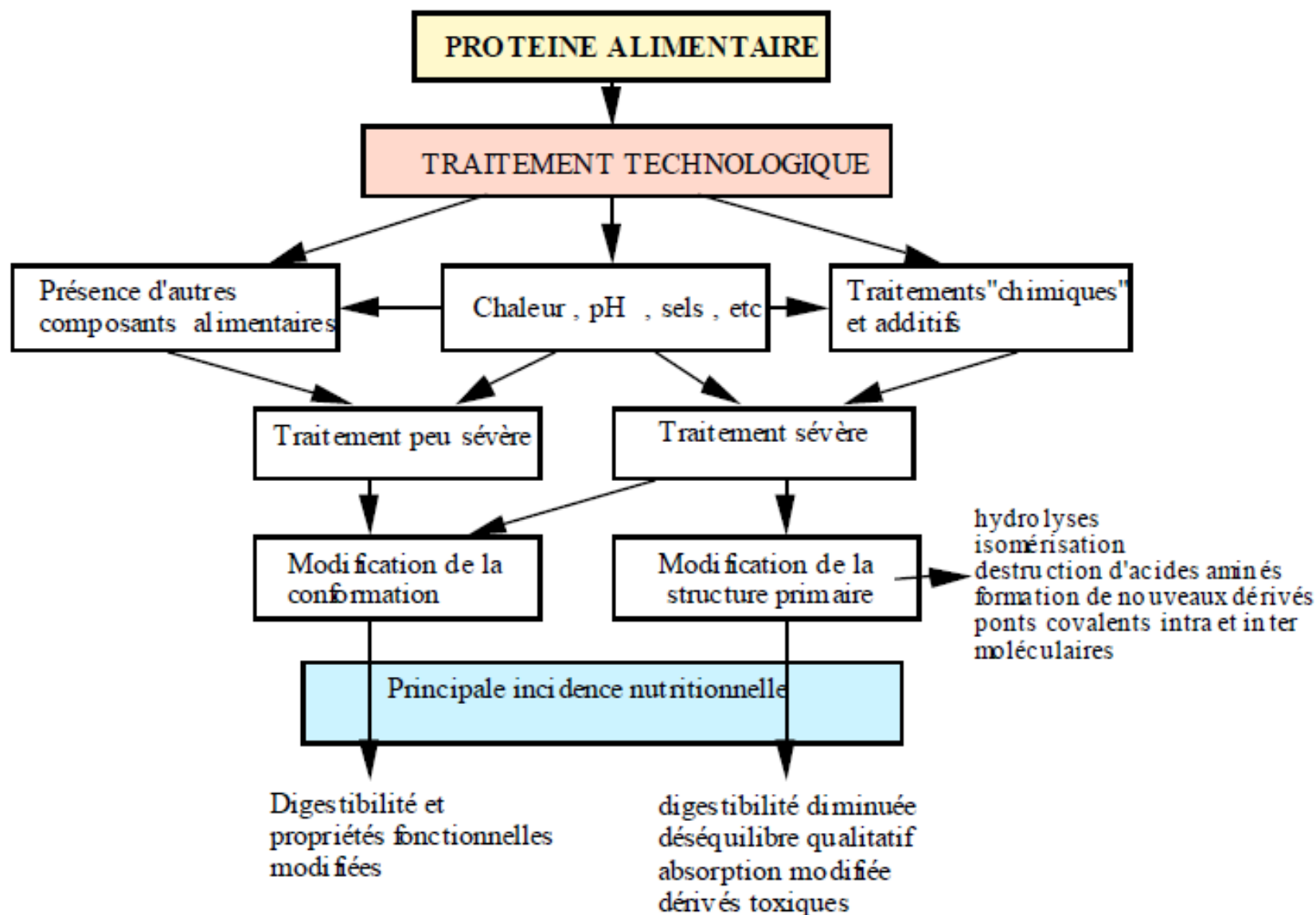
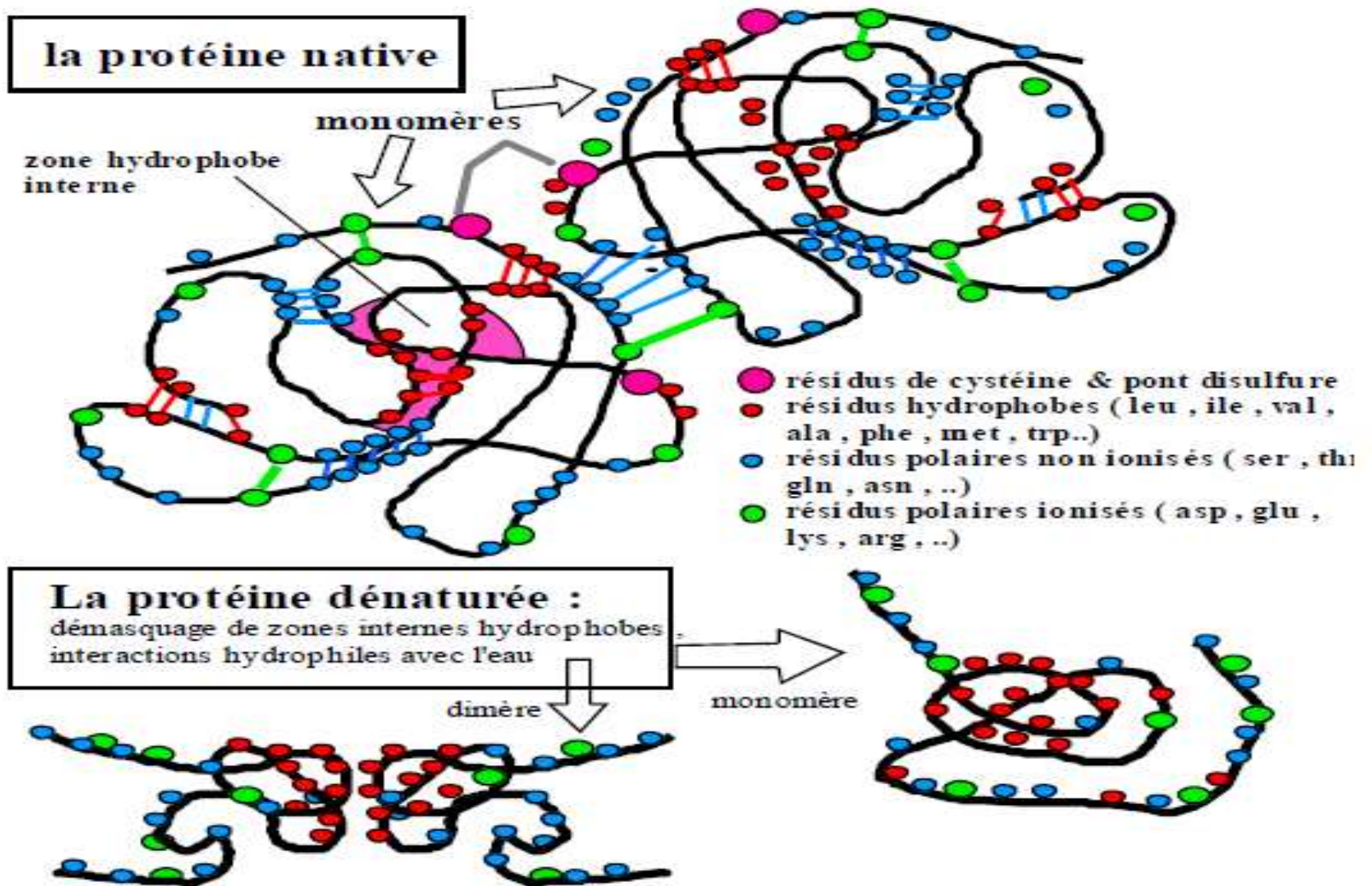


Figure Traitements technologiques et incidences sur la valeur nutritionnelle des protéines

2. Dénaturation des protéines

Les traitements thermiques, essentiellement la chaleur mais aussi le froid avec la congélation, les traitements mécaniques et/ou réalisés sous des pressions élevées, la déshydratation, le traitement par certains solvants et des variations de pH provoquent des changements de conformation dont l'effet le plus visible sur les protéines globulaires est une diminution de la solubilité.

Figure: Schéma de la dénaturation des protéines sous l'effet de la chaleur.



3. MODIFICATIONS DE LA VALEUR NUTRITIVE PAR FRACTIONNEMENT

L'isolement et la purification des protéines à partir de leur environnement naturel (lait, viande, graines, feuilles etc.) permet d'obtenir des fractions plus ou moins riches en protéines (farine, concentrat, isolat). Ces fractions ont souvent une composition en acides aminés différentes de celle de la matière première en raison d'une perte, en cours de préparation, de protéines dont les propriétés particulières ne permettent pas la récupération dans les conditions adoptées (solubilité, pHi, température, concentration en sels etc).

- HACKLER et al. (1963) constatent que le coefficient d'efficacité protéique de la fraction soluble dans l'eau de la farine de soja (2,11) est inférieur à celui de la fraction protéique insoluble (2,71) généralement considérée comme un déchet. Dans ce dernier cas, il est probable que des protéines à activité antinutritionnelle se retrouvent dans la fraction soluble.

4. MODIFICATIONS DES PROTEINES PAR LES MICROORGANISMES

- Dans les produits alimentaires fermentés, les protéines présentes sont souvent hydrolysées par les microorganismes et les acides aminés ainsi libérés utilisés dans le métabolisme microbien.
- Il est courant que les protéines microbiennes synthétisées aient une valeur nutritionnelle inférieure à celle des protéines “substrat” initialement présentes.
- Par ailleurs, si les processus fermentaires sont continus et avec des successions de flores, les protéines d'origine non microbienne subissent des modifications conduisant à leur “minéralisation”, c'est à dire des désaminations, des décarboxylations etc. avec formation d'eau, d'ammoniac et d'anhydride carbonique.
- L'utilisation de germes peu protéolytiques permet d'augmenter la digestibilité des protéines mais aussi d'éliminer de certains produits fermentés des composés toxiques ou antinutritionnels (raffinose, thioglycosides, etc), la valeur nutritionnelle du produit étant alors améliorée.

MODIFICATIONS DES PROTEINES EN ABSENCE DE TOUT AUTRE COMPOSE

5. MODIFICATIONS DES PROTEINES EN ABSENCE DE TOUT AUTRE COMPOSE

a. Modifications de la liaison peptidique

Certains traitements technologiques peuvent engendrer une hydrolyse au niveau de la liaison peptidique. La liaison peptidique est hydrolysable en milieu aqueux par des protéases dont la spécificité est liée à la nature de la chaîne latérale des acides aminés. Une telle hydrolyse qui ne modifie pas la composition améliore généralement la digestibilité. Elle est pratiquée sur des protéines destinées à des aliments diététiques.

- ❖ L'hydrolyse catalysée par des acides ou par des bases a une vitesse qui augmente avec la température. L'hydrolyse catalysée par l'acide chlorhydrique est couramment utilisée pour l'analyse des acides aminés . La vitesse de libération est variable selon de la nature des acides aminés (rapide pour la sérine, la thréonine, l'acide glutamique et très lente avec la leucine, l'isoleucine et la valine) et certains acides aminés sont détruits (tryptophane, glutamine, asparagine). Des hydrolysats acides de protéines végétales sont utilisés pour leurs qualités organoleptiques (goût de viande).
- ❖ Une hydrolyse partielle peut intervenir au cours d'un traitement en milieu alcalin. De tels traitements sont pratiqués dans les technologies de préparation et de purification de concentrés protéiques de graines de légumineuses, de poisson, de plumes , ou encore pour détoxifier des produits végétaux contaminés par des toxines fongiques.

b. Isomérisation

- Des modifications liées à certains traitements technologiques sont susceptibles d'affecter la conformation du **carbone** alpha des protéines. Ce carbone existe sous forme L dans les protéines natives. Sous l'effet de la chaleur et plus particulièrement en milieu alcalin, une isomérisation L -> D peut se produire.
- La cinétique de l'isomérisation dépend de nombreux facteurs en particulier
 - de la nature de la protéine,
 - de la concentration en alcali,
 - de la température mais aussi de la nature du résidu d'acide aminé.

Ainsi l'acide aspartique, la phénylalanine, la sérine et l'acide glutamique sont particulièrement sensibles à l'isomérisation .

c. Modifications des chaînes latérales des résidus d'acides aminés

- La stabilité des chaînes latérales des résidus d'acides aminés varie en fonction de leur structure. Il est évident que les acides aminés à chaîne latérale aliphatique (alanine, valine, leucine, isoleucine) ont une réactivité minime et ne subissent pratiquement pas de modification au cours des traitements technologiques.
- Par contre certains résidus d'acides aminés subissent dans ces conditions et en absence de tout autre composant de nature chimique, des modifications qui sont fonction de la nature du groupement fonctionnel de leur chaîne latérale.

Parmi les résidus affectés directement au cours de traitements technologiques il faut signaler :

- la **glutamine** et l'**asparagine** qui subissent sous l'effet de la chaleur et en milieu acide ou alcalin une désamidation dont l'effet significatif sur la valeur nutritionnelle est lié à la formation ultérieure de ponts covalents. La désamidation peut également intervenir au cours d'une protéolyse.

Il peut se former à partir des résidus gln N-terminaux de l'acide pyroglutamique et à partir de l'asn des dérivés cycliques « imides ».

- la **cystéine** et la **cystine** qui sont sujettes à une désulfuration sous l'effet de la chaleur. Les composés soufrés qui apparaissent dans ces conditions (sulfure d'hydrogène, diméthyl sulfure, diméthyl disulfure etc.) contribuent à l'arôme et au goût des aliments protéiques cuits. Cette désulfuration accélérée en milieu alcalin se traduit par la formation de déhydroalanine.

- la **phosphothréonine** et la **phosphosérine** qui en milieu alcalin se déphosphorylent et donnent des résidus de déhydroalanine ou de méthyl-déhydroalanine .
- l' **arginine** dont le groupement guanidique de sa chaîne latérale est sensible aux traitements thermiques et plus particulièrement en milieu alcalin. Il se forme des résidus de citrulline ou d'ornithine avec libération d'urée.

- le **tryptophane** qui est détruit au cours des traitements thermiques réalisés en présence d'oxygène et en milieu aqueux. Dans les conditions de traitement employées pour nos aliments, cette destruction n'affecte cependant pas de façon significative la teneur en tryptophane des protéines.

Néanmoins, aux températures élevées (300°C et plus) atteintes par exemple au cours du grillage de produits riches en protéines comme les viandes ou les poissons, il se forme, à partir de cet acide aminé, des dérivés carboniliques dont le pouvoir mutagène mesuré par le test Ames-*Salmonella* est très élevé.

- ❖ De très nombreux travaux sont actuellement réalisés sur ces composés mutagènes et comme on attribue à environ 50 % des cancers humains une origine alimentaire, il faut veiller à ce que ces substances ne soient pas présentes dans nos aliments.
- ❖ Des composés mutagènes sont formés à partir des produits protéiques au cours de traitements thermiques réalisés en milieu aqueux.

D. Interactions protéines-protéines induites par les traitements technologiques

Traitements thermiques ($T > 120^{\circ}\text{C}$)

- Formation de ponts covalents isopeptidiques intra et inter moléculaires à partir des résidus de lysine et glutamine
- Diminution de la digestibilité de la protéine et de la disponibilité des acides aminés

Traitements en milieu alcalin et à chaud ($\text{pH} > 8$)

- Hydrolyses partielles
- Isomérisation des résidus d'acides aminés
- Formation de ponts covalent intra et inter moléculaires (cystéine ou phosphosérine transformé en déhydroalanine qui se condense
 - soit avec group e-aminé de la lysine : lysinoalanine
 - soit avec le group thiol de la cystéine : lanthionine
- Diminution de digestibilité de la protéine et de la disponibilité des résidus lysine impliqués dans la liaison
- lysoalanine qui provoque des lésions rénales chez le rat

INTERACTIONS PROTEINES / AUTRES COMPOSANTS ALIMENTAIRES

6. INTERACTIONS PROTEINES / AUTRES COMPOSANTS ALIMENTAIRES

- ✓ En raison de la composition très variée de nos aliments, ces interactions sont nombreuses et très fréquentes. Les réactions entre protéines et glucides réducteurs ou **réaction de Maillard** ou encore réactions de brunissement non-enzymatique sont celles qui sont le plus souvent rencontrées dans nos aliments.
- ✓ Les réactions entre protéines et lipides ne jouent un rôle important au plan nutritionnel que si des dérivés d'oxydation des lipides sont présents ; dans ce cas les modifications souvent très défavorables des qualités organoleptiques rendent le produit difficile à consommer.
- ✓ Les interactions entre protéines et polyphénols jouent un rôle important dans de nombreux produits d'origine végétale.
- ✓ Les interactions protéines composants d'arôme, protéines colorants, peuvent contribuer à la modification des qualités organoleptiques du produit alimentaire dans lequel elles se produisent.

Réactions de Maillard

- ✓ Les réactions de brunissement non enzymatique jouent un rôle important dans la technologie alimentaire
- ✓ elles provoquent le développement des couleurs caractéristiques de certains produits alimentaires mais également celui de colorations parasites indésirables, la dégradation de la qualité des aliments et la formation possible de substances douées de propriétés antinutritionnelles voire toxiques.
- ✓ Ce phénomène implique des réactions non enzymatiques et non oxydatives.
- ✓ Le principal processus, connu sous le nom de réaction de Maillard, met en jeu des composés carbonylés et des amines.

6.1. Interactions protéines - glucides réducteurs. La réaction de Maillard

- ✓ Les réactions entre protéines et glucides réducteurs sont à l'origine des dommages les plus fréquemment subis par nos protéines alimentaires.
- ✓ De telles réactions se produisent au cours de l'entreposage ou des traitements technologiques d'aliments qui renferment des glucides réducteurs (ou des composés carbonylés comme l'acide ascorbique ou certains des dérivés d'oxydation des lipides).
- ✓ La chaleur accélérant la vitesse de ces réactions, ces phénomènes apparaissent nettement lors de traitements thermiques comme les opérations de cuisson (pain biscuits, etc), de stérilisation de produits riches en protéines (viandes, poissons etc.) et plus particulièrement quand des produits d'origine végétale (glucides réducteurs apportés par les légumes) sont présents ou quand l'activité de l'eau est comprise entre 0,4 et 0,7.

- ✓ Cette réaction est importante quand la concentration dans l'aliment des protéines et des glucides réducteurs est élevée (lait par exemple). Contrôlées, ces réactions génèrent des couleurs et des composants d'arômes souvent jugés très favorablement par le consommateur.
- ✓ Cette réaction se produit dans les aliments entre des composés possédant des fonctions amine primaire et des composés carbonylés (glucides réducteurs, aldéhydes et cétones apparaissant au cours de l'oxydation des lipides, acide ascorbique, composés d'arôme par exemple).

6.2. Les grandes étapes

- A. Une première étape.
- B. Une seconde étape (AGE ou PTG).
- C. Etape finale.

A. L'étape initiale

La glycation: la formation non enzymatique d'une liaison covalente entre le groupement carbonyle d'un aldose ou d'un cétose et le groupement amine libre d'un acide aminé (figures 1 et 2).

- ❖ Il en résulte un produit d'addition hautement instable en solution aqueuse qui, en perdant une molécule d'eau, conduit à une base de Schiff.
- ❖ Ces réactions sont réversibles et en milieu fortement acide, le sucre et l'acide aminé peuvent se régénérer totalement.
- ❖ Une isomérisation irréversible de la base de Schiff donne des produits plus stables, les **produits d'Amadori** à partir d'aldoses (cétosamines) et les **produits de Heyns-Carson** à partir de cétones (aldosamines).

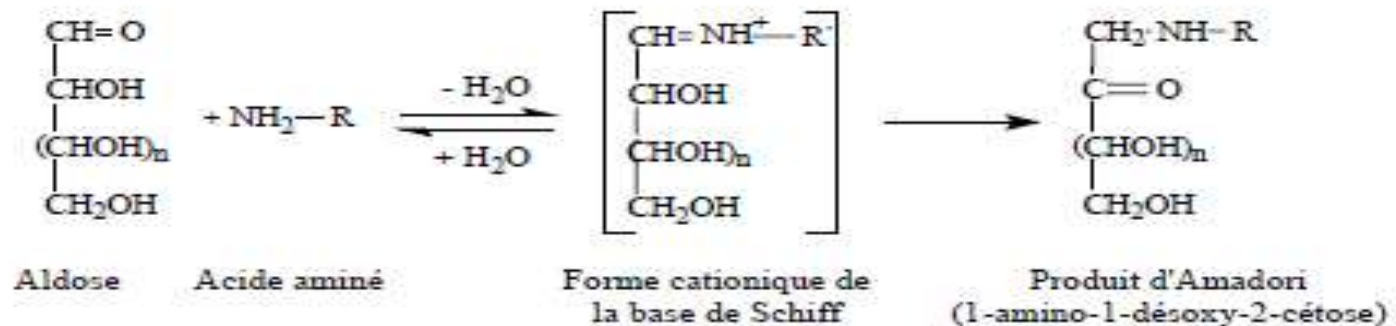


Figure 1: Première étape de la réaction de MAILLARD entre un acide aminé et un aldose.

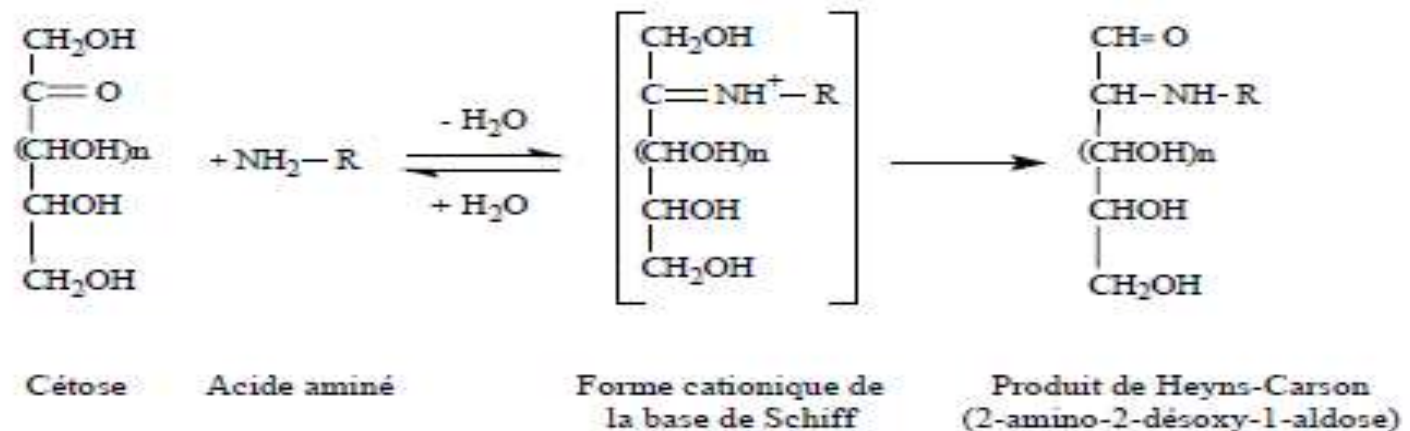


Figure 2: Première étape de la réaction de MAILLARD entre un acide aminé et un cétose.

B. L'étape intermédiaire

- Plus complexe (de différentes réactions).
- Trois voies se distinguent : deux selon le pH, et une troisième de scission des aldosamines ou cétosamines.
- La première est appelée **déshydratation modérée**. Elle est favorisée aux pH neutres et légèrement alcalins, et consiste en une énoisation irréversible entre les carbones 2 et 3 et une perte du résidu aminé (figure 3). Le composé intermédiaire, 1-méthyl-2,3-dicarbonyl, est une réductone (dicétone) responsable du caractère autocatalytique de la réaction de MAILLARD via la dégradation de STRECKER. Cette réductone se décompose de manière complexe en une grande variété de composés à fonction mono et dicarbonyl : furanones, cyclopentanones, isomaltols.

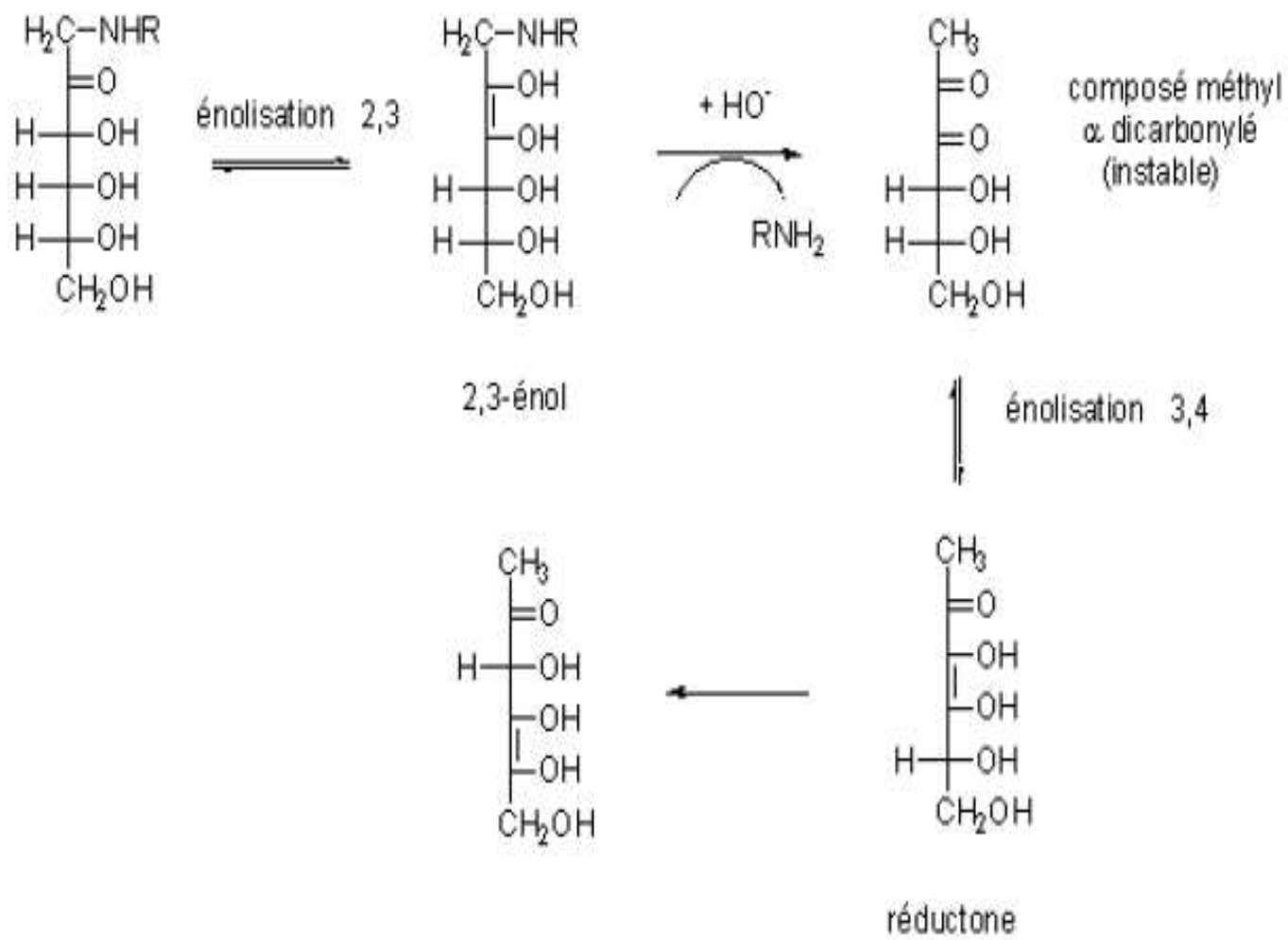


Figure 3: *Seconde étape de la réaction de MAILLARD, déshydratation modérée .*

La deuxième est appelée **déshydratation forte, favorisée par les **pH acides**.**

- ✓ La principale voie de dégradation des cétosamines (figure 4).
- ✓ Elle débute par la formation d'un ène-diol entre les carbones 1 et 2 de la glycosylamine N-substituée. Puis un réarrangement conduit à une double liaison 2, 3 et à la désamination du carbone 1. Ce produit intermédiaire est aussi une réductone participant à la dégradation de STRECKER.
- ✓ La perte d'une molécule d'eau donne un composé dicarbonylé insaturé qui, par cyclisation, amène aux furfuraldéhydes, dont fait partie l'hydroxyméthyl furfural (HMF).

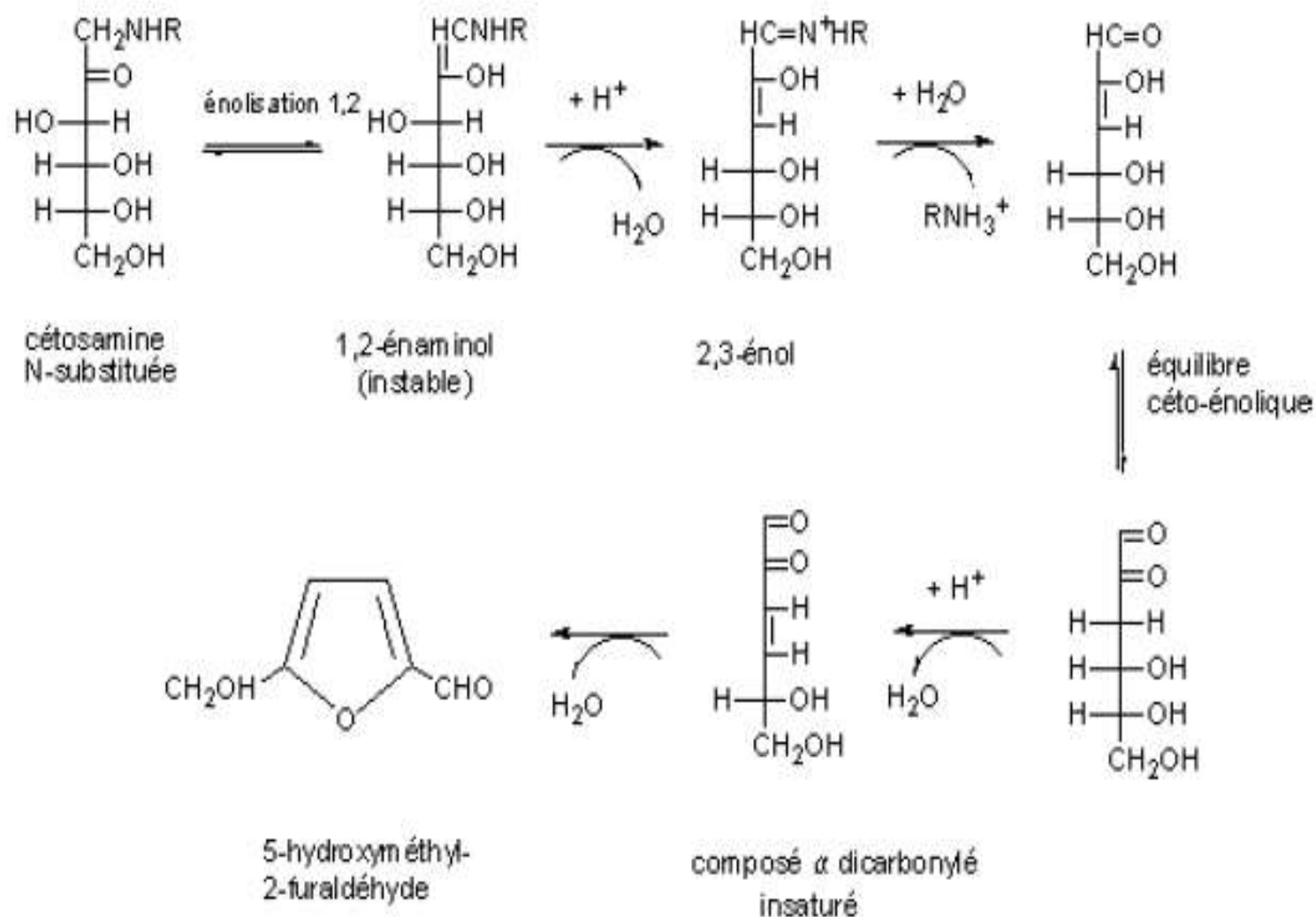


Figure 4: *Seconde étape avancée de la réaction de MAILLARD, déshydratation forte.*

Ces deux premières voies sont suivies par la **dégradation de STRECKER**.

- ✓ Cette réaction est **autocatalytique** dans le sens où les réductones réagissent avec les acides aminés selon le même schéma que la réaction initiale de MAILLARD (figure 5).
- ✓ Ainsi, elle provoque un dégagement de CO_2 , pouvant former des mousses dans les produits à longue durée de conservation ; elle libère un aldéhyde pouvant de même réagir et par désamination elle régénère la réductone, augmentant considérablement le brunissement.
- ✓ Cette réaction détruit donc les acides aminés sans blocage, induisant de fortes pertes après initiation. Néanmoins, les aldéhydes formés sont des composés aromatiques importants.

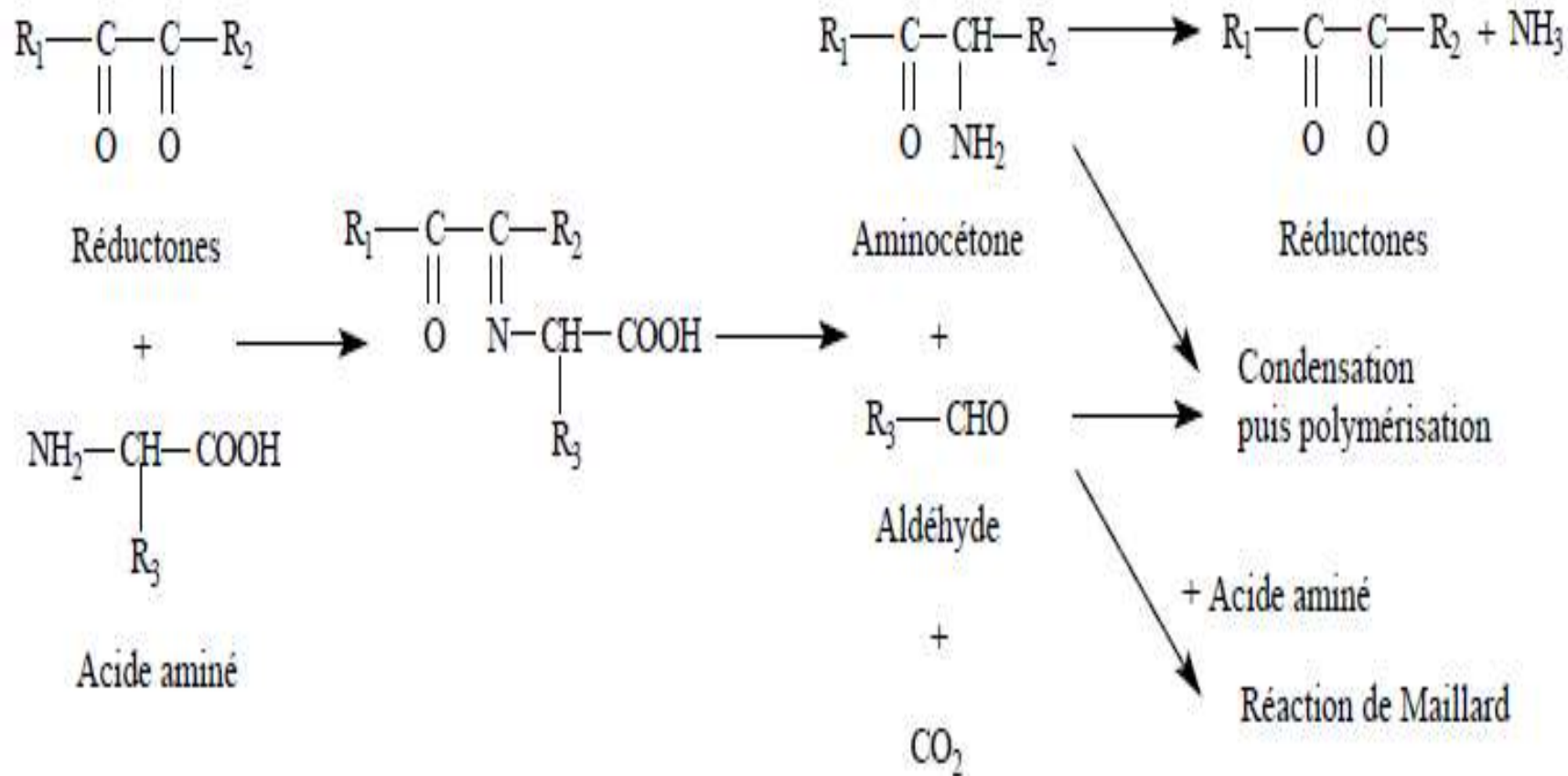


Figure 5: Seconde étape de la réaction de MAILLARD, dégradation de STRECKER ou décarboxylation oxydative et désamination des acides aminés.

- ✓ La condensation de deux aminocétones, produits secondaires de la réaction de STRECKER, donne des pyrazines, substances aromatiques très actives. Elles sont présentes dans les produits alimentaires auxquels elles donnent des arômes particuliers plus ou moins désirables.
- ✓ Les réductones donnent également, par réaction avec des acides aminés puis par de multiples réactions intramoléculaires, des composés très colorés.

C. L'étape finale

La troisième voie est **la scission**. Une coupure des cétoamines et des aldosaamines obtenues peut conduire à la formation de petites molécules carbonées ou acides, qui, par condensation aldolique, donneront les polymères et produits odorants caractéristiques de la réaction de MAILLARD.

Les composés obtenus lors des réactions précédentes donnent :

- par scission : des produits **volatils** et **odorants**.
- par condensations aldoliques : des **mélanoïdines**.

6.3. Les facteurs influents

- Plusieurs facteurs influent sur la vitesse et les voies de réaction: **la température, le pH, l'activité de l'eau, la présence de certains sels** et **vitamines**.

La température  le facteur le plus influent.

- ✓ la vitesse de réaction est en moyenne doublée lorsque la température augmente de 10 °C (Z = 33 °C).
- ✓ la réaction a lieu même à 4 °C.
- ✓ les acides aminés substrats sont aussi sensibles à la chaleur ; ainsi, à 50 °C il y a peu de perte en lysine mais un brunissement, alors qu'à 100 °C la perte est grande mais le brunissement est ralenti.

❖ Ces réactions sont favorisées par un **pH alcalin**.

▪ AMES et al., (1993) ont montré que l'inhibition de la réaction de MAILLARD est

proportionnelle à la **teneur en eau** car elle est un produit de réaction;

inversement, à très faible teneur en eau, la réaction est freinée par l'absence

d'eau solvante.

- L'initiation de la réaction de MAILLARD dépend de plusieurs paramètres, **la nature des sucres, la nature de la source aminée** et les **conditions physico-chimiques**.

les pentoses provoquent un brunissement plus important que les hexoses.

- **ASSOUMANI et al., (1993) ont montré que l'intensité du brunissement est plus élevée de 34,15 % pour la perte en lysine avec les pentoses, contre 21,15 % avec les hexoses.**
- **Par ailleurs, DILLS (1993) rapporte que la vitesse de réaction de la première étape semble plus élevée avec les cétooses qu'avec les aldoses.**

-

ASHOOR et ZENT (1984) ont étudié la réaction de MAILLARD en fonction des acides aminés communs.

- Les plus réactifs sont la lysine, la glycine et la méthionine,
- les moins réactifs étant la cystéine, l'acide glutamique et l'asparagine.

Il convient de rappeler que les principales sources aminées de la réaction de MAILLARD sont des **protéines**, leurs fonctions amines en α formant des liaisons peptidiques. Les seuls substrats sont alors les **acides aminés** en position N-terminale ou ayant une fonction amine sur leur chaîne latérale : la lysine, l'arginine et l'histidine.

6.4. Aspects nutritionnels et toxicologiques

- ✓ Les réactions de condensation entraînent une dégradation des aminoacides.
- ✓ Les conséquences nutritionnelles sont importantes quand les réactions impliquent des acides aminés essentiels, la lysine en particulier.
- ✓ Les associations glucides-aminoacides contribuent également, au niveau moléculaire, à une diminution de la digestibilité des protéines.
- ✓ Le brunissement non enzymatique constitue aussi une cause importante de la destruction de l'acide ascorbique dans les aliments.
- ✓ Les réactions de Maillard conduisent à la formation de composés toxiques et antinutritionnels.
- ✓ Des dérivés cytotoxiques ou cancérogènes ont notamment été identifiés.
- ✓ La nitrosation des produits des réactions de Maillard est également une source de composés cancérogènes.
- ✓ le brunissement non enzymatique ne se limite pas aux produits alimentaires.
- ✓ ces réactions contribuent au développement de la cataracte (par glycosylation des protéines du cristallin) et au vieillissement du collagène et de l'élastine

- Les PRM présentant un risque sont nombreux et les plus connus sont les amines hétérocycliques, isolées de viande ou poisson grillé, qui, dans des conditions expérimentales, montrent des propriétés mutagènes et cancérigènes.
- A cela il faut ajouter la découverte récente d'acrylamide dont l'origine serait due aux réactions de MAILLARD. Des travaux très actuels examinent les risques de développement de cancers chez l'homme.
- In-vivo, la réaction de MAILLARD apparaît comme intervenant dans le processus de lente dégradation de molécules telles que le collagène qui entre notamment dans la constitution des tissus des artères, des tendons, de la peau et du cristallin.
- Lors du vieillissement de l'organisme, des cellules telles que neurones, hépatocytes, myocytes, fibroblastes, lymphocytes, accumuleraient des PTG.

Devenir de quelques dérivés de la réaction de Maillard dans le tube digestif.

- Les produits excrétés dans les urines ont préalablement traversé la barrière intestinale.
- Le fructosyl-lysine libre traverse assez facilement la barrière intestinale, ce n'est plus le cas lorsqu'il est lié à une protéine. Dans ce cas il semble être dégradé par la flore du tube digestif (on retrouve, au total, moins de 20 p. cent de la dose initiale).
- Les mélanoïdines passent mal la barrière intestinale et sont peu dégradées dans le côlon...
- Certains auteurs ont récemment montré que des substances à faible effet mutagène se forment au cours de la réaction de Maillard.