

Chapitre 1. Glucides

A lire : « Le sucre, les sucres et les édulcorants », chapitres 9, 10, 11, 13 notamment.
« Biochimie agro-industrielle », chapitres 10, 11, 12 notamment

I. Définitions, Classification

A. Définitions et propriétés principales

1. Définition

glucides simples = monosides : polyalcools aldéhyde en C1 / cétone en C2, série D, cycles

+ dérivés

+ polymères : de petite taille (oligosides) ou au contraire de très grande taille.

2. Biologie

Photosynthèse / Glycolyse – cycle de Krebs ou voie des Pentoses

Produits par les Végétaux, dégradés par V et Animaux

3. Propriétés générales

Solubilité importante des monosides : jusqu'à 3 M (3 x 180 = 540 g par litre)

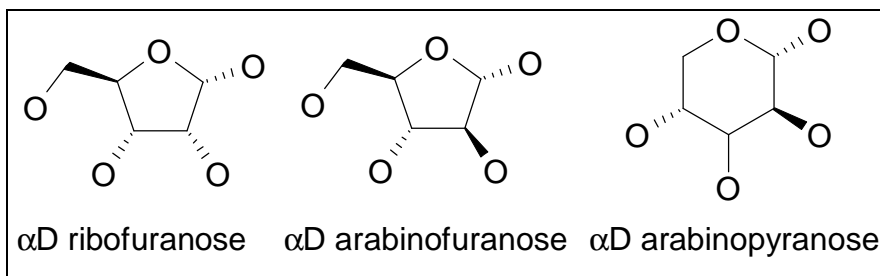
Masse : 180 (glucose), 342 (Saccharose) faible par rapport aux polymères

Pouvoir rotatoire (donne son nom au sucre inversi)

Réactivité : estérification, liaison osidique, brunissement non enzymatique (voir chapitre Protéines)

B. Monosides

1. Pentoses



Ribose : acides nucléiques

Ribulose, xylulose : intermédiaires métaboliques

Xylose : libre dans

l'abricot

Arabinose : pas très important en tant que métabolite, mais à la base de deux types de polymères : gommés arabiques et pectine.

2. Hexoses

D-glucose, D-mannose, D/L-galactose, D-fructose: les autres sont rares ou inconnus, souvent sous forme de dérivés

a. Glucose

le plus répandu : référence pour dosage (sauf pour le lait)

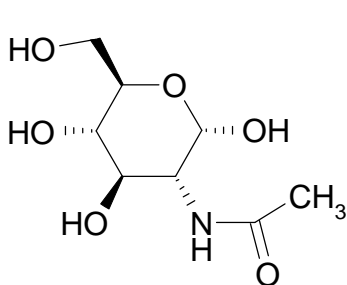
poudre \Rightarrow β glucopyranose; solution \Rightarrow $\alpha = 35\%$ / $\beta = 65\%$ / linéaire 0,1%

départ de la glycolyse: les autres oses doivent être isomérisés en G6P

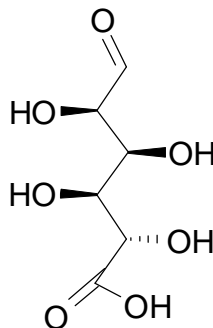
Nombreux dérivés: monoses et polyols; glycosamine: chitine par exemple, acides glucuroniques: forme de détoxication

L'hydroxyle du C2 est remplacé par une amine: galactosamine, glucosamine, ou encore par NH-CO-CH₃: N-acétyl-glucosamine

Oxydation de la fonction alcool I en fonction carboxylique (et conservent fonction aldéhyde): acide glucuronique (forme de détoxication).



N-acétyl-D-glucosamine



Acide D glucuronique

b. D-mannose et L-rhamnose

Mannose libre très rare, mais nombreux oligosaccharides: mannanes et galactomannanes, glycoprotéines

rhamnose (6 désoxymannose): parfois libre, souvent dans hétérosides: oubaine, dans glycanes (pectines)

c. Galactose

forme L naturelles: gélose des algues, mucilages des graines

fucose = 6 désoxygalactose

D-galactose: 2ème monose après D glucose, mais surtout présent dans diholosides (lactose) ou polymères, lipides complexes (cérébrosides)

galactosamine: mucopolysaccharides

acide galacturonique: pectines

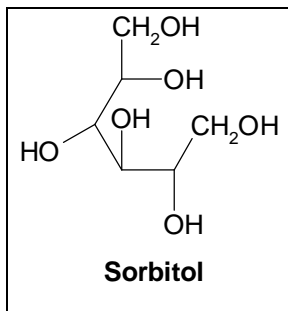
d. D fructose ("lévulose")

végétaux (fruits); miel (autant que de glucose) ⇒ proviendrait du saccharose

animaux: peu, sauf dans le liquide séminal

combiné: oligosides (surtout végétaux); polysides

pouvoir sucrant élevé; très soluble, cristallise mal et empêche la cristallisation des autres sucres ⇒ consistance du miel (cas du sucre inverti)



3. Polyols

a. Alditols

non oses car pas de carboxyle, mais dérivés des oses ⇒ végétaux, fruits

nom du glucide + "itol", mais noms triviaux très usités (⇒ plantes)

sucrants; traitement du diabète, de l'obésité, ...

métabolisés: glycolyse, Krebs, pentoses...

Sorbitol

le plus répandu avec le mannitol, son isomère

nombreux aliments, notamment les fruits

même valeur énergétique que le glucose, mais non fermentescible

Avantages technologiques: remplacement du sucre inverti

fixation de l'eau élevée (limite évaporation)

résistance à la température

retarde la cristallisation

peu sucrant

viscosité faible = travail facile

complexant des métaux lourds ⇒ conservateur des produits gras

Mannitol

végétaux, notamment champignons

Xylitol

faible concentration dans de nombreux fruits; extrait des hémicelluloses

même valeur énergétique, même aspect, même pouvoir sucrant que le saccharose, mais non cariogène (ne détériore pas les dents)

20 à 80% transformé lentement en glucose: effet retard

b. Cyclitols

Ne correspondent pas à un monose, mais associés aux alditols

9 isomères $C_6H_{12}O_6$ \Rightarrow inositol: muscle, urine et sperme

combiné à P \Rightarrow inositolphosphates, acide phytique (sels insolubles de Ca, comme pour l'acide oxalique)

Phytine (graines) sels de Ca et Mg

C. Diholosides et oligosides

1. Liaison osidique

elle associe le groupement réducteur d'un ose et un groupe OH, NH, SH \Rightarrow formation d'un acétal non réducteur; possibilité d'associer deux oses

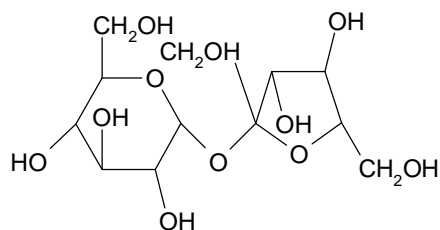
elle bloque la liaison en position α ou β

2. Saccharose

a. Propriétés générales

Saccharose :

α Dglucopyrannosyl (1-2)Dfructofurannose



LE SUCRE = α D glycopyrannosyl (1 \rightarrow 2) β D fructofurannose

hydrolyse acide facile

hydrolyse enzymatique par α glucosidases; β fructofuranosidase = saccharase = invertase \Rightarrow mélange glucose + fructose = sucre inverti

très répandu, notamment dans les végétaux

chlorophylliens

le seul aliment pur cristallisé consommé; assimilation rapide

entre dans la composition des caramels

la solubilité du glucose et du saccharose s'additionnent: jusqu'à 75% en solution \Rightarrow sirops à l'abri de la cristallisation et de la fermentation

b. Dérivés

sucralose: saccharose chloriné, pouvoir sucrant x 800, stable à la température, faible en calories

sucres invertis: miel, abaisse aw \Rightarrow conservation des produits alimentaires; effet sur texture et protection microbologique

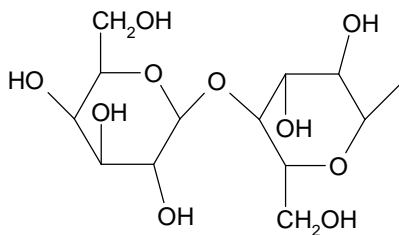
sucroglycérides industriels: transestérification d'un lipide naturel (suif, palme) \Rightarrow mélange de mono et diesters: émulsifiants, abaissement de la tension superficielle et interfaciale

saccharose polyester: 6 à 8 esters d'acide gras, remplacement des corps gras dans le traitement de l'obésité

3. Lactose

Lactose :

β Dgalactopyrannosyl (1-4)Dglucopyrannose



lait uniquement: β D galactopyrannosyl (1 \rightarrow 4) D glucopyrannose (α / β) \Rightarrow réducteur

peu soluble: séparation facile par cristallisation: polymorphisme des cristaux selon les conditions, et en plus formes α et β cristallisent différemment
peu sucrant

hydrolyse chimique difficile

β galactosidase: chez l'enfant / disparaît \pm chez l'adulte; chez certaines Levures (industrie: Kluyveromyces)

intolérance chez l'enfant par absence de hexose 1 puridyltransférase (Gal \Rightarrow Glu) par accumulation de galactose (galactosémie)

4. Autres oligosides

a. Diholosides de glucose

Tréhalose: très répandu dans la nature; possède une hydrolase très spécifique

Maltose, cellobiose: amidon / cellulose: l'hydrolyse des polymères donne rarement des monoses

b. Oligoholosides végétaux dérivés du saccharose

a galactosides

Saccharose: Glucose - fructose

Raffinose: Gal - Glu - Fru

Stacchiose: Gal - Gal - Glu - Fru

Verbascose: Gal - Gal - Gal - Glu - Fru

Ajugose: Gal - Gal - Gal - Gal - Glu - Fru

Jusqu'à 8 galactoses

Raffinose; associé au saccharose dans la mélasse sucre de betterave

Levures: sans β galactase, ne fermentent que fructose: reste mellibiose

Triholosides

divers

c. Oligoholosides animaux

divers; nombreux dans le lait des monogastriques \Rightarrow plus de 30 (composés de 5 à 15 oses) chez la Femme

d. O-hétérosides

Hétérosides cyanogéniques (2 glucoses + HCN)

Hétérosides de phénols: flavonoïdes (i.e. benzène) d'orange et de citron, vicine (Vicia \Rightarrow favisme = anémie)

Hétérosides de stérols: solanine (insecticide), digitonine (cardiotonique)

Hétérosides antibiotiques: streptomycine

D. Polymères

Grande taille: centaines à milliers de résidus; pas de polymères taille moyenne

Nombreux résidus, nombreuses liaisons, mais généralement quelques monoses + 1 ou 2 liaisons par polymère: beaucoup moins variés que les peptides

amidon: substance la plus consommée en Occident

glycogène: réserve animale

matière première de nombreuses transformations

agents technologiques: épaississants, gélifiants,...

parois végétales / chitine des arthropodes

glycosaminoglycannes (anciennement mucopolysaccharides): conjonctif et fluides des animaux

II. Amidons natifs et modifiés

A. Amidons natifs

1. Composition

a. Amylose

chaîne α (1 \rightarrow 4) glucose; hélicoïdale \Rightarrow stabilité

amidons "riches" en amylose (blé, pomme de terre): 20 - 30 % amylose max

b. Amylopectine

beaucoup plus abondante: jusqu'à 95 - 97%

α (1 \rightarrow 4) ramifiés en α (1 \rightarrow 6) tous les 25 résidus environ

c. Glycogène

même structure de base que l'amylopectine, mais plus ramifié: tous les 10 -15 résidus

forme des particules β sphériques

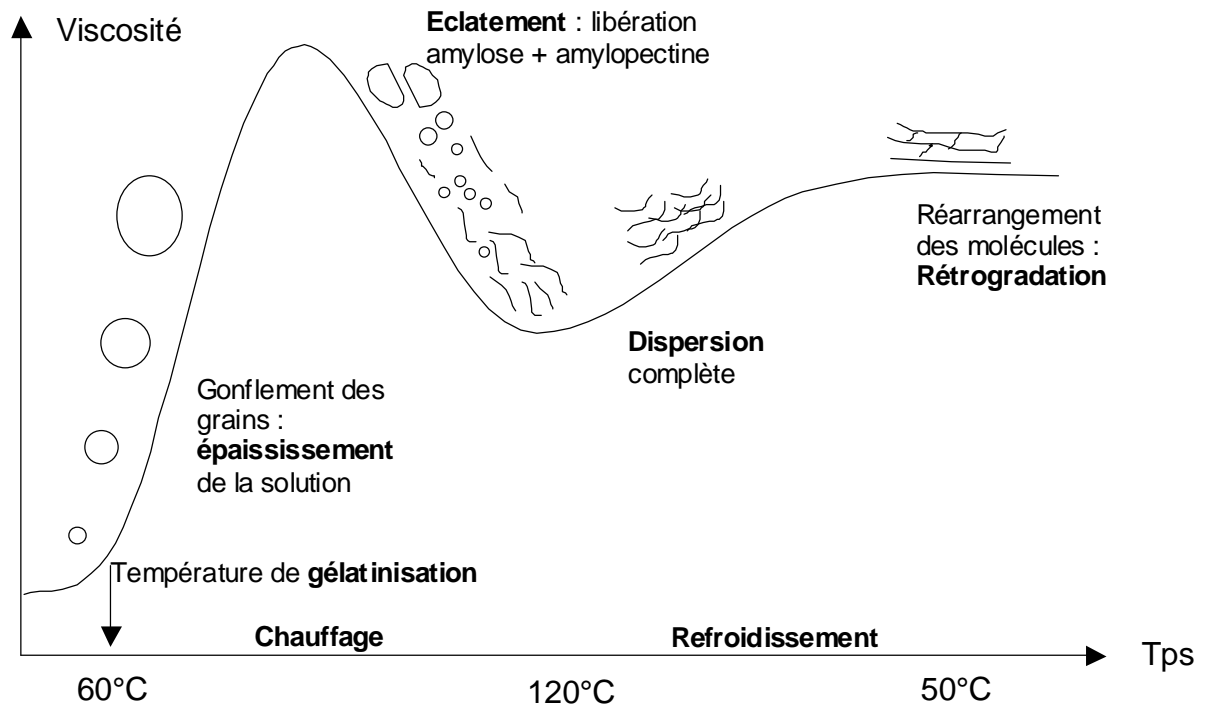
2. Origine et variations**a. Origines**

Céréales	Tubercules	Légumes
Maïs	Pomme de Terre (Fécule)	Pois
Maïs cireux	Manioc (Tapioca)	
Blé		
Riz		
Riz cireux		

b. Composition de différents amidons

Amidon	% amylose	% amylopectine
Maïs standard	24	76
Maïs cireux (« Waxy »)	0,8	99,2
A haute teneur en amylose	70	30
Pomme de terre	20	80
Riz	18,5	81,5
Tapioca	16,7	83,3
Blé	25	75

3. Propriétés physiques des amidons



liaisons H \Rightarrow résistance physique et absence de solubilité \Rightarrow masses compactes cristallisées / rupture des liaisons \Rightarrow solubilisation

insoluble dans l'eau froide / empois dans l'eau chaude: à partir d'une certaine température de **gélatinisation**, dispersion irréversible (60 - 85°C) / en dessous: réversible

Rétrogradation: création de liens intercaténaux \Rightarrow **synérèse** = séparation du liquide d'un gel \Rightarrow exsudation du liquide, diminution de la viscosité: exemples: gâteau non levé, crème "tournée", pain rassis sans séchage, ...

Rétrogradation d'autant plus rapide que la proportion d'amylose linéaire est élevée

4. Propriétés fonctionnelles

Propriété	Maïs	Maïs cireux	Fécule	Blé	Tapioca
T° gélatinisation	75	72	65	85	72
Viscosité Brabender	1 100	2 000	3 200	400 non cuit	1 900
Rétrogradation	Considérable	Faible	Considérable	Considérable	Moyenne
Clarté du gel	Opaque	Claire, transparente	Claire	Opaque	Claire
Texture	Courte	Très longue	Longue	Courte	Longue
Goût	Céréales	Neutre	Neutre	Céréales	Neutre

5. Applications

Fonctionnali- Procédé	Exemple	Type
-----------------------	---------	------

té			d'amidon utilisé
Apport de viscosité	Préparations à basse température (<85°C)	Charcuterie de Viande et de poisson ; Potages instantanés	Fécule de pomme de terre
«	Préparations à température moyenne (> 85°C)	Sauces, pâtes, crèmes	Amidon de maïs
Propriétés gélifiantes	Préparations froides gélifiées	Crème pâtissière, sauce à texture courte	Amidon de maïs ou de blé
Stabilité au froid			Amidon de maïs cireux

Avec les amidons de maïs natifs : pas de longue conservation, pas de traitement thermique fort : utilisation limitée.

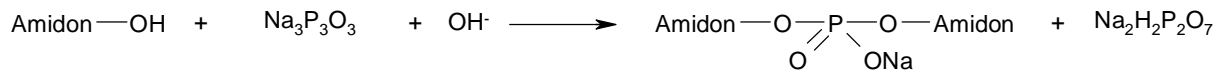
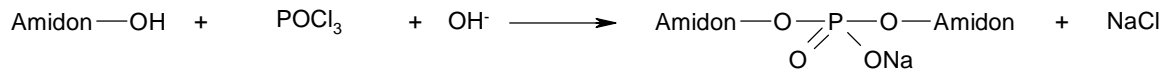
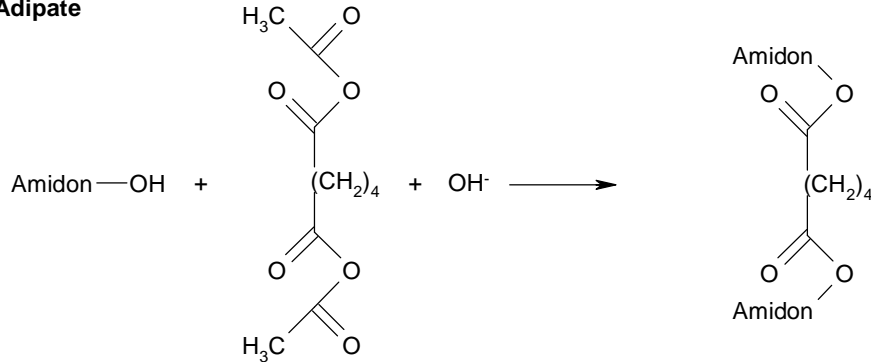
B. Amidons modifiés

1. Caractères généraux

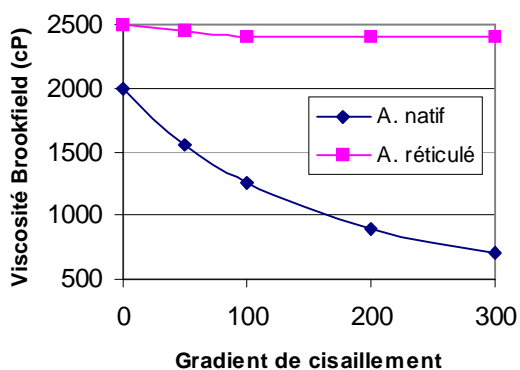
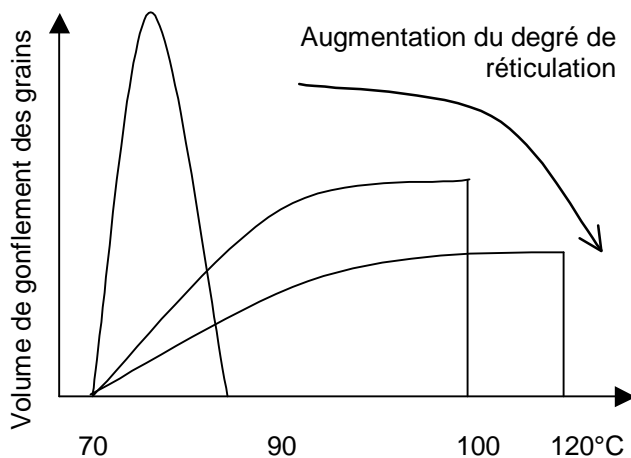
Propriété recherchée	Amidons modifiés chimiquement ou physiquement		
Solubilité à froid	Amidons pré-gélatinisés (ou précuits)		Amidons pré-gélatinisés et réticulés et stabilisés
Résistance aux acides, au cisaillement, au traitement thermique	Amidons réticulés	Amidons réticulés et stabilisés	
Stabilité (non-rétrogradation)	Amidons stabilisés		
Fluidité à chaud	Amidons fluidifiés		

2. Amidons réticulés

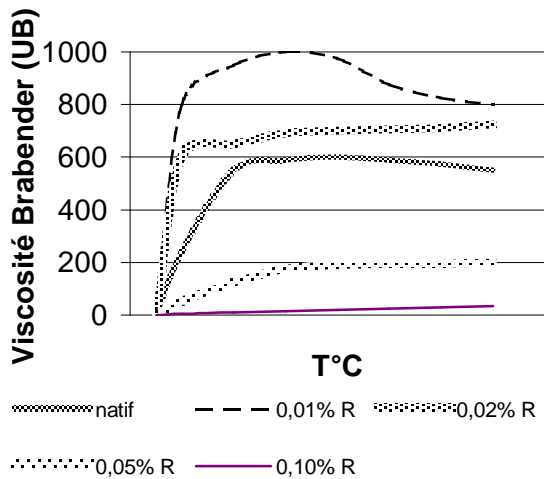
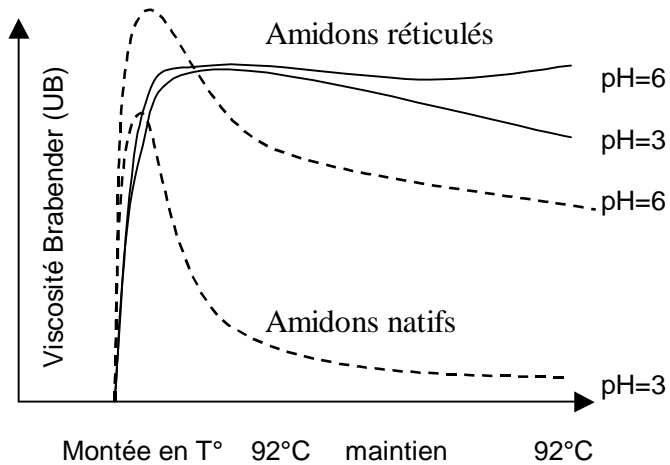
L'agent de réticulation peut être un phosphate ou un adipate : les molécules d'amidon établissent entre elles des liaisons.

Phosphates**Adipate**

La réticulation réduit l'augmentation du gonflement des grains d'amidon et entraîne une meilleure résistance au cisaillement : la viscosité diminue peu avec le cisaillement.



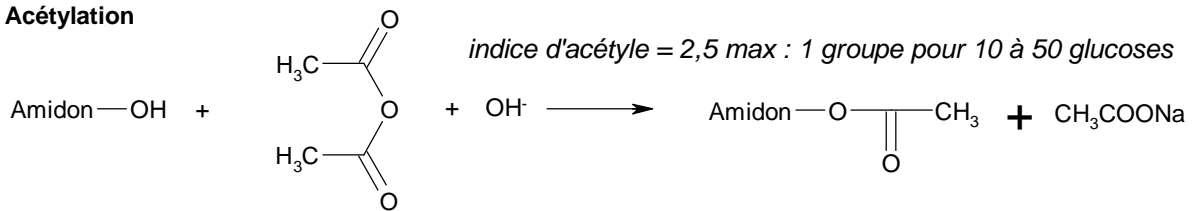
La réticulation réduit aussi l'effet du pH :



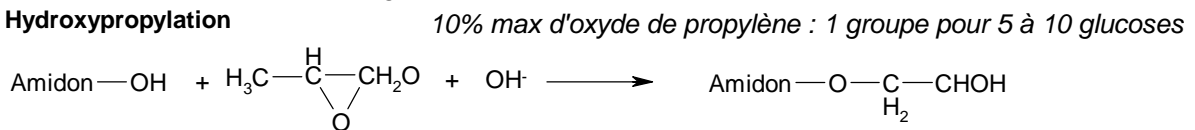
L'effet augmente avec le taux de réticulation.

3. Amidons stabilisés

Acétylation



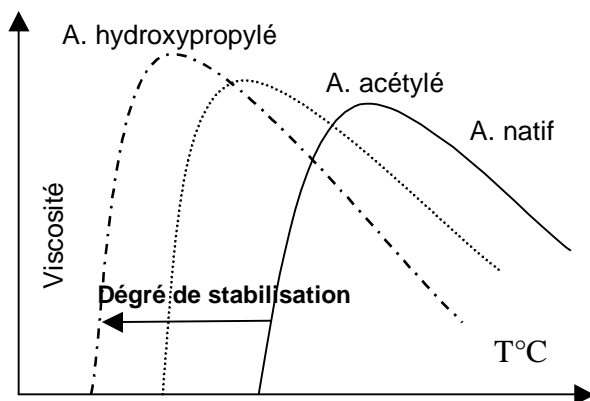
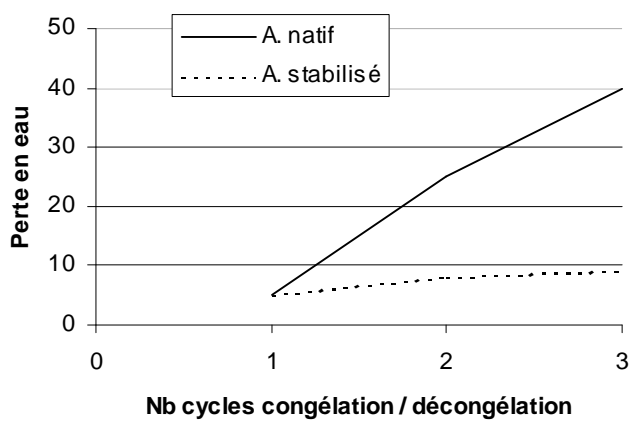
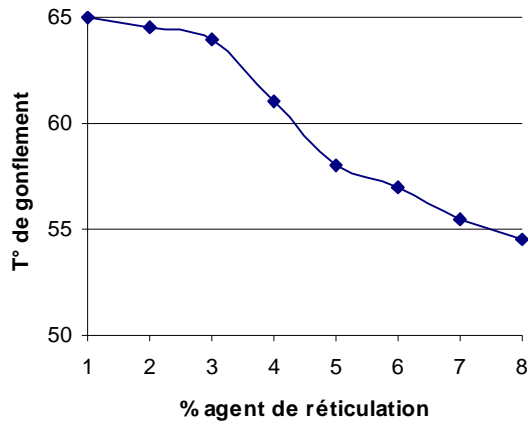
Hydroxypropylation



Réticulation : établissement de liaisons entre molécules d'amidon \Rightarrow gélification

stabilisation : blocage de fonctions OH par greffage de fonctions \Rightarrow moins de ponts hydrogènes entre les molécules \Rightarrow épaissement

- gonflement à une température plus basse
- moins de relargage d'eau lors de cycles congélation / décongélation



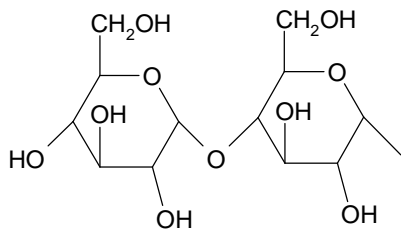
C. Hydrolyse de l'amidon

On caractérise les produits obtenus par leur « dextrose équivalent » ou DE : pourcentage de sucres réducteurs présents dans le sirop par rapport à la quantité globale de glucides. Cette valeur peut représenter des réalités très variées dans la composition des mélanges.

1. Hydrolyse enzymatique

Maltose :

α Dglucopyrannosyl (1-4)Dglucopyrannose



1) α amylase (EC 3.2.1.1) liaisons α (1 \rightarrow 4) \Rightarrow oligosides + maltose; dite enzyme liquéfiante \Rightarrow production de maltodextrines :

2) β amylase (EC 3.2.1.2) \Rightarrow β maltose (d'où le nom de β amylase); bloquée par les liaisons (1 \rightarrow 6) : n'agit pas sur les amidons natifs

3) Enzyme déramifiante: liaisons (1 \rightarrow 6)

4) Amyloglucosidase (EC 3.2.1.3): liaisons (1 \rightarrow 4) et (1 \rightarrow 6) \Rightarrow glucose; nombreuses applications industrielles, notamment hydrolysats sous forme de sirops

5) Cyclodextrine glycosyl transférase (EC 2.4.1.19): formation de cyclodextrines (6 - 8 glucoses) formant une cavité hydrophobe / extérieur hydrophile \Rightarrow suppression de goûts amers, stabilisation d'arômes, applications pharmaceutiques, ...

2. Hydrolyse chimique

à l'acide dilué

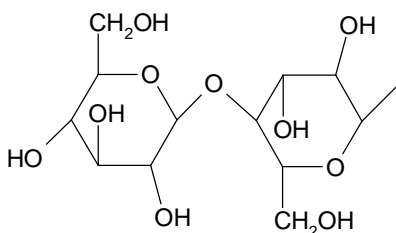
progressive: amidon \Rightarrow dextrines \Rightarrow oligosides \Rightarrow maltose \Rightarrow glucose

rapide, mais problème de sels lors de la neutralisation

III. Fibres alimentaires

Cellobiose :

β Dglucopyrannosyl (1-4)Dglucopyrannose



Derrière cette appellation générale, on trouve majoritairement des produits des parois végétales et algales.

A. Cellulose et dérivés

1. Cellulose

cellobiose, organisée en polymères de grande

taille

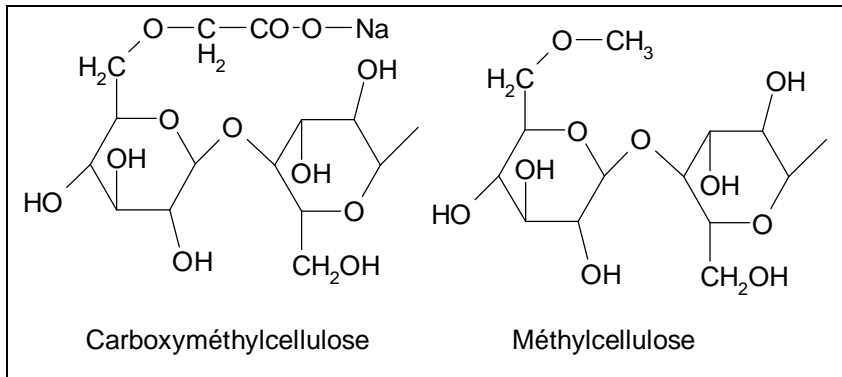
paroi des végétaux / non dégradée par les animaux: microorganismes de la flore intestinale

pure à 98% dans la fibre de *Gossypium* (coton);

structure micro-cristalline dans le bois

inerte chimiquement; insoluble

rigide mais non linéaire; fibres de 3 000 glucoses \Rightarrow MM = 500 000



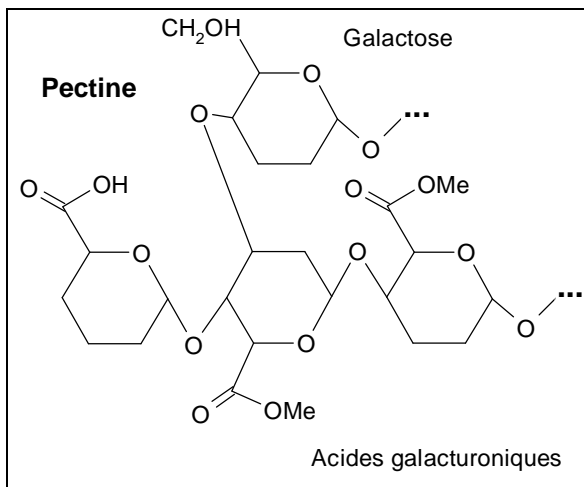
2. Dérivés :

Carboxyméthylcellulose: très soluble \Rightarrow agent de dispersion des jus de fruits; améliore la structure des glaces; permet

la conservation des farines

Méthylcellulose: soluble à froid / gélifie à 50 - 90°C (selon degré de substitution) \Rightarrow ajustement consistance des pâtes boulangères, améliore (retarde) rassissement; gélification à chaud des beignets, produits panés, ...

B. Pectines (E 440)



1. Structure

Polygalaturonides \pm estérifiés (méthylés), linéaires en α (1 \rightarrow 4)

On distingue les pectines hautement méthylées (HM : taux d'estérification > 50%) des faiblement méthylées (LM = low)

- Degré de méthylation = % du rapport $\text{CO - O - CH}_3 / \text{CO - OH}$
- 70% \Rightarrow gels en milieux très sucrés et

peu acides: confitures !

- < 50% \Rightarrow gels en milieux peu sucrés et peu acides, en présence de Ca
- déméthylation \Rightarrow gels moins cassants, moins de synérèse
- acides pectiques: complètement déméthylés \Rightarrow insolubles, sauf dans sels alcalins
- enzymes: pectine estérase, dépolymérase \Rightarrow clarification des jus de fruits

2. Origine et obtention

Origine : marc de pomme (Europe), écorces d'agrumes (Etats Unis), ...

Procédé d'obtention :

- Extraction par cuisson en milieu acide
- Pressage, filtration

- Coagulation dans l'alcool
- Séchage, broyage

C. Gommés

1. Guar (E 412)

Origine : Graines de *Cyanomopsis tatragnolobus* (Inde, Pakistan, USA)

Obtention : décortilage des graines, séparation, broyage

Structure chimique : chaîne de β -D-mannose avec branchement d'unités α -D-galactose (1 Gal / 2 Man)

2. Carroube (E 410)

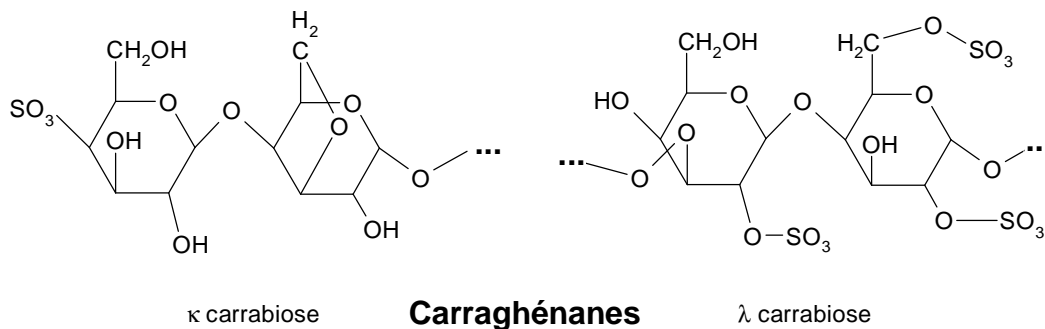
Origine : Graines de *Cerantonia siliqua* (Bassin méditerranéen)

Obtention : décortilage des graines, séparation, broyage

Structure chimique : chaîne de β -D-mannose avec branchement d'unités α -D-galactose (1 Gal / 4 Man)

D. Alginates et carraghénanes

1. Carraghénanes (E 407)



Origine : algues rouges (Rhodophyceae – Sud est asiatique ; Amérique du Sud ; Atlantique nord)

Obtention :

- Extraction par cuisson dans l'eau
- Filtration
- Coagulation dans l'alcool
- Séchage, broyage

Structure chimique : Chaîne de D-galactose sulfaté :

- Kappa : 1 sulfate pour 2 galactoses

- Iota : 2 sulfates pour 2 galactoses
- Lambda : 3 sulfates pour 2 galactoses

2. Alginates

Origine : algues brunes (Phaeophyceae – Atlantique nord – USA – Norvège)

Obtention :

- Extraction en milieu alcalin
- Purification (flottation, filtration)
- Coagulation à l'acide minéral
- Neutralisation à la base organique
- Séchage, broyage

Structure chimique : chaîne d'acides β -D-mannuroniques et d'acides α -D-guluroniques

E. Utilisations alimentaires

Les propriétés les plus souvent recherchées sont la viscosité et le pouvoir gélifiant, qui reposent sur le comportement des molécules en solution aqueuse, notamment conformation et volume hydrodynamique.

1. Principaux types de conformation des hydrocolloïdes :

<i>Conformation</i>	<i>Hydrocolloïdes</i>	<i>Conditions</i>
Pelote : répartition statistique dans l'espace ; volume en fonction de la nature des liaisons osidiques, de la masse, et des interactions avec le solvant	Galactomannanes (Guar et caroube)	
	Pectines HM	
	Xanthane	Température élevée
	λ carraghénanes	
Rigide étendue : flexibilité de la chaîne limitée	ι et κ carraghénanes	Température élevée
	Agar	Température élevée
	Alginates	Présence de calcium
	Pectines LM	Présence de calcium
	Pectines HM	pH < 3, présence de saccharose
	Xanthane	Basse température

Hélice : les liaisons intermo- léculaires stables l'emportent	τ et κ carraghénanes Agar	Basse température Basse température
---	--	--

2. Solubilité

Nombreux hydroxyles = caractère hydrophile marqué

On distingue :

- Molécules linéaires neutres

Liaisons (1->4) : présence de zones cristallines, peu accessibles à l'eau = faible solubilité (cellulose, amylose)

- Molécules ramifiées neutres

Présence de résidus latéraux, flexibilité de la liaison (1->6) : augmentation de la solubilité, notamment dans l'eau froide (plus de résidus dans le guar : solubilité supérieure à celle du caroube)

- Molécules chargées négativement (polyélectrolytes)

En fonction de la charge et de la présence de sels (calcium)

3. Rhéologie

Aucune association entre les polymères : **épaississant pur**, la viscosité dépend de la masse moléculaire

Deux types de comportement :

- Newtonien : macromolécules très ramifiées ou globulaires
- Pseudoplastique : macromolécules dépliées

Formation d'un réseau tridimensionnel : **gel**

- Les zones de jonction sont obtenues par assemblage de portions régulières sous forme de spirales ou de rubans plissés. L'énergie de la jonction détermine le caractère réversible ou non.
- Les zones irrégulières donnent des brins libres qui interrompent les zones de jonctions et permettent la formation du réseau.
- Cas des alginates : rôle du calcium dans les jonctions entre molécules.

4. Synergies

Associations de plusieurs hydrocolloïdes :

- Gomme de caroube : peu de galactoses, répartis irrégulièrement => association des parties sans galactose avec les xanthanes => gels thermoréversibles.
- Gomme de guar : répartition homogène, uniquement augmentation de la viscosité

IV. Méthodes d'étude

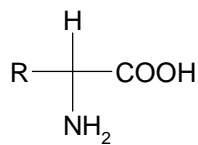
Voir polycopié

Chapitre 2. Peptides et protéines

I. Définition et classification

A. Acides aminés

1. Définition



L'acide porte une fonction amine primaire sur le carbone α (sauf proline et hydroxy-proline) – Classement en fonction de la nature de la chaîne latérale : poly

20 AA protéinogènes classiques, mais environ 150 connus : soit intermédiaires métaboliques, soit AA « rares » (mais parfois 2 – 3 % d'une protéine particulière), soit AA spécifiques aux bactéries, etc.

2. Propriétés chimiques générales

Ionisation : en fonction du pK des fonctions

solubilité dans l'eau ; notion de pHi

réactivité (enzymes ; liaisons inter et intra moléculaires)

B. Polymères

1. Liaison peptidique

Les quatre atomes de la liaison C=O – NH plus les deux C α sont dans le même plan : 40% des liaisons peptidiques sont sous la forme d'une double liaison, donc la structure est en partie rigide, la rotation ne pouvant se faire qu'au niveau des carbones α . Les plans se succèdent soit avec toujours le même angle : formation d'une hélice, soit avec des angles qui alternent : formation de feuillets, soit sans agencement particulier : structure en pelote.

2. Les diverses classifications

a. Classification selon la forme des molécules.

Protéines fibreuses ou scléroprotéines.

Pratiquement insolubles. Fibroïnes de la soie; collagènes (tissus conjonctifs... transformables par la chaleur en gélatines); kératines.

Protéines globulaires ou sphéroprotéines.

Forme générale sphérique ou ovoïde.

b. Classification selon la solubilité.

Albumines.

Solubles dans l'eau distillée. Précipitent par addition de sulfate d'ammonium entre 70 et 100% de la saturation. $pH_i < 7$ (caractère acide).

Globulines.

insolubles dans l'eau pure, mais solubles dans les solutions salines diluées (NaCl 5%), précipitent par addition de sulfate d'ammonium à 50% de la saturation. Souvent des glycoprotéines ou lipoprotéines.

Protamines et histones.

Solubles, taille petite (plutôt polypeptides que protéines); très basiques (lysine et arginine) $\Rightarrow pH_i$ élevé.

Globines.

solubles dans l'eau.

Prolamines et glutélines

Protéines végétales insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides et les bases dilués.

c. Classification selon la composition.

Holoprotéines.

Elles ne sont constituées que d'acides aminés.

Hétéroprotéines.

Elles comportent une ou plusieurs chaînes peptidiques associées (homoprotéine) liées par covalence à un groupement prosthétique de nature non glucidique. La nature de ce groupement est extrêmement variée :

- glucide glycoprotéines
- lipide lipoprotéines
- phosphate phosphoprotéines
- ion métallique chromoprotéines (hémoglobines, cytochromes)

d. Alimentaires:

issues des 3 autres groupes, mais économiquement favorisées \Rightarrow digestibles et savoureuses

II. Les structures et leurs conséquences

A. Structure primaire et polymorphisme

Séquence - liaison peptidique - nombreuses séquences sont connues (bio. mol.)

Génétique - Ex.: Hb, caséines (races de vaches \Rightarrow protéines du lactosérum différentes par rééquilibrage quand l'une est sous représentée)

B. Structure spatiale

1. Structure secondaire

- q Hélice $\alpha \Rightarrow 3,6$ à $3,7$ AA / t
- q Hélice $^3_{10} \Rightarrow 3$ AA / t • Hélice $\pi \Rightarrow 4,4$ AA / t • Hélice $\gamma \Rightarrow 5,2$ AA / t
- q Feuilletts β
- q Pelote statistique

2. Structure tertiaire – quaternaire

- q activité protéique \Rightarrow sites actifs, ex. tonneau $\alpha_8\beta_8$ de l' α -amylase, de la TP isomérase, de la Pyruvate kinase, ...
- q repliement spontané, ou gouverné par d'autres enzymes
- q orientation: extérieur hydrophile / intérieur hydrophobe, ou inversement, mais les protéines solubles sont les plus intéressantes en IAA

3. Forces mises en jeu dans la structure protéique

Ces forces peuvent agir soit dans un peptide donné pour le stabiliser (structure secondaire) soit entre deux peptides qui se trouvent alors associés (structure quaternaire) : liaisons intramoléculaires et intermoléculaires.

Règle générale : $Q_{10} = 2$, mais avec les protéines, on peut avoir $Q_{10} = 600$ parce que l'énergie impliquée dans les interactions est faible

a. Contraintes stériques

Le volume des chaînes latérales imposent des contraintes aux angles Ψ et Φ autour des carbones α .

b. Interactions de Van der Waals

Interactions faibles, de type dipôle – dipôle.

interaction en fonction de la distance : attractive d'abord, répulsive quand d diminue
liée aux angles de torsion

c. Interactions électrostatiques

Protéine = polyélectrolyte à cause des groupements ionisables : 30 à 50% des résidus

En fonction de l'environnement, la valeur du pKa peut varier de plus d'une unité

pHi : à ce point, la charge nette est nulle, mais en réalité le nombre de charges est maximal, donc les interactions électrostatiques aussi. La protéine tend à se resserrer sur elle-même et expulse l'eau : la solubilité est minimale.

Principaux groupements impliqués : carboxyles et amines libres des chaînes latérales, les ions associés aux protéines : calcium (caséines), métaux

d. Liaison hydrogène

Entres atomes électronégatifs et un H, par exemple entre C=O et H-N de deux liaisons peptidiques : rôle important dans la stabilisation des hélices et des feuillets

e. Interactions hydrophobes

Elles sont dues à la nature de la chaîne latérale (par exemple, un cycle).

En milieu aqueux : répulsion \rightarrow masquées / partie hydrophile à l'extérieur

Action forte sur la structure, démasquage \rightarrow insolubilisation de la protéine

f. Ponts disulfure

Entre deux cystéines : 5 à 7 ponts pour 100 AA \rightarrow protéine fortement stabilisée

III. Dénaturation

Elle se produit sans rupture de la liaison peptidique, sous l'action de facteurs variables portant sur les liaisons faibles, avec pour conséquence :

- q la perte d'activité biologique
- q une chute de solubilité par démasquage des zones hydrophobes

α une sensibilité accrue aux protéases

α des problèmes de cristallisation

⇒ nouvelle conformation, souvent déplissement ou déroulement ⇒ peut être irréversible (ex. blanc d'œuf cuit)

A. Agents physiques

1. Chaleur

Facteur le plus souvent impliqué

La sensibilité dépend de nombreux facteurs : nature et concentration de la protéine, a_w , pH, ...

Conséquence fréquente : démasquage de zones hydrophobes d'où une migration des protéines vers les interfaces ou une agrégation de protéines (floculation)

2. Froid

Inactivation d'enzymes

Agrégation et précipitation ; dissociations d'oligomères ou réarrangements

3. Radiations

En fonction de λ , captée par les acides aminés aromatiques, avec par exemple rupture des ponts disulfure.

4. Traitements mécaniques

Le cisaillement peut entraîner une dénaturation, par exemple des hélices α .

5. Tension superficielle

Les protéines à l'interface sont souvent dénaturées de façon irréversible.

La dénaturation débute lors de la migration de la protéine à l'interface :

α interaction avec des molécules d'eau et rupture de nombreuses liaisons faibles intramoléculaires

α d'où un déplissement, et démasquage de zones hydrophobes

α activation de la protéine qui devient instable

α répartition à l'interface avec dénaturation

Des protéines sans zones fortement hydrophiles / hydrophobes ou très stables (ponts disulfure) ne migrent pas spontanément à l'interface

B. Agents chimiques

1. Acides et bases

Action du pH : dénaturation aux valeurs extrêmes (à ne pas confondre avec inactivation enzymatique)

Répulsions électrostatiques très fortes à déplissement.

2. Solvants organiques

La plupart sont dénaturants : modification de la constante diélectrique du milieu, donc des forces qui stabilisent la protéine ; modification des interactions hydrophobes

IV. Propriétés fonctionnelles des protéines

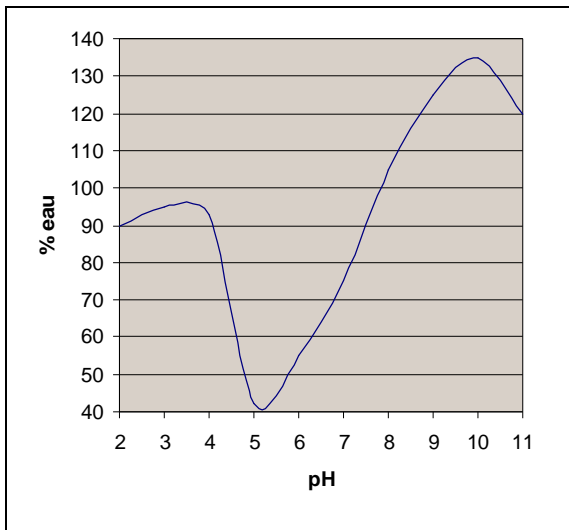
A. Propriétés d'hydratation

1. Relations protéine / eau

1. Eau « de structure » ou « de constitution » : liaisons H, stabilise la structure ; non congelable (cf. les sels hydratés comme CuSO_4 ou $\text{MgCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) ; très faible quantité, mais son élimination (difficile) entraîne la dénaturation.
2. Eau de la « couche moléculaire » : adsorbée par liaisons H ou électrostatiques ; peu ou pas disponible pour les réactions ou la congélation ; 40 à 90 mg / g protéine
3. Eau « non congelable » : inclut les deux précédentes plus des couches successives autour de la protéine ; liaisons H et électrostatiques ; 0.3 à 0.5 g / g
4. Eau « d'imbibition » ou « capillaire » : eau incluse dans les pores des aliments humides ; disponible comme solvant ou réactif ; éliminée par une forte énergie ; mesurée par le gonflement d'une protéine initialement sèche ; jusqu'à 10 g / g
5. Eau « d'hydratation hydrodynamique » : entoure les molécules, mais se comporte comme de l'eau libre ; agit sur la viscosité

2. Facteurs influençant l'hydratation

- L'absorption augmente avec la concentration



- le pH modifie la charge nette, donc les relations avec l'eau ; au pHi, les relations protéine / protéine sont maximales (figure : capacité de rétention d'eau du muscle de bœuf / dans ce cas, il y a une relation directe avec la tendreté de la viande)
- La fixation d'eau décroît quand la température augmente ; généralement, le chauffage provoque une dé-

naturation suivie d'une agrégation, ce qui réduit le nombre de groupements disponibles ; dans certains cas (protéines fortement compactes), la dénaturation augmente au contraire le nombre de groupements disponibles.

- La concentration en sels agit sur la solubilité selon deux modalités, en fonction de la compétition entre l'eau, les sels et les groupements latéraux : à faible concentration, il y a une meilleure hydratation (« salting in »), mais à forte concentration il y a prédominance des relations sels / eau, au détriment des relations protéine / eau, d'où une perte de solubilité (« salting out »). Exemples : polyphosphates et protéines du muscle (prise d'eau)

B. Viscosité

Le principal facteur est le « diamètre apparent » des molécules, qui dépende des paramètres suivants :

- caractéristiques intrinsèques de la protéine (taille, masse, charge,) et des facteurs extérieurs qui les influencent
- interactions protéines / solvant, définies plus haut, et notamment celles de la sphère d'hydratation
- interactions protéines / protéines qui déterminent la taille des particules (notamment à forte concentration)

Le comportement « rhéofluidisant » peut être expliqué par les phénomènes suivants :

- orientation progressive des molécules dans la direction de l'écoulement ;
- déformation de la sphère d'hydratation
- rupture des liaisons faibles au sein des agrégats ;

Quand la concentration est forte, les interactions protéine – protéine sont fortes, il faut une grande énergie pour rompre les liaisons et le comportement est plutôt viscoélastique.

Les paramètres qui agissent sur les liaisons inter et intramoléculaires peuvent modifier considérablement le comportement des protéines (pH, température, sels, ...)

C. Gélification

1. Généralités

Il faut distinguer plusieurs types de structures des solutions protéiques en fonction de leur concentration et de leur degré de dispersion :

- association : modification au niveau sous-unités ou molécule
- polymérisation ou agrégation : formation de complexes de grande taille
- précipitation : agrégation conduisant à la perte partielle ou totale de solubilité
- floculation : agrégation non ordonnée sans dénaturation (souvent par suppression des répulsions électrostatiques)
- coagulation : agrégation non ordonnée avec dénaturation et prédominance des interactions protéine / protéine sur les interactions protéine / solvant
- formation d'un réseau ordonné : gélification

Les conditions pour obtenir un gel sont généralement bien définies, mais pas toujours facile à remplir

2. Mécanisme de la gélification

Il faut une dénaturation et un déplissement préalable puis une interaction ordonnée protéine / protéine

La formation du réseau résulte de l'équilibre entre les interactions protéine / eau et les interactions protéine / protéine, en fonction des forces attractives / répulsives : importance des conditions du milieu (pH, température, ...)

- Les interactions hydrophobes, électrostatiques, les liaisons H et disulfure sont attractives
- Les répulsions électrostatiques (surtout aux pH éloignés du pHi), les interactions protéine / eau tendent à maintenir séparés les polypeptides

En fonction de la nature des liaisons principalement mises en jeu, les gels ont des comportements différents :

- Ponts disulfure (covalents) : gel thermiquement irréversible (ovalbumine, β lactoglobuline)
- Liaisons H : gels thermoréversibles (gélatine)
- Cas intermédiaires (protéines de Soja)

Nombreux gels sous forme de structures fortement hydratées : 10 g eau / g protéine (jusqu'à 98% d'eau), plus des molécules piégées dans le réseau

- rétention d'eau dans le réseau capillaire
- interactions hydrogène \rightarrow piégeage de l'eau libre
- dénaturation des liaisons peptidiques \rightarrow nouveaux groupes CO ou NH polarisés

L'ensemble augmenterait la couche d'eau autour des protéines

Un gel correspond à la même concentration qu'une solution saline diluée, mais a un comportement de solide.

3. Les étapes de la gélification thermique

Dissociation réversible de la structure quaternaire \rightarrow obtention de monomères

Dénaturation irréversible des structures secondaires et tertiaires (déplissement souvent partiel)

L'équation générale est : $(P_N)_n \Leftrightarrow n P_N \rightarrow n P_D$

où P_N est la protéine native, P_D la protéine dénaturée et n un petit nombre connu.

L'état gélifié final correspond à $(P_D)_x$ mais on y parvient de deux manières :

- $x P_N$ (chauffage) $\Leftrightarrow (P_N)_x$ (chauffage) $\rightarrow (P_D)_x$
- $x P_N$ (chauffage) $\rightarrow x P_D$ (chauffage et / ou refroidissement) $\Leftrightarrow (P_D)_x$

La première équation s'appliquerait à la floculation et la seconde aux coagulations grossières obtenues en conditions dénaturantes (pH, agents dénaturants type urée ou détergents, etc.)

Plus l'agrégation est lente par rapport à la dénaturation, plus les peptides peuvent s'orienter, et plus le gel sera structuré (ordonné, homogène, lisse, expansé, élastique, transparent, stable vis-à-vis de la synérèse et de l'exsudation), tandis que les gels formés de particules grossières sont opaques, peu élastiques et instables (synérèse et exsudation)

Gels par chauffage (70 à 100°) de plasma bovin à 5% de protéines :

- la fermeté mécanique des gels augmente avec la température
- la capacité de rétention d'eau diminue

à l'agrégation est plus irrégulière à forte température : plus gros agrégats (plus grande fermeté), mais aussi pores plus grands (moins bonne rétention de l'eau)

à la température élevée favorise les interactions protéine / protéine au détriment des interactions protéine / eau

Déplissement des protéines :

- démasquage des zones hydrophobes à augmentation des interactions protéine / protéine : gels plus fermes avec des protéines de masse élevée et nombreux AA hydrophobes
- les interactions hydrophobes sont favorisées aux températures élevées, les liaisons H l'étant lors du refroidissement
- démasquage de groupements thiols : formation accrue de ponts disulfure intercaténaux à renforcement du réseau et gels plutôt thermostables
- ponts calciques stabilisants

4. Effets du pH

Accroissement de la concentration à élargissement de la zone de pH permettant la gélification : les interactions protéine / protéine (liaisons hydrophobes et disulfure) compensent la répulsion électrostatique

au pHi, moins de répulsions à formation d'un gel moins expansé, moins hydraté, moins ferme

protéines à fort pourcentage d'AA hydrophobes (> 31,5% : hémoglobine, catalase, ovalbumine) : la zone de pH dépend fortement de la concentration protéique

protéines à faible pourcentage (22 – 31,5% : γ globulines, α chymotrypsine, albumines sériques) ne montrent pas de variation de la zone de pH avec la concentration

5. Quelques exemples

Protéines myofibrillaires : agent liant des viandes hachées, stabilisation de l'émulsion des saucisses. Caractéristiques en fonction de la nature des protéines, de leur maintien à l'état natif, de la présence de sels, etc. Il semble que l'extraction partielle de la myosine par NaCl (« salting in ») soit nécessaire.

Coagulation des caséines par action de la chymosine que la caséine κ en présence de Ca^{2+} ou acidification du lait à pH 4,6 : les micelles de caséines sont très thermostables, surtout à pH > 6, probablement du fait du faible nombre de structures tertiaires et secondaires ordonnées.

Protéines du lactosérum : à plus de 5% et au-delà de 70-85° : bonnes propriétés gélifiantes à gels moins fermes et moins élastiques que ceux d'ovalbumine p. ex. ; irréversibles probablement à cause de nombreux ponts disulfure intermoléculaires.

D. Propriétés interfaciales des protéines

Elles conditionnent les propriétés émulsifiantes et foisonnantes.

1. Emulsions

Dispersion de deux phases non miscibles, généralement un liquide polaire hydrophile et un liquide hydrophobe, avec en plus dans les émulsions alimentaires des particules solides et des bulles de gaz. Une des phases est dispersante, l'autre est dispersée.

La formation de gouttelettes dispersées va de pair avec la création d'une surface interfaciale importante. Cette surface augmente exponentiellement quand le diamètre des gouttelettes diminue pour une même masse de phase dispersée et peut atteindre $1 \text{ m}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$. La création de cette surface demande une énergie importante, amenée notamment par l'action mécanique de mélange.

2. Déstabilisation des émulsions

Une émulsion est instable en raison de 3 phénomènes principaux

Le crémage ou sédimentation dû à la force gravitationnelle qui répond à l'équation de Stokes :

$$V = \frac{2r^2 g \Delta \rho}{9\mu}$$

avec V : vitesse de chute ou de remontée de la gouttelette ; r : rayon de la gouttelette ; g : gravité ; $\Delta \rho$ différence de densité entre les deux phases ; μ : coefficient de viscosité de la phase continue

La floculation des gouttelettes due à la suppression des charges et donc des répulsions, à la suite d'une modification de pH et/ou de force ionique. Les gouttelettes restent séparées par un film de phase continue. La floculation provoque une augmentation de la taille apparente des gouttelettes.

La coalescence ou fusion des gouttelettes, spontanée thermodynamiquement, conduit à l'apparition de deux phases séparées par une interface de taille minimale.

3. Stabilisation des émulsions

Plusieurs phénomènes peuvent s'opposer aux précédents, et donc tendre à stabiliser les émulsions :

- Une faible tension interfaciale ;

- La présence d'une couche interfaciale résistante, par exemple un film protéique s'opposant mécaniquement à la coalescence des gouttelettes ;
- Des charges de même signe : les gouttelettes sont alors entourées d'une couche de contre-ions ;
- Un petit diamètre des gouttelettes, par exemple dû à une agitation intense en présence d'un tensioactif (réduction de la vitesse de crémage)
- Une forte viscosité de la phase continue (réduction de la vitesse de crémage)

Les agents émulsifiants permettent aussi la stabilisation :

- Electrolytes minéraux
- Molécules tensioactives
- Matières insolubles à l'interface
- Macromolécules dissoutes (polysaccharides épaississants)

De nombreux facteurs influencent les résultats, et il n'y a pas de méthode normalisée.

- Il y a une corrélation positive entre la solubilité et la capacité émulsifiante ;
- le pH modifie l'aptitude à former des émulsions :
 - o au pHi, les protéines sont peu solubles et ne contribuent pas à la charge superficielle des gouttelettes (pas d'attraction électrostatique)
 - o au pHi, les protéines sont compactes et ne se déplissent pas
 - o en revanche, les interactions hydrophobes avec les lipides sont les plus importantes pour certaines protéines à résultats contradictoires selon les protéines
- Le chauffage abaisse la viscosité et la rigidité du film protéique, ce qui abaisse la stabilité de l'émulsion, mais la gélification augmente la rigidité, donc stabilise l'émulsion

4. Propriétés de surface des protéines

La plus importante est l'aptitude à diffuser vers l'interface : les résidus s'orientent vers la face de même polarité qu'eux, et l'énergie libre du système diminue. Lors de l'adsorption, les protéines se déplissent et peuvent s'étaler en couche monomoléculaire.

Les protéines globulaires hydrophiles (protéines du lactosérum, lysozyme, ovalbumine) sont de mauvais agents émulsifiants. Au contraire, les caséines, sans structure spatiale et avec des zones hydrophiles et hydrophobes nettement séparées, sont de bons émulsifiants.

V. Protéolyse

A. Gastro-intestinale

Protéines \Rightarrow AA

1. Endopeptidases

4 principales:

pepsine A: stomacale, pH < 2

trypsine: pancréatique, pH 8,0

chymotrypsine; idem

élastase: idem

\Rightarrow sites d'attaque particuliers \Rightarrow oligopeptides

2. Exopeptidases

carboxypeptidase (pancréas) / aminopeptidase (intestin) \Rightarrow AA

B. Protéolyse technique

1. Enzymes animales

Chymosine: présure / laiterie

Pepsine

Pancréatine

2. Enzymes végétales

papaïne \Rightarrow bière, attendrissage de la viande, biscuiterie,...

3. Enzymes microbiennes

protéases neutres, alcalines, acides

VI. Brunissement non enzymatique

A. Biochimie des réactions

1. Schéma général de la réaction de Maillard

glucide + AA \Rightarrow glycosylamine \Rightarrow réarrangement d'Amadori \Rightarrow composé d'Amadori = 1-amino 1-désoxy 2-cétose, puis 3 voies:

forte déshydratation \Rightarrow furfurals et déshydrofurfurals, formés aussi à la chaleur, non caractéristiques de la réaction de Maillard

Scission \Rightarrow molécules dont certaines sans azote; arômes (non spécifique)

déshydratation modérée \Rightarrow substances réductrices = réductones, agissant sur les AA \Rightarrow décarboxylation \Rightarrow aldéhydes = dégradation de Strecker \Rightarrow arômes spécifiques

2. Réactivité des constituants

les AA libres ont une réaction uniforme / peptides et protéines \Rightarrow action des NH₂ libres, notamment ϵ -NH₂ de Lys

glucides plus réactifs que les AA; pentoses > hexoses et aldoses > cétoles

3. Facteurs influençant la réaction

T° élevée, mais pas indispensable: se développe aussi pendant stockage

réaction augmente avec pH, max à pH 6 - 8

eau dilue les substrats et inhibe (action de masse: c'est un des produits)

minéraux: Mn, Sn (+) / Cu, Fe (-)

B. Incidences en technologie alimentaire

1. Couleur

composés d'Amadori incolores \Rightarrow condensation en mélanoidines noirâtres et charbonneuses

2. Arôme et goût

furfurals et réductones + aldéhydes: en fonction des AA présents \Rightarrow favorables ou défavorables

3. Pouvoir réducteur

dû aux composés d'Amadori \Rightarrow antioxydant des lipides, mais réaction de Strecker accélérée.

VII. Méthodes d'étude

A. Dosages fins

1. Fractionnement

Les diverses propriétés physico-chimiques des protéines sont utilisées pour le fractionnement, qu'il soit industriel ou de laboratoire. En particulier, la solubilité différentielle en fonction de la nature du solvant est mise à contribution : précipitation (aux sels, aux acides, aux solvants) suivie d'une solubilisation (dans des conditions « neutres » : dilution du sels, neutralisation de l'acide, etc.)

2. Dosages colorimétriques

Ils sont très variables dans leurs résultats. Par exemple tous les AA ne réagissent pas de la même manière à la ninhydrine (10% de la proline est dosée dans les conditions standard).

Les dosages globaux de protéines (Bradford, Lowry) au bleu de Coomassie ne sont pas satisfaisants car toutes les protéines ne réagissent pas de la même manière.

3. Chromatographie

La chromatographie des AA est assez efficace, notamment quand on commence par une séparation en fonction de la charge sur colonnes échangeuses d'ions. En HPLC, on peut utiliser une colonne de type Dionex® suivie d'une détection dans l'UV. La chromatographie préparative est fréquemment utilisée pour séparer les protéines, notamment en fonction de leur masse.

4. Electrophorèse

La migration des acides aminés et des protéines en fonction de leur charge nette à un certain pH est en réalité assez peu utilisée. L'électrophorèse standard se fait dans des conditions très différentes.

Conditions dénaturantes : des composés de type SDS (détergent anionique) ou β mercapto-éthanol (réducteur des ponts disulfure) séparent les protéines en leurs dif-

férents peptides, leur confèrent une charge nette négative (migration vers l'anode) et provoquent un déplissement maximal.

Gels : ils peuvent être d'agarose (surtout pour les acides nucléiques, assez peu pour les protéines) ou le plus souvent de polyacrylamide (SDS-PAGE). Dans ce cas, le facteur discriminant est le rapport entre la taille des mailles et l'encombrement apparent des protéines. Il y a une relation linéaire entre la mobilité électrophorétique et le logarithme de la masse moléculaire ($ME = f \log [MM]$) : voir TP.

B. Dosages AFNOR

Les dosages d'azote total sont assez contestés, car tous les acides aminés ne répondent pas de la même manière d'une part aux traitements chimiques d'hydrolyse (certains sont détruits) et d'autre part aux réactions colorées mises en jeu. Les spécialistes de telle ou telle source de protéines ont chacun leur taux de conversion de l'azote total en protéines totales.

VIII. Extraction et purification

A. Buts

Les protéines enzymatiques ou hormonales sont extraites depuis longtemps, pas les autres

Des constituants type glucides ou lipides sont purifiés

Certaines protéines ont des propriétés technofonctionnelles intéressantes, mais sont encore mal perçues du consommateur

1. Amélioration de la valeur nutritionnelle

⇒ élimination de toxines

⇒ extraction de protéines liées à d'autres substances, ou de substances liées aux protéines

2. Amélioration des caractères organoleptiques

⇒ élimination des pigments (décoloration du cruor¹, des végétaux), des arômes (déodorisation, désamérisation)

¹ sang = plasma + cruor

⇒ amélioration ⇐ enrichissement protéique et changement conditions milieu, élimination d'éléments indésirables: analogues de viandes élaborés à partir de protéines végétales

3. Valorisation

⇒ de productions non rentables quand elles sont traitées par le circuit conventionnel de la culture ou de l'élevage

⇒ de sous produits: récupération de protéines nobles et limitation des rejets

B. Méthodes d'extraction

⇒ Protéines = structures complexes, hétérogènes, en association stable avec d'autres polymères ⇒ limitation des rendements d'extraction

⇒ structures natives difficiles à maintenir ⇒ pertes de propriétés fonctionnelles (ex. solubilité, qui dépend de la méthode d'extraction)

1. Aptitude des protéines à l'extraction: état de la protéine

a. Hétérogénéité

Dans une même matière première, on peut avoir:

⇒ des protéines très solubles: albumines, globulines

⇒ des protéines très insolubles

très structurées: myofibrilles

engagées dans des liaisons: polymères pariétaux, tanins (phénols), pigments, ...

⇒ implique des traitements chimiques ou enzymatiques

b. Dénaturation

Altération en particulier de la structure spatiale ⇒ souvent perte de solubilité

⇒ effet pH, t°C, force ionique

Précipitation irréversible ⇒ textures variables en fonction du pH de précipitation

c. Taille et forme moléculaires

⇒ surtout importantes pour la filtration: micro, ultra, sur gel

⇒ les protéines doivent être les seules macromolécules ⇒ pb avec les polymères pariétaux des végétaux, par exemple

d. Polarité

- ⇒ dépend du nombre de groupes polarisés par rapport aux chaînes hydrophobes, ainsi que de la structure spatiale
- ⇒ précipitation en fonction de la force ionique ou du pH
- ⇒ échange d'ions puis gradient de pH ou de salinité ⇒ fractionnement (sang, lactosérum)
- ⇒ affinité: avec une enzyme ou avec des antigènes

2. Nature et forme des extraits obtenus

- Produit fini contient de 15-20% de protéines (viandes séparées mécaniquement) à 90% (isolats)
- ⇒ farines: <70%; enrichissement par élimination eau, amidon, lipides;
 - ⇒ concentrats: 70 à 85% ⇒ élimination, en plus, des glucides, sels, azote non protéique
 - ⇒ isolats: >85% ⇐ isolement spécifique

3. Méthodes d'extraction

a. Méthodes d'enrichissement (négatives)

Quatre étapes principales

- ⇒ dispersion des différents éléments par traitement mécanique (concassage, agitation, ...) pour faciliter le fractionnement
- ⇒ traitement thermique (50 à 140°C, durée variable)
 - ⇒ fluidification d'une phase (fonte des graisses)
 - ⇒ solidification d'une phase (thermodénaturation protéines ⇒ coagulation)
 - ⇒ déshydratation (⇒ concentration)
 - ⇒ stérilisationzzz
- ⇒ extraction proprement dite de la phase solide protéique, phase liquide contenant lipides fondus et eau, par pressage ou centrifugation
- ⇒ séchage pour éliminer l'eau et extraction solide - liquide des lipides
- ⇒ turboséparation: séparation par solvant organique directement sur la phase pulvérulente, sur un concentrat parfaitement délipidé

b. Méthodes d'isolement (positives)

Isolement industriel des protéines de lactosérum, sang, légumineuses (notamment soja).

Protéines animales: "cracking" lait et lactosérum \Rightarrow protéines soit très pures (caséinate, β -lactoglobuline), soit associées à du sel ou du lactose résiduel. Surimi = protéines de poisson.

Isolement

= mise en solution, puis extraction par

précipitation et extraction solide / liquide

filtration en fonction de la taille moléculaire

fixation sur support "actif" puis élution

Méthodes sélectives et peu dénaturantes ... d'où grande quantité de sous produits à valoriser...

Trois paramètres

\Rightarrow rendement = masse protéines extraites / masse protéines à extraire

souvent faible pour protéines végétales, sauf Soja qui contient des globulines solubles

\Rightarrow sélectivité = degré de pureté et d'homogénéité, rarement recherchée en IAA

\Rightarrow coût de l'extraction, en fonction: de la vitesse (masse de protéines / unité de temps) et de la concentration de l'extrait

Rendement et sélectivité rarement compatibles. Protéines rarement solubles (20% dans cas poisson) \Rightarrow amélioration par voie chimique ou enzymatique

Mise en solution par voie chimique

Quatre facteurs au moins, interviennent simultanément: pH, force ionique, température, Ca^{2+} .

\Rightarrow pH: $\text{pH}_i = 4,5$ à 6 en général \Rightarrow extraction meilleure à pH alcalin, mais si $\text{pH} > 9$, racémisation des AA \Rightarrow formation de ponts divalents \Rightarrow diminution de la digestibilité

\Rightarrow force ionique: effet positif marqué sur solubilité près du pH_i ou de la neutralité, effet négatif aux pH extrêmes

\Rightarrow températures: basses \Rightarrow moins dénaturantes, sans développement microbien; mais protéines d'os extraites à 90°C (non dénaturées)

\Rightarrow tenir compte du procédé de récupération, ex. solubilisation par pH / sels présents en précipitation isoélectrique

Mise en solution par voie enzymatique

Coûteuse, intéressante pour protéines poisson ou végétales, mais l'hydrolyse ne semble pas toujours bien contrôlée (hydrolysats amers) et il faut éliminer ou inhiber les enzymes

Purification - récupération par précipitation

⇒ Précipitation enzymatique:

coagulation du lait par la présure = purification du caséinate (caillé de fromagerie)

coagulation du fibrinogène du sang par la thrombine = séparation naturelle des hématies

⇒ Précipitation isoélectrique des protéines dénaturées

une protéine dénaturée précipite presque quantitativement au pHi; rendement variable selon le prétraitement; utilisation sur lactosérum pour réincorporer les protéines dans le caillé

propriétés fonctionnelles souvent médiocre, sauf après certains prétraitements

⇒ coprécipitation avec agents adsorbants, puis élution

Nécessite:

- ⇒ une utilisation à toutes les concentrations de protéine
- ⇒ une récupération possible
- ⇒ aucun traitement ultérieur du produit

Agents de précipitation:

⇒ hexamétaphosphate: précipite plus de 90% des protéines du lactosérum après déminéralisation à pH 3. Elimination phosphates par échange d'ions, filtration,...

⇒ polyéthylène glycol (PEG): fractionnement protéines du sang à divers pH (4,6; 6 et 7)

⇒ acide polyacrylique: concentré de protéines du lactosérum ayant des propriétés proches de celles du blanc d'œuf; précipitation à pH 4 en présence d'acide, solubilisation à pH 6,5 et élimination acide par carbonate de magnésium

Purification par ultrafiltration

Séparation des molécules selon leur taille par une membrane semi-perméable (tamisage)

⇒ Deux phases

rétenant: macromolécules retenues, ± concentrées

perméat: grande partie de la phase aqueuse, petites molécules

les petites molécules sont à la même *concentration* dans le rétenant, le perméat et le milieu d'alimentation

⇒ selon la porosité:

microfiltration: très grosses molécules retenues pouvant jouer un rôle ultrafiltrant

ultrafiltration: macromolécules retenues et pouvant être modifiées; membranes organiques ou minérales (oxyde de zirconium ou d'alumine)

⇒ diverses configurations géométriques

⇒ débit en fonction de nombreux facteurs, avec interactions protéines / support

⇒ polarisation ⇒ limitation de la concentration du rétentat à 25-30% environ. Pour poursuivre, il faut diluer ⇒ diafiltration

⇒ il faut que:

les méthodes de précipitation ne conviennent pas

l'extrait ne contienne pas de macromolécules non protéiques: lactosérum, sang et isolats végétaux

peu d'acides aminés et peptides: pas les hydrolysats

⇒ osmose inverse: permet de n'éliminer que l'eau (très cher)

Purification par chromatographie d'échange d'ions

Deux procédés industriels

⇒ VISTEC: colonnes échangeuses d'anions faibles; DEAE-cellulose (diéthylaminoéthyle)

⇒ SPHEROSIL: silice greffée par échangeurs de cations ou anions, forts ou faibles; seule technique permettant une séparation fine des protéines

⇒ inconvénients majeurs: contamination de l'éluat par des ions; nécessité d'utiliser deux échanges pour les échantillons à pH neutre.

C. Application aux principales sources de protéines

1. Protéines animales

a. Protéines myofibrillaires

Extraction sur viandes, sauf sous produits; difficile d'obtenir des concentrats de grande qualité car myoglobine facilement oxydée (⇒ brunissement)

Poissons: farines souvent très insolubles si on n'a pas délipidé auparavant.

Surimi: valorisation de poissons peu consommés à l'état frais; concentré de protéines = pâte insipide, inodore, visqueuse, élastique, instable à basse température

(sauf en présence de cryoprotecteur type sorbitol); par filage, on obtient un analogue de chair de crustacés

b. Sang et cinquième quartier

Centrifugation \Rightarrow plasma (\Rightarrow nutrition animale) + cruor; décoloration cruor \Rightarrow globine blanche, propriétés émulsifiantes et moussantes (\Rightarrow alimentation animale et humaine)

c. Protéines du lait

Caséine et caséinates

Excellentes propriétés émulsifiantes et liantes \Rightarrow charcuterie, plats cuisinés, mais aussi colles, glues

Isolement par acidification (pH 4,6; acide minéral ou organique: par fermentation) ou par coagulation par la présure (caséinate de calcium). Une partie des protéines peuvent provenir du lactosérum si le lait a subi un traitement thermique.

Lactosérum

Récupération des protéines par diverses techniques: ultrafiltration, échange d'ions, thermocoagulation,... Selon le prétraitement et la méthode, on obtient toute une gamme de concentrés aux propriétés variées.

2. Protéines végétales

a. Protéines de graines (Céréales; Légumineuses)

\Rightarrow Protéines de Légumineuses

\Rightarrow Soja et graines oléagineuses

Extraction de l'huile (pressage ou hexane) \Rightarrow tourteaux déshuilés \Rightarrow farines

Obtention d'isolat ou de concentrat par succession de:

précipitations à pH 4,5 et solubilisations à pH neutre / alcalin;

précipitations à l'alcool;

précipitations à la chaleur;

extraction de constituants solubles dans l'eau ou l'alcool.

succédanés de viandes après texturation; introduction dans produits carnés

bonnes propriétés de viscosité, gélifiantes et liantes

parfois, substances antinutritionnelles (ex. colza, tournesol, coton) \Rightarrow à éliminer

\Rightarrow Féverole et autres protéagineux non oléagineux

Par précipitation, mais rendements faibles; parfois turboséparation

coproduits riches en amidon, peu valorisés (alimentation animale)

substances antinutritionnelles (glucides fermentescibles, α galactosides)

concentrés à excellentes propriétés fonctionnelles, mais goût amer

b. Protéines de Céréales

Extraction du gluten à partir de la farine de blé: soit appauvrissement (diététique), soit extraction de gluten pour améliorer la valeur boulangère de farines faibles (blés tendres)

Extraction: pâte (0,6 à 1 litre d'eau / kg farine), lavé à l'eau dure ⇒ élimination de l'amidon, qui doit être valorisé

Maïs: le gluten est un co-produit de l'extraction de l'amidon.

c. Protéines de feuilles

Luzerne pressées avant séchage: jus contenant des protéines qu'il faut valoriser car très polluantes

Précipitation par solvant et pH acide à chaud; jus : 10 % MS, dont 30-40% de protéines

d. Protéines de microorganismes

Extraction difficile à cause de la résistance des parois (notamment levures): broyeurs à billes ou à marteau, en association avec des traitements chimiques ou enzymatiques

Rendements très faibles

3. Conclusion

Enrichissement ou extraction de protéines ⇒ co-produit devant être valorisé ⇒ peu d'exemples, sauf celui du lactosérum

Questions à se poser avant de se lancer dans l'extraction:

Quel niveau d'enrichissement apporte un "plus" du point de vue nutritionnel ou fonctionnel ?

Les co-produits sont-ils valorisables seuls, ou doit-on les traiter (et générer d'autres sous-produits) ?

Le concentré est-il concurrentiel par rapport aux protéines qu'on désire remplacer ?

Chapitre 3. Lipides

I. Rappels

A. Lipides

glycérolipides	⇒ glycérol)	
sphingolipides	⇒ sphingosine		
cérides	⇒ alcool à MM élevée	}	esters ou amides d'AG + al-
cool			
stérides	⇒ stérol		
étholides	⇒ acides - alcools)	

B. Lipoïdes

lipoïdes isopénoïques (caroténoïdes et quinones)

stérols libres

hydrocarbures

II. Acides gras

Définition: acides carboxylique à chaîne aliphatique de 4 carbones au moins.

A. Enchaînement

1. Chaîne non polaire

a. Saturée

AG linéaires: solubles ⇒ 4 à 10 C / insolubles ⇒ plus de 10 C

AG ramifiés: iso / antéiso / autres

AG cycliques

b. Insaturée

Monoènes

Polyènes ⇒ conjugués / non conjugués

2. Chaîne polaire

acides alcools

acides cétoniques

autres

B. Prédominance

plus de 150 AG naturels (GC/MS), mais certains prédominent nettement:

palmitate C₁₆ CH₃-(CH₂)₁₄-COOH

stéarate C₁₈ CH₃-(CH₂)₁₆-COOH

oléate C₁₈ CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

linoléate C₁₈ CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

C. Proportions

Doc n°1 ▸ tab. p. 57 / Abrégé

Nombreuses variations ⇒ nombreux mélanges

Huiles: acides gras insaturés, liquides / graisses: acides gras saturés (fusion à température élevée)

distillation: élimine les AG légers / enrichit en AG longue chaîne

fractionnement ⇒ sépare AG chaîne longueur # ou insaturation # ⇒ demande de fractions pures à 92 - 98%

III. Propriétés physiques

A. Configuration

linéaire ? pas sûr dans matière vivante ⇒ rotation possible autour des liaisons simples

insaturation ⇒ rigidité cis / trans: sauf exception, surtout formes cis (angle de 30°)

B. Fusion

même température (±) pour un AG et son triglycéride

T° augmente avec longueur chaîne

T° diminue avec nombre d'insaturations

hydrogénation catalytique durcit les corps gras (⇒ margarine)

C. Structure

polaire: carboxyle / apolaire: chaîne

plus polaire quand nombre de C augmente // dissociation du COOH diminue

⇒ prédominance de la chaîne sur le carboxyle

AG courte chaîne: lait des ruminants et certaines huiles végétales

IV. AG insaturés

A. Position de la liaison

numérotée à partir du carboxyle: C_{18:2}Δ^{9,12}, ou à partir du méthyle: C_{18:2} ω^{6,9}

oléate: animaux et huiles de graines et fruits

linoléate, linoléate: végétaux verts

acide érucique: Brassicacées ⇒ toxique pour animaux de laboratoire ⇒ Colza "0"

B. Essentialité

points de départ de la synthèse des prostaglandines (régulation sanguine)

fonctionnement de la rétine, croissance cellules nerveuses, ...

enzymes de la synthèse des AGPI acceptent les AG du régime alimentaire et les AG endogènes ⇒ compétition ⇒ nécessité d'équilibre dans l'apport

C. Indice d'iode

plus il est élevé, plus le nombre d'AG insaturés est grand

D. Lipides de poisson

composition particulière, notamment en AGPI ⇒ acide clupanodonique (abaisse taux de cholestérol et triglycérides sanguins)

V. Acylglycérols

A. Triacyglycérols

(ex triglycérides)

très prédominants sur les mono et diacyglycérols

les trois positions sont différentes; l'hétérogénéité serait une règle ... contestée

B. Analyse directe

permet d'établir la relation propriétés physique / composition des corps gras

acides courts surtout en position 3 / acides longs en position 1 dans le lait de vache

C. Lipolyse

Lipase: libère AG + 2 monoacyglycérols

inactive en milieu aqueux \Rightarrow à l'interface huile / eau d'une émulsion

les monoacyglycérols peuvent passer la muqueuse intestinale

D. Liaison ester

saponification \Rightarrow R-CO-O-Na

Alcoolisation \Rightarrow R-CO-O-R'

Transestérification: réarrangements ex. butyrate méthyle / triacyglycérols du lait

VI. Phospholipides

Doc n° 2 p. 66 / Abrégé

structure membranes \Rightarrow partout, mais faible quantité, sauf jaune d'œuf et tissus nerveux (beaucoup)

A. Phosphoacyglycérols

1,2 diacyglycérol + P en position 3 + sérine / choline / éthanolamine

AG longue chaîne \Rightarrow souvent stéarate (C18) en 1 et oléate (C18:1) en 2

Lécithine sens strict = Phosphatidyl choline # Céphalines = P -sérine et P- éthanolamine, mais les 3 = lécithines sens large

2 fonctions dissociables: acide et amine \Rightarrow amphiphiles \Rightarrow micelles et bicouches; notion de concentration micellaire critique = CMC

insolubles dans l'acétone (à la différence des autres lipides)

B. Sphingomyélines

sphingosine (base différente du glycérol) + 1 AG longue chaîne + ester P de choline liées aux lécithines, propriétés comparables

VII. Cérides

Monoesters d'AG / alcool, les 2 à longue chaîne (jusqu'à 40 C)

Généralement AG saturés

- blanc de baleine: cire presque pure, dont 90% palmitate de cétyle ($C_{15}H_{31}COOH$; $C_{16}H_{33}OH \Rightarrow$ même longueur)
- cire d'abeille: mélange complexe
- "huile" de jojoba: en réalité une cire

VIII. Lipoïdes, caroténoïdes et stéroïdes

pas de liaison ester ni amide; insolubles dans l'eau; polypréniques = isoprénoïdes membranes, os; photoréception; reproduction

A. Caroténoïdes

origine végétale; demi-molécule = rétinol = vitamine A (\Rightarrow lait; œufs, foie)

synthèse complexe \Rightarrow nombreux dérivés (\Rightarrow xanthophylles, ...)

action vitaminique en fonction du cycle en bout de chaîne

B. Stérides

dérivent de l'isoprène \Rightarrow qualène (foie de poisson)

substitution sur $C_3 \Rightarrow$ alcool = vitamines / cétone = hormones

Cholestérol

IX. Oxydation des lipides

⇒ elle produit des composés volatils, odeur désagréable, même dans les aliments ayant moins de 1% de lipides

⇒ elle agit surtout sur AG non saturés, surtout sur AG libres

A. Mécanisme général

Initiation: formation de radicaux libres ou de peroxydes / favorisée par T° élevée, lumière et certains métaux

Propagation: par O₂ ⇒ énergie d'activation faible, accumulation de peroxydes

Arrêt par association de radicaux libres

B. Conséquences

⇒ nombreux composés: aldéhydes et cétones de faible MM ⇒ goût rance, ex. hexanal, 2-décenal: goût dès quelques µg.L⁻¹

⇒ favorise la réaction de Maillard

⇒ oxydation des arômes

⇒ perte d'activités vitaminiques, diminution de la valeur nutritive

C. Facteurs influençant l'oxydation

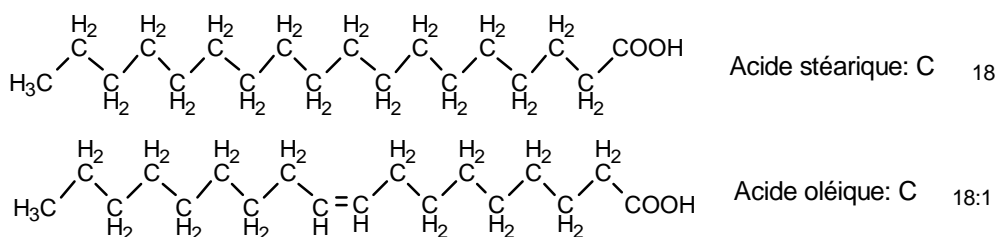
⇒ une réduction de la pression partielle O₂ freine les étapes initiales

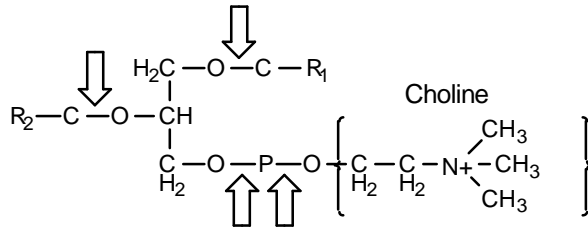
⇒ pro-oxydants: hèmes Hb, métaux, hèmes de la LOX (lipoxygénase)

⇒ anti-oxydants naturels: tocophérol (vit. E; terpénoïde), acide ascorbique (vit. C); des AA et des complexants des métaux

⇒ aw: activité des métaux / dispersion des lipides

D. Quelques exemples de lipides

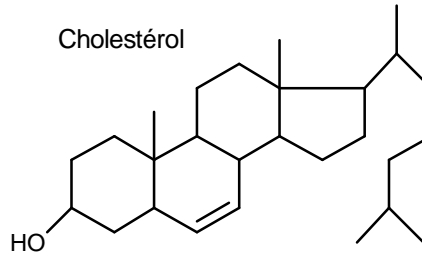
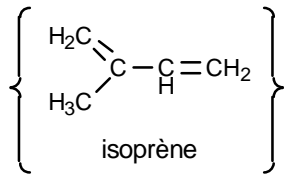
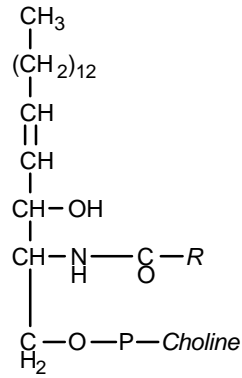




Phosphatidyl choline

(Les flèches indiquent les liaisons susceptibles d'être hydrolysées par des enzymes.)

Sphingomyéline :
liaison amide
(-NH-C=O-)
et phosphoryle
estérifié par
une choline.



Chapitre 4. L'eau

I. Activité de l'eau

A. Etats de l'eau

Tissus vivants: l'eau est disponible ou liée, \pm fortement: l'état de l'eau a autant d'importance que la teneur totale

Eau libre: 80% de l'eau totale des tissus végétaux, facilement évaporable, donc disponible pour jouer un rôle de vecteur ou d'agent chimique;

Eau liée: 20% de l'eau totale, elle est retenue par les liaisons faibles, et demande généralement un traitement thermique pour être éliminée;

Eau de constitution: ex. ($\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$), protéines: elle ne peut être enlevée sans créer de dommages, voire la dénaturation des protéines.

B. Activité de l'eau

Ce qui importe, ce n'est pas la concentration (\pm théorique) de l'eau, mais sa disponibilité, exprimée par son activité (dans certains calculs, on fait l'approximation que les deux valeurs sont égales).

$a_w = \frac{P}{P^\circ}$: pression partielle en vapeur d'eau à l'équilibre avec la solution ou avec

$P^\circ = 1$ pour l'eau pure (alors $a_w = 1$)

solution idéale: le soluté n'affecte pas l'association des molécules du solvant, mais agit comme un diluant inerte, et ceci réciproquement.

Les constituants fixent partiellement l'eau, et limitent sa capacité à réagir et à se vaporiser. Pour les solutions biologiques, l'activité de l'eau s'exprime par: $a_w = \gamma_w \cdot N_w$; le coefficient γ reflète la déviation par rapport au coefficient idéal ($\gamma = 1$). Il dépend fortement de l'hydratation du soluté: plus l'hydratation est forte, plus γ est inférieur à 1; les interactions hydrophobes augmentent la valeur de γ (>1).

A l'équilibre, il y a égalité entre a_w et la pression partielle exercée par cette solution dans une atmosphère close (mais l'équilibre ne serait jamais atteint dans le cas des aliments)

Loi de Raoult: $P = X P^\circ$, avec X = fraction molaire (nombre de moles du composé sur le nombre de moles total), donc $a_w = X_w$, ou encore:

$$a_w = N_w = \frac{n_w}{n_s + n_w}$$

La plupart des espèces chimiques abaissent a_w plus que ne le prévoit la théorie: comportement non idéal dû à des associations moléculaires, dissociation \pm complète,...

Tableau: Molalités (mol.kg⁻¹) de divers solutés correspondant à diverses valeurs de a_w à 25°C

a_w	Molalité idéale	NaCl	CaCl ₂	Saccharose	Glycérol
0,995	0,281	0,150	0,101	0,272	0,277
0,990	0,566	0,300	0,215	0,534	0,554
0,980	1,13	0,607	0,418	1,03	1,11
0,960	2,31	1,20	0,87	1,92	2,21
0,940	3,54	1,77	1,08	2,72	3,32
0,920	4,83	2,31	1,34	3,48	4,44
0,900	6,17	2,83	1,58	4,11	5,57
0,850	9,80	4,03	2,12	5,98	8,47
0,800	13,9	5,15	2,58		11,5
0,750	18,9		3,00		14,8
0,700	23,8		3,40		18,3
0,650	30,0		3,80		22,0

Tableau: Activités de l'eau, à 20°C, de solutions saturées de NaCl et de quelques sucres

	% (P/P)	a_w
NaCl	26	0,75
Glucose	47	0,92
Fructose	75	0,63
Saccharose	67	0,86

Théoriquement, a_w ne dépend pas de la température, mais en fait il y a une dépendance

C. Potentiel hydrique

potentiel de l'eau: $\mu_w = \mu_w^\circ + RT \ln a_w + V_w P$, avec:

μ_w = potentiel de l'eau dans la solution / μ_w° potentiel chimique de l'eau pure

V_w = volume molaire de l'eau

$$\text{d'où: } \frac{m_w - m_w^\circ}{V_w} = \frac{RT \ln a_w}{V_w} + P$$

on définit: $\Psi = \frac{m_w - m_w^o}{V_w} \Rightarrow \Psi = \frac{RT \ln a_w}{V_w} + P$, ce qui est à rapprocher de la loi de Nernst:

$$PV = nRT, \text{ c'est à dire } P = nRT / V$$

Ψ est la pression osmotique, dont on admet qu'elle a trois composantes: la pression des solutés, la pression matricielle et la pression hydrostatique ou de paroi:

$$\Psi = \Psi_s + \Psi_m + \Psi_p$$

Ψ_p est une force équilibrant la force de pression dans les systèmes clos comme les cellules vivantes; elle est pratiquement nulle dans les systèmes ouverts;

Ψ_m dépend de la nature de la matrice, en particulier de l'existence ou non de forces de capillarité, d'interaction faibles, etc.

Ψ_s correspond à la pression due à la concentration en solutés, notamment si les deux autres composantes sont soit nulles, soit constantes, alors le potentiel ne dépendra plus que de Ψ_s ; elle est équivalente à la force ionique d'une solution.

II. Activité de l'eau et congélation

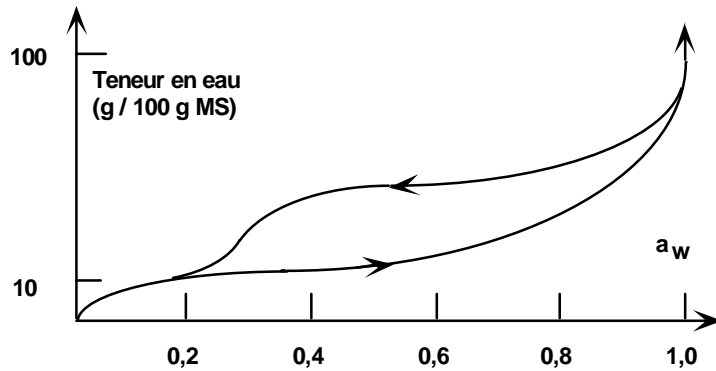
Dans une solution diluée (cas des aliments), l' a_w de la phase liquide résiduelle ne dépend que de T et non de la concentration initiale

Dès que la congélation commence, il se forme des cristaux de glace ± pure, d'où concentration des solutés qui se trouvent exclus de cette phase:

⇒ à P constante, la pression de vapeur d'eau est uniquement déterminée par T (relation de Clapeyron - Clausius; cf. infra)

⇒ La congélation étant en équilibre thermodynamique, la pression partielle de la solution résiduelle doit être en équilibre avec celle de la glace: si la température diminue, la pression partielle de la glace diminue, donc la pression partielle de l'eau doit diminuer, donc (d'après la loi de Raoult), la concentration en solutés augmente, par congélation d'une fraction supplémentaire d'eau pure

Point eutectique: la concentration en soluté devient supérieure à sa solubilité et le soluté précipite (sauf dans certains cas comme les sucres, où il y a sur-concentration)



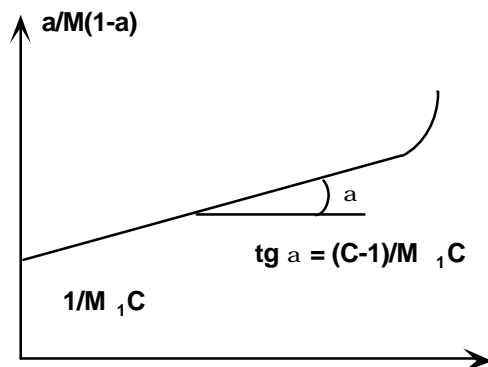
III. Isothermes de sorption

A. Définition

Le terme général de sorption désigne l'ensemble constitué de l'adsorption et la désorption. On représente le phénomène par une courbe donnant, à l'équilibre et à température constante, la quantité d'eau retenue par une solution (un aliment).

Technique

- ⇒ aliment à teneur en eau connue dans un récipient clos, sous vide ⇒ atteinte d'un équilibre, mesure de la pression d'eau (manomètre, hygromètre, CPG,...)
- ⇒ échantillon (sec ou humide) dans récipient à humidité constante (solutions salines concentrées) ⇒ détermination des teneurs en eau (pesée, méthode Karl Fischer,...)
- ⇒ si on part d'un aliment sec: adsorption / aliment humide: désorption
- ⇒ figure 1: les 2 courbes ne sont pas identiques



B. Interprétation théorique

Aucune ne permet de reproduire l'isotherme intégralement

Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (isotherme BET):

$$\frac{a}{M(1-a)} = \frac{1}{M_1C} + a \frac{C-1}{M_1C} \quad C = Ke^{\frac{Q_s}{RT}}$$

avec $a = a_w$; M = teneur en eau du produit (g / 100 g MS); M_1 teneur en eau de la couche monomoléculaire (g / 100 g MS); C : cf. supra, avec Q_s = chaleur d'adsorption, considérée comme constante

⇒ M et a expérimentaux ⇒ calcul de M_1 et C (figure 2)

cette relation n'est valable que pour $a_w < 0,5$, mais elle est suffisante car elle donne le poids de la couche monomoléculaire et permet de connaître Qs.

C. Isothermes et états de l'eau

1. Eau fortement liée

Secteur A de la courbe: de 0 à 0,2 - 0,3

La couche monomoléculaire est fixée sur les groupements polaires: NH_3^+ , COO^- , hydroxyles des amidons, et eau de cristallisation des sels et des sucres

⇒ 3 à 10 g / 100 g MS non lipidique

Cette eau ne serait pas congelable

2. Eau faiblement liée et eau libre

couches fixées sur la première par liaisons hydrogène: majeure partie de la sphère d'hydratation des solutés

eau condensée dans les pores (a_w diminue d'autant plus que le diamètre est faible)

diverses méthodes de mesure existent, mais leurs résultats divergent

malgré des a_w faibles, cette eau présente des propriétés habituelles: disponible en tant que solvant ou réactif

Il n'y aurait donc pas / peu de différence entre eau faiblement liée et eau libre, et il y a vraisemblablement des échanges entre les 2

cette eau "libre" ne sort cependant pas spontanément des tissus; elle se trouve souvent sous forme de gels; rétention fortement influencée par pH et force ionique

la capacité de rétention d'eau des viande leur donne leur tendreté

D. Hystérésis des isothermes

Hystérésis: non-coïncidence des 2 courbes ⇒ l'équilibre de désorption s'établit à une pression partielle inférieure à la valeur de l'adsorption, notamment dans la zone où l'eau serait faiblement liée

Il serait dû à la condensation de l'eau dans les pores des tissus; il y a relation entre la pression partielle d'une part et d'autre part l'angle de contact et la diamètre du pore (équation de Kelvin)

⇒ angle de contact liquide - solide plus grand quand le liquide mouille une surface sèche (adsorption) que quand il se retire d'une surface humide (désorption)

⇒ diamètre souvent plus faible à l'orifice des pores qu'en profondeur: la pression partielle nécessaire au remplissage est plus élevée

E. Variation des isothermes avec la température - Chaleur de sorption

la variation de pression partielle en fonction de la température est donnée par l'équation de Clapeyron - Clausius:

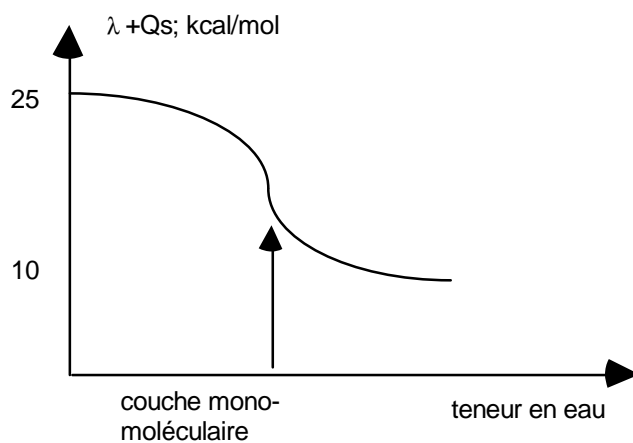
$$\frac{d \ln P^{\circ}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\lambda}{R}, \text{ avec } \lambda = \text{chaleur latente de vaporisation}$$

pour un aliment: $\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\lambda + Q_s}{R}$, avec Q_s = chaleur d'adsorption

comme $a_w = P/P^{\circ}$, et en admettant que λ et Q_s sont constantes, on obtient:

$$\frac{d \ln a_w}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q_s}{R} \Rightarrow \text{donne approximativement les isothermes expérimentales;}$$

connaissant a_w , on peut calculer Q_s



Quand on calcule Q_s en fonction de la teneur en eau, on voit qu'elle augmente considérablement en dessous de la zone de la couche monomoléculaire: lors de la déshydratation, la vaporisation des dernières traces d'eau demande une chaleur (température) élevée, ce qui peut se faire au détriment de la qualité du produit

F. Intérêt des isothermes

- ⇒ permettent de calculer le nombre de sites actifs ou la surface effective d'un produit
- ⇒ permettent de prévoir l' a_w de mélanges plus ou moins humides
- ⇒ permettent de prévoir le comportement lors d'un traitement dans des conditions autres que celles étudiées expérimentalement
- q exemple de l'entreposage

⇒ prévision de l'influence de la variation d'humidité ambiante sur un produit non protégé

⇒ prévision de l'effet de l'hystérésis lors de la réhydratation: a_w trop élevée si un point optimum de la courbe est dépassé; surtout vrai pour les fruits et légumes riches en sucres et en sels

⇒ prévision de l'influence de la variation de température sur a_w

sur un produit dans un emballage étanche (humidité relative constante)

si l'humidité relative n'est pas constante, quand la température augmente,

l' a_w diminue d'autant plus que l'humidité diminue elle aussi

⇒ prévision de la quantité d'eau adsorbée au cours du temps si l'emballage est perméable à la vapeur ⇒ influence réciproque de la durée de conservation et du choix de l'emballage

⇒ influence sur la vitesse de détérioration des aliments (cf. infra)

G. Influence de la composition et de l'état physique de l'aliment sur la fixation de l'eau

la fixation de l'eau et l'allure des isothermes varie considérablement en fonction de la nature des constituants chimiques

⇒ exemple des amidons et protéines qui retiennent davantage d'eau dans la zone inférieure des isothermes que les sucres et les lipides

L'état physique (cristallin, amorphe, intermédiaire) dépend beaucoup du traitement appliqué, et selon sa nature, les isothermes peuvent varier

⇒ exemple: le chauffage d'un amidon le fait passer d'une structure cristalline, imperméable, à un état amorphe = gélatinisé, retenant l'eau

pH et force ionique modifient la rétention d'eau à cause des charges électrostatiques

⇒ exemple: le rapprochement des chaînes des protéines dans un gel expulse l'eau libre et l'eau adsorbée, qui s'écoule ou s'évapore; rétention minimale au pHi; gonflement aux valeurs extrêmes (répulsion des chaînes chargées) ⇒ tendreté de la viande

⇒ exemple: sucres ⇒ au dessus d'une certaine teneur en eau, la forme amorphe hygroscopique recristallise et relâche de l'eau; cette transition peut se produire au cours de l'entreposage ⇒ dissolution des molécules externes / cristallisation des molécules internes ⇒ prise en masse

il peut y avoir relocalisation de l'eau sur d'autres molécules

⇒ exemple: sur les protéines du lait en poudre; on l'évite en induisant une cristallisation du lactose ("instantanéification")

sauf dans ce cas, on obtient généralement la forme amorphe des sucres; les substances aromatiques restent alors retenues, tandis que l'apparition d'une structure cristalline permet la perte des composés volatils.

Produit alimentaire	a_w
Viande fraîche	0,99
Pâté de foie, fromage à point	0,95
Saucisses de Francfort	0,93
Jambon de Paris	0,91
Pâtisseries fraîches	0,89
Porc fumé	0,87
Confitures	0,86
Saucisson sec (28-34% humidité)	0,84
Lait concentré sucré	0,83
Aliments congelés	0,81
Jus de fruits concentrés	0,79
Cake aux fruits	0,78
Miel	0,74
Viandes séchées (15-16% humidité)	0,72
Sirops sucrés	0,70
Pâtisseries sèches	0,69
Céréales	0,66
Fruits secs, glaces	0,65

Index

- acide aminé, 19, 20, 21, 22, 28, 31, 32, 33, 37, 39, 47
 acide gras, 5, 42, 43, 44, 45, 46, 47
 acide nucléique, 1, 34
 acide pectique, 14
 acide phytique, 4
 acide uronique
 ac. guluronique, 16
 ac. mannuronique, 16
 acide galacturonique, 3
 acide glucuronique, 2
 Agar, 16, 17
 agarose, 34
 agrégat, 25, 28
 agrégation, 23, 25, 26, 27, 28
 ajuçose, 5
 albumine, 20
 aldéhyde, 1, 2
 aldose, 32
 alginate, 15, 16, 17
 Amadori, 32, 33
 amidon, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 36, 40, 41, 53, 55
 amine, 22
 amyloglucosidase, 13
 amylopectine, 7
 amylose, 6, 7, 8, 17
 animaux, 3, 6, 13, 44
arabinose, 2
 arginine, 20
 aw, 5, 23, 47, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56
 brunissement non enzymatique, 1, 32
 calcium, 16, 17, 22, 28, 37, 40
 carboxyle, 22
 caroube, 16, 17
 carraghénane, 16, 17
 carraghénane, 15
 carroube, 15
 caséine, 21, 22, 28, 30
 catalase, 28
 cellobiose, 5, 13
 cellulose, 5, 13, 17, 39
 carboxyméthylcellulose, 14
 méthylcellulose, 14
céréale, 7, 8, 40, 41, 56
 cérébrosides, 2
 cétone, 1, 46
 cétose, 32
 chaîne latérale, 19, 22
 chaîne peptidique, 20
 charge, 17, 22, 25, 29, 30, 33, 34, 55
 chromatographie, 33, 39
 chromoprotéine, 20
 chymosine, 28
 cisaillement, 9, 10, 23
 coagulation, 26
coalescence, 29, 30
 collagène, 20
 conformation, 16, 23
 congélation, 11, 24, 51
 contrainte stérique, 22
crémage, 29, 30
 cristallisation, 3, 4, 5, 23, 53, 55, 56
 cyclodextrine, 13
 cystéine, 22
 décongélation, 11
 démasquage, 22, 23, 28
 dénaturation, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 35, 49
 déplissement, 23, 24, 26, 27, 34
 déstabilisation, 29
 détergent, 27
 dextrine, 13
 dextrose, 12
 diholoside, 2, 4, 5
 Dionex®, 33
 dipôle, 22
 dosage, 33, 34
 eau, 3, 8, 11, 15, 17, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 32,
 36, 39, 40, 41, 45, 46, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55
 électrophorèse, 33
 empois, 8
 émulsifiant, 5, 30
 émulsion, 28, 29, 30, 45
 enzyme, 19, 23
 enzyme déramifiante, 13
 épaississant, 6, 30
 équation de Stokes, 29
 estérification, 1, 14
 exsudation, 8, 27
 extraction, 14, 15, 16, 28, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41
 fermentation, 4, 40
 fermentescible Voir fermentation
 feuillet, 19, 22
 floculation, 23, 26, 27, 29
 fructose, 2, 3, 4, 5, 6
 galactosamine, 2, 3
 galactose, 2, 5, 15, 16, 17
 galactosémie, 5
 gel, 8, 14, 17, 26, 27, 28, 29, 35, 53, 55
 gélatine, 20
gélatinisation, 8
 géifiant, 6
 géification, 11, 14, 26, 27, 28, 30
gels, 27, 34
 globines, 20
 globulines, 20
 glucide, 1, 3, 12, 20, 32, 34, 36, 40
 glucosamine, 2
 glucose, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13, 14, 50
 glucopyrannose, 2, 5
 glutéline, 20
 glycogène, 6, 7
 glycoprotéine, 2, 20
 glycosamine, 2
 gomme, 15
 gomme arabique, 2
 groupement prosthétique, 20
 guar, 15, 16, 17
 hélice, 17, 19, 21, 22, 23
 hémoglobine, 28
 hétéroprotéine, 20
 hexose, 2, 32
 histone, 20
 holoprotéine, 20
 homoprotéine, 20
 hydrophile, 13, 17, 21, 22, 29
 hydrophobe, 13, 21, 29
 inositol, 4
 interaction électrostatique, 22
 interaction hydrophobe, 22
 interactions, 16, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 39, 49
 interfaciale, 5, 29, 30
 invertase Voir saccharase
 kératine, 20
 lactose, 2, 37, 56
 lactosérum, 29
 lait, 2, 5, 6, 28, 37, 38, 40, 44, 45, 46, 56
légume, 7
 lévulose, 3
 liaison H, 8, 11, 22, 24, 26, 28

- liaison osidique, 1
 Liaison osidique, 4
 liaison peptidique, 19, 21, 22, 27
 linoléate, 43, 44
 lipide, 5, 20, 42, 44
 lipoprotéine, 20
 lysine, 20
 maltodextrine, 13
 maltose, 5, 13
 mannitol, 3
 mannose, 2, 15
 masse, 16, 17, 25, 28, 29, 32, 33, 34, 37, 55
 mélasse, 5
 micelle, 28, 46
 miel, 3, 5
 monose, 2, 4, 5, 6
 monoside, 1
 N-acétyl-glucosamine, 2
 Newtonien, 17
 oléate, 43, 44, 45
 oligoholoside, 2
 oligoholosides, 5, 6
 oligoside, 1, 3, 4, 5, 13
 ose, 2, 3, 4, 6
 ovalbumine, 27, 28, 29, 30
 palmitate, 43, 46
 pectine, 2, 3, 14, 16
pelote, 16, 19
 pentose, 1, 3, 32
 peptide, 6, 21, 27, 32, 34, 39
 pH, 10, 16, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35,
 36, 37, 38, 39, 40, 41, 53, 55
 pHi, 19, 20, 22, 25, 26, 28, 30, 37, 38, 55
 pK, 19
 pKa, 22
 phase, 29, 38
 phosphoprotéine, 20
 phytine, 4
 pigment, 34, 35
 plantes Voir Végétaux
 polaire, 29, 42, 43, 44
 polyacrylamide, 34
 polyélectrolytes, 17
 polygalaturonide, 14
 polymère, 1, 2, 5, 6, 13, 17, 19, 35
 polymérisation, 26
 polyol, 3
 polyols, 2
 polyside, 3
 pont disulfure, 22, 23, 27, 28, 29, 33
 précipitation, 23, 26, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40
 prolamine, 20
 proline, 19, 33
 propriétés d'hydratation, 24
 propriétés technofonctionnelles, 34
 Protamine, 20
 protéine, 1, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30,
 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 49, 55, 56
 Pseudoplastique, 17
 purification, 34, 38
 raffinose, 5
 répulsion, 26, 28, 29
 réseau, 17, 26, 27, 28
 réseau tridimensionnel, 17
 réticulation, 9, 10, 11
 rétrogradation, 9
Rétrogradation, 8
 rhamnose, 2
 rhéofluidisant, 25
ribose, 1
ribulose, 1
 saccharase, 4
 saccharose, 1, 3, 4, 5, 16, 50
 salting in, 25, 28
 salting out, 25
 scléroprotéine, 20
 SDS-PAGE Voir polyacrylamide
 sédimentation, 29
 séquence, 21
 solubilisation, 8, 33, 37, 38
 solubilité, 1, 4, 8, 9, 17, 19, 20, 22, 25, 26, 30, 33, 35, 37,
 51
 solvant, 16, 24, 25, 26, 33, 36, 41, 49, 53
 sorbitol, 3
 sphère d'hydratation, 25, 53
 sphéroprotéine, 20
 β amylase, 13
 β galactosidase, 5
 stabilisation, 11, 13, 22, 28, 29, 30
 stacchiose, 5
 stéarate, 43, 45
 Strecker, 32, 33
 structure, 21, 26, 27, 28, 35
 structure primaire, 21
 structure secondaire, 21
 structure spatiale, 21
 structure tertiaire, 21
 sucre inverti, 1, 3, 4, 5
 sulfate, 15, 16, 20
 surface, 29, 30, 53, 54
synérèse, 8, 14, 27
 température, 3, 4, 8, 9, 11, 16, 17, 25, 26, 27, 28, 37, 39,
 43, 50, 51, 52, 54, 55
Texture, 8
 tréhalose, 5
 triholoside, 6
tubercule, 7
 UV, 33
 Van der Waals, 22
 végétaux, 3, 4, 5, 13, 34, 35, 39, 44, 49
 verbascose, 5
 viscoélastique, 26
 viscosité, 3, 8, 9, 10, 16, 17, 24, 25, 29, 30, 40
 xanthane, 16, 17
 xylitol, 3
xylose, 1
 xylulose, 1
 zone hydrophobe, 22, 23, 28
 α amylase, 13

Table des matières

Chapitre 1. Glucides	1
I. Définitions, Classification.....	1
A. Définitions et propriétés principales.....	1
B. Monosides.....	1
C. Diholosides et oligosides	4
D. Polymères	6
II. Amidons natifs et modifiés.....	6
A. Amidons natifs.....	6
B. Amidons modifiés	9
C. Hydrolyse de l'amidon	12
III. Fibres alimentaires	13
A. Cellulose et dérivés	13
B. Pectines (E 440).....	14
C. Gommés	15
D. Alginates et carraghénanes	15
E. Utilisations alimentaires	16
IV. Méthodes d'étude.....	18
Chapitre 2. Peptides et protéines	19
I. Définition et classification	19
A. Acides aminés	19
B. Polymères	19
II. Les structures et leurs conséquences	21
A. Structure primaire et polymorphisme.....	21
B. Structure spatiale.....	21
III. Dénaturation.....	22
A. Agents physiques	23
B. Agents chimiques	24
IV. Propriétés fonctionnelles des protéines	24
A. Propriétés d'hydratation	24
B. Viscosité.....	25
C. Gélification	26
D. Propriétés interfaciales des protéines	29
V. Protéolyse	31
A. Gastro-intestinale	31
B. Protéolyse technique	31
VI. Brunissement non enzymatique.....	32
A. Biochimie des réactions.....	32
B. Incidences en technologie alimentaire.....	32
VII. Méthodes d'étude.....	33
A. Dosages fins.....	33
B. Dosages AFNOR.....	34
VIII. Extraction et purification.....	34
A. Buts.....	34
B. Méthodes d'extraction.....	35
C. Application aux principales sources de protéines	39
Chapitre 3. Lipides	42
I. Rappels	42
A. Lipides.....	42
B. Lipoïdes.....	42
II. Acides gras.....	42
A. Enchaînement	42
B. Prédominance	43

C. Proportions.....	43
III. Propriétés physiques	43
A. Configuration.....	43
B. Fusion	43
C. Structure	44
IV. AG insaturés	44
A. Position de la liaison.....	44
B. Essentialité.....	44
C. Indice d'iode.....	44
D. Lipides de poisson.....	44
V. Acylglycérols	45
A. Triacylglycérols	45
B. Analyse directe.....	45
C. Lipolyse.....	45
D. Liaison ester.....	45
VI. Phospholipides.....	45
A. Phosphoacylglycérols.....	45
B. Sphingomyélines	46
VII. Cérides.....	46
VIII. Lipoïdes, caroténoïdes et stéroïdes	46
A. Caroténoïdes.....	46
B. Stérides.....	46
IX. Oxydation des lipides	47
A. Mécanisme général	47
B. Conséquences	47
C. Facteurs influençant l'oxydation.....	47
D. Quelques exemples de lipides	47
Chapitre 4. L'eau	49
I. Activité de l'eau	49
A. Etats de l'eau.....	49
B. Activité de l'eau	49
C. Potentiel hydrique.....	50
II. Activité de l'eau et congélation	51
III. Isothermes de sorption	52
A. Définition	52
B. Interprétation théorique.....	52
C. Isothermes et états de l'eau.....	53
D. Hystérésis des isothermes.....	53
E. Variation des isothermes avec la température - Chaleur de sorption	54
F. Intérêt des isothermes	54
G. Influence de la composition et de l'état physique de l'aliment sur la fixation de l'eau	55
Index	57
Table des matières.....	59