

Chimie et qualité des aliments

Denis Lorient* professeur émérite à l'ENSBANA

Summary : *Chemistry and food quality*

Progress in chemistry have accompanied these of food science and therefore permitted a better control of the food quality. The best accurate analytical techniques are needed by the characterisation of organic and inorganic constituents from natural origin (carbohydrate, lipids, proteins, vitamins, salts) or contaminants (heavy metals, pesticides...). By using these analytical data, it is possible to control the nutritional quality (presence of essential nutriments such as aminoacids or unsaturated fatty acids), the sensory properties (molecules bringing texture, taste and flavour) or the level of food safety (presence of toxic molecules).

Progress in knowledge of the mechanisms of reactions in organic chemistry have brought an explanation of the phenomenons involved in the degradation of food constituents during storage or technological treatments. Now, it is easy to better control the reactions of hydrolysis of food carbohydrates, lipids and proteins during controlled processes (processing of glucose sirup) or during different steps of meat maturing or cheese ripening. Oxidative reactions of unsaturated lipids and polyphenols, involved respectively in off-flavours of rancidity and in enzymatic browning can be limited by controlling the reaction parameters. Finally, Maillard reactions between carbohydrates and proteins during heat-treatments of foods are at the origin of the development of the colour and the taste of cooked foods ; this reaction can be considered as universal because it is also at the origin of numerous molecules such as toxic molecules (melanoidins), pharmaceutical molecules... and more generally is involved in the ageing process of our tissues.

In conclusion, no food quality without chemistry !

Mots clefs : *Aliment, glucide, lipide, protéine, qualités sensorielles, qualités nutritionnelles, sécurité alimentaire, hydrolyse, oxydation, réaction de Maillard.*

Key-words : *Food, carbohydrate, lipid, protein, sensory quality, nutritional quality, food safety, oxidation, Maillard reaction.*

Les progrès de la chimie ont accompagné ceux de la science des aliments puisque tous les grands chimistes se sont intéressés soit à la composition des aliments ou à la structure de leurs constituants (Thénard, Liebig, Braconnot, Chevreul), soit aux mécanismes chimiques responsables de leur dégradation au cours de la conservation ou des traitements culinaires et industriels (Payen, Pasteur, Maillard, etc.). Les progrès dans les techniques d'analyse (spécificité, sensibilité) ont, d'autre part, permis de mieux caractériser les éléments mineurs qu'ils soient des constituants naturels (vitamines, oligo-éléments) ou contaminants (métaux lourds, pesticides, engrais...).

Chimie et composition des aliments

Les matières premières agricoles, d'origine animale ou végétale, sont constituées de molécules organiques de structures très différentes :

- **Protéines** : macromolécules complexes, constituées par l'assemblage d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques, et participant à la structure cellulaire et aux activités enzymatiques.

- **Glucides** : sucres simples (glucose, saccharose...), polysaccharides constitués de complexes macromoléculaires (amidon, polysaccharides des parois cellulaires tels que cellulose, peptidoglycanes...).

- **Lipides** : esters d'acides gras et de glycérol (glycérides) et de stérol (stérides) principalement.

A ces constituants « majeurs », s'ajoutent des molécules organiques et

minérales, « mineures » sur le plan quantitatif, mais qui jouent souvent un rôle nutritionnel important (vitamines, oligo-éléments minéraux).

Toutes ces molécules « alimentaires » confèrent à l'aliment ses quatre principales qualités (4 S) : santé, saveur, sécurité, service :

- **Qualité « santé » ou nutritionnelle** : apport de molécules « indispensables » à l'organisme que ce dernier ne peut synthétiser (acides aminés et acides gras indispensables, vitamines, oligo-éléments).

- **Qualité sensorielle ou organoleptique** : certains constituants contribuent aux propriétés de texture (cas des macromolécules protéiques et polysaccharidiques ou des lipides dans la texture des fromages et des produits de charcuterie), de **sapidité** (sels minéraux, peptides, acides aminés, sucres tels que le saccharose), d'**arôme** (molécules volatiles odorantes des fruits...) de **couleur** ou d'aspect.

* ENSBANA (École Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation), 1, esplanade Érasme, 21000 Dijon. Tél./Fax : 03.80.55.23.23.
E-mail : denis.lorient@wanadoo.fr

- *Qualité de sécurité* : la plupart des constituants sont nécessaires à l'organisme ; au contraire, certains, naturellement présents (toxines de champignons ou de moisissures) ou provenant de contaminations (métaux lourds, pesticides), sont toxiques.

- *Qualité de service* : selon l'état des molécules issues des matières premières (pureté plus ou moins importante, état liquide ou pulvérulent, mise en forme par texturation...), la valeur économique et de service (par exemple la praticité) varie et peut être évaluée par la teneur en certains constituants les plus nobles (protéines, matières grasses, vitamines).

Les relations entre ces éléments de composition et les propriétés conférées par ceux-ci à l'aliment de façon globale ne peuvent être établies que grâce à des tables de composition très précises (CIQUAL par exemple).

Grâce aux moyens analytiques physiques et chimiques puissants (spectrométrie infrarouge, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse, électrophorèse, chromatographie HPLC...), il est devenu possible de suivre l'évolution de la composition des aliments transformés au cours des traitements et de la maîtriser en fonction des propriétés désirées. C'est principalement le cas pour les teneurs relatives en protéines et en lipides qui influencent simultanément la texture de nombreux aliments (fromages, charcuteries, pâtisseries) mais avec des incidences économiques différentes (valeur des lipides du lait plus élevée que celle des lipides de la viande alors que c'est l'inverse pour les protéines).

La composition précise des aliments est devenue aux yeux du consommateur, par l'intermédiaire de l'étiquetage des produits, le seul critère objectif lui permettant d'apprécier la qualité nutritionnelle du produit qu'il achète.

Enfin, l'analyse d'éléments traces est devenue l'outil primordial des industriels comme des organismes qui assurent une vigilance vis-à-vis de la **sécurité alimentaire**. La prévention des risques d'intoxication ne peut être assurée que par des infrastructures analytiques puissantes qui permettent de détecter précocement toute contamination accidentelle, comme ce fut le cas récemment pour la dioxine dans les

viandes, les métaux lourds dans les produits de la mer, les nitrates dans les légumes ou les pesticides dans les produits laitiers.

Modifications chimiques des constituants alimentaires et qualité

Connaître la composition des matières premières et des produits transformés ne suffit pas pour prédire leur qualité au moment de leur consommation. En effet, les constituants alimentaires subissent des modifications au cours des différents traitements technologiques tels que :

- *les traitements physiques* : mécaniques (homogénéisation, émulsification, broyage), thermiques (cuisson, pasteurisation, stérilisation), ionisants...

- *les traitements chimiques* : hydrogénation catalytique et interestérification des huiles, hydrolyse acide de l'amidon,

- *les traitements enzymatiques* : coagulation du lait par la présure (chymosine), hydrolyse de l'amidon,

- *les traitements biologiques* : fermentations alcoolique et lactique, affinage des fromages, maturation des viandes.

Ces traitements peuvent aussi générer des constituants provenant de réactions d'hydrolyse, d'oxydation ou de décomposition, doués de propriétés organoleptiques favorables ou défavorables, et parfois de toxicité (produits d'oxydation ou de cyclisation des lipides par exemple).

Maîtriser ces modifications nécessite une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels impliqués dans les trois grands types de réactions chimiques rencontrées dans les aliments transformés : l'hydrolyse des glucides, des lipides ou des protéines, l'**oxydation** des lipides ou des polyphénols, les réactions de **condensation/polymérisation** entre glucides et protéines principalement (réactions de Maillard).

Réactions d'hydrolyse

Ces réactions de rupture de liaisons réduisent la taille des molécules et sont catalysées soit par des protons en milieu acide ou par des ions hydroxyle en milieu alcalin ou encore par des hydrolases (enzymes présentes dans les appareils digestifs ou dans les cellules de tous les organismes vivants) en milieu neutre.

Trois types de substrats sont particulièrement concernés (figure 1).

Les glucides

La liaison osidique reliant les unités constitutives des disaccharides peut être rompue en milieu acide ou par des hydrolases naturellement présentes ou utilisées comme catalyseurs.

L'hydrolyse du **lactose** du lait en glucose et galactose par une bêta-galactosidase, qui se produit normalement au niveau de l'intestin, peut être appliquée au niveau industriel pour produire un sucre plus soluble ayant un meilleur pouvoir sucrant et dont l'acceptabilité par les personnes intolérantes est améliorée. Sa réalisation est toutefois diffi-

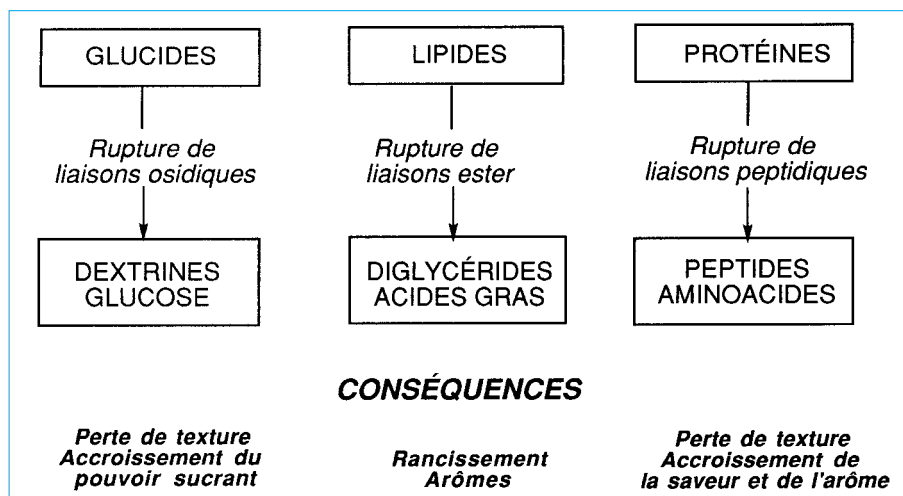


Figure 1 - Réactions d'hydrolyse.

cile car la liaison est très énergétique et le rendement de réaction assez faible.

L'**hydrolyse de l'amidon** de maïs ou de pomme de terre est très répandue.

Un chauffage à 90 °C en milieu hydraté permet déjà de structurer le grain d'amidon par rupture de liaisons hydrogène et de le « gélatiser », ce qui favorise l'hydrolyse de la liaison osidique aussi bien en milieu acide qu'en présence d'amylase. L'hydrolyse acide totale libère du glucose, ce qui provoque une baisse de viscosité, l'apparition de goût sucré et l'accroissement du pouvoir réducteur et de la digestibilité du milieu ; les produits non hydrolysés (dextrines limites) correspondent à de l'isomaltose qui représente les ramifications des chaînes d'amylopectine. Les sirops de glucose ainsi obtenus sont aussi réalisables par des amylases : ils se substituent déjà aux sirops de saccharose.

Déjà présentes dans de nombreux aliments, les amylases interviennent en technologie des céréales : en panification, elles produisent le **glucose** nécessaire à la fermentation panair et à la réaction de brunissement au cours de la cuisson (réaction de Maillard), et les **dextrines** responsables du caractère moelleux de la mie. En brasserie, les amylases apparaissent après germination des grains d'orge et jouent un grand rôle dans la production des sucres fermentescibles.

L'**hydrolyse acide de la cellulose**, autre polymère du glucose, nécessite un milieu acide très concentré en raison de la grande énergie des liaisons osidiques bêta 1-4 reliant les unités glucose. L'hydrolyse enzymatique par les cellulases reste trop peu rentable pour être exploitée industriellement alors que cela pourrait être une source inépuisable de glucose fermentescible en éthanol (biocarburant).

Les lipides

L'**hydrolyse enzymatique de la liaison ester** des lipides par les lipases digestives, ou naturellement présentes dans la plupart des aliments, libère des acides gras, des diglycérides et plus rarement des monoglycérides et du glycérol ; elle peut être **bénéfique** si les acides gras volatils libérés contribuent au profil aromatique du produit (fro-

mages à pâte molle et à croûte fleurie, fromages bleus), ou le plus souvent **indésirable**, si ces acides gras confèrent un goût de rance (cas du lait frais ou de la crème fraîche ayant subi une agitation violente).

En panification, la lipolyse modifie la texture de la pâte (gonflement) alors qu'en malterie, elle participe à l'élaboration du goût de la bière et de sa stabilité.

En technologie des huiles, les acides gras libérés par lipolyse doivent être éliminés sous forme de savons par neutralisation à la soude.

La rupture de la liaison ester des triglycérides en milieu alcalin est aussi un moyen de changer la position des acides gras sur le glycérol (intraestérification) afin de modifier la température de fusion et la texture.

Les lipases peuvent agir dans le sens de la synthèse de liaison ester en milieu anhydre pour produire de nouvelles graisses contenant des acides gras indispensables polyinsaturés ou possédant des propriétés de texture bien définies.

Les protéines

La modification de la structure spatiale des protéines, appelée **dénaturation**, se produit sous l'effet de traitements physiques (surtout thermiques), chimiques (acidification, agents dissociants de liaisons hydrogène tels que l'urée) ou par changement de milieu (présence de sels, d'eau...). Il en résulte une baisse de solubilité (voir une précipitation ou une gélification si la concentration est élevée), une modification des propriétés moussantes et émulsifiantes et une perte des activités biologiques (inactivation des enzymes telles que la phosphatase du lait par la pasteurisation). Souvent, cette dénaturation facilite la digestion des protéines (cas de la cuisson des viandes).

La **dégradation par rupture des liaisons peptidiques** des protéines (protéolyse) en milieu acide, ou par les protéases digestives ou présentes naturellement dans les aliments, libère des peptides ou des acides aminés. Elle provoque :

- la perte de structure des protéines d'où une diminution de viscosité des solutions, une modification de texture

(cas de l'affinage des fromages, de la pâte boulangère) ou de l'aspect (brillance de la bière) ;

- l'apparition du goût typique d'acides aminés et de peptides : sauces provenant de l'autolyse des viandes, des poissons (nuoc mam), des graines de soja, des levures... ;

- une amélioration de la digestibilité (confection d'hydrolysats pour l'alimentation par sondes) sauf en cas de dégradation poussée des acides aminés par décarboxylation en amines toxiques telles que l'histamine des viandes trop mûries ou la tyramine des fromages trop affinés.

Réactions d'oxydation

Elles se produisent surtout au niveau des doubles liaisons d'acides gras insaturés des lipides ou des groupes phénoliques des polyphénols végétaux (*figure 2*).

L'**oxydation des lipides insaturés** est souvent spontanée (autooxydation) et est favorisée par la présence d'oxygène, par la lumière et des catalyseurs (métaux tels que le fer et le cuivre, lipoxygénases). Elle aboutit à des composés très instables, les hydroperoxydes, qui se décomposent eux-mêmes en composés volatils à courte chaîne carbonée (hydrocarbures, aldéhydes, cétones, acides). Il en résulte :

- l'apparition de défauts de goût ou d'arôme (rancidité oxydative),

- la perte d'acides gras polyinsaturés indispensables nutritionnellement (cas des huiles de friture),

- l'apparition, dans le cas de hautes températures, de composés aromatiques cycliques très toxiques (benzopyrène par exemple).

L'**oxydation des polyphénols**, encore appelée « brunissement enzymatique », se produit spontanément au contact de l'air et en présence de polyphénoloxydases chez de nombreux végétaux (pommes de terre, banane...) et aboutit, par l'intermédiaire d'une suite de réactions complexes d'oxydation, de cyclisation et de polymérisation, à des composés bruns insolubles, les **mélanines** (dans la casse oxydative des vins par exemple).

Cette réaction indésirable peut être limitée par inactivation des oxydases (chauffage des moûts), par l'emploi

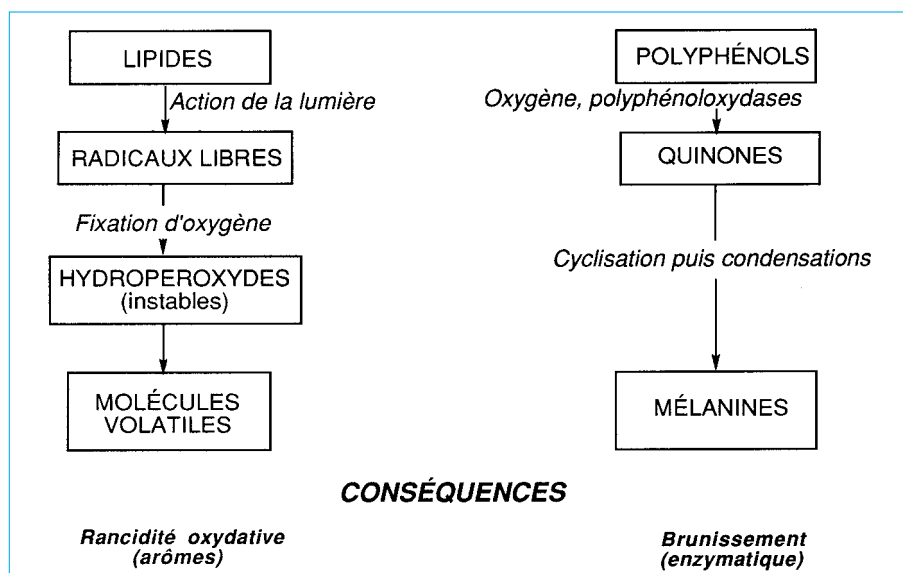


Figure 2 - Réactions d'oxydation.

d'emballages en atmosphère inerte, d'antioxydants tels que l'acide ascorbique ou les sulfites, ou par l'utilisation d'adsorbants des oxydases (bentonite, gélatine).

Réactions de condensation-polymérisation

Parmi les nombreuses réactions possibles (glucide-glucide, protéine-protéine, protéine-polyphénol...), citons surtout la réaction entre protéines et glucides simples (glucose, fructose...), appelée « brunissement non enzymatique » ou **réaction de Maillard** (voir figure 3 et encadré). Elle se produit surtout lors de traitements thermiques (cuisson) en milieu moyennement hydraté et est responsable des propriétés organoleptiques particulières (couleur dorée ou brune, arôme, saveur) des produits cuits (pain, viande, confiserie, chocolat).

Le premier stade de la réaction est simple et consiste en une attaque nucléophile du groupe carbonyle du sucre par les groupes aminés des protéines (résidus de lysine) avec élimination de molécules d'eau. La « **base de Schiff** » obtenue est très instable et subit une série de réarrangements, d'isomérisations, de déshydratations, de coupures puis de polymérisations, suite de réactions qu'on rencontre aussi dans la caramélisation des sucres. Il en résulte, selon les stades :

- la libération de composés volatils odorants tels que aldéhydes, alcools,

molécules cycliques (hydroxy méthyl furfural, arôme caractéristique du pain cuit),

- l'apparition de composés bruns insolubles, les **mélanoïdines**.

La réaction est favorisée en milieu neutre et alcalin, par une humidité relative de 60 à 70 % et une température élevée.

Les incidences sont multiples sur le **plan nutritionnel** :

- blocage des résidus lysyle par la réaction avec une baisse de digestibilité des protéines (surtout par la trypsine pancréatique) et de la disponibilité de la lysine, acide aminé indispensable de croissance (cas du lait en poudre après une longue conservation),
- toxicité des mélanoïdines (grillades),
- intérêt thérapeutique de certains composés de Maillard (prévention de l'agrégation plaquettaire) et, sur le plan organoleptique, puisque outre les modifications de couleur, de goût et d'arôme déjà observés au cours de cuisson, il est possible, en utilisant cette technologie de Maillard, de confectionner des caramels, des arômes de cuisson ou des extraits aux propriétés antioxydantes.

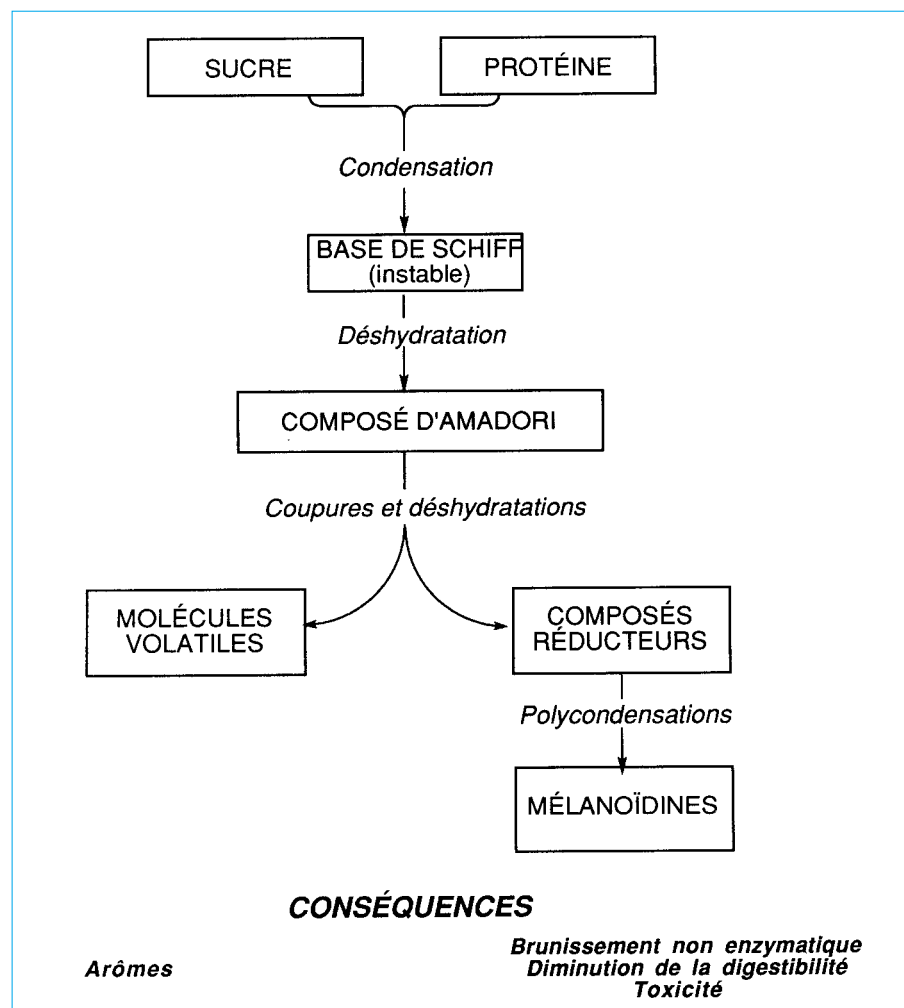


Figure 3 - Réactions de Maillard.

La « réaction de Maillard », réaction universelle ?

Si on la connaît depuis 1912 grâce à Louis-Camille Maillard, surtout par les effets secondaires de la cuisson des aliments contenant des sucres et des protéines (brunissement, arômes), elle est apparue aussi sous une forme plus générale comme une réaction essentielle dans d'autres domaines :

- **Dans le domaine bio-médical**

Elle intervient à 4 niveaux : la réaction elle-même (baisse de digestibilité des protéines et de la disponibilité de la lysine, acide aminé de croissance), les produits intermédiaires (composés réducteurs anti-radicalaires), les composés finals de polymérisation (phénomène de vieillissement des tissus en présence de taux élevés de glucose : glycation de l'hémoglobine, des protéines du cristallin et de l'humeur vitrée des yeux avec l'apparition précoce de la cataracte chez les diabétiques, glycation des tissus conjonctifs tels que la peau ou les parois des artères au cours du vieillissement avec un durcissement et une baisse d'élasticité de ceux-ci).

- **En chimie organique**

C'est la réaction d'attaque nucléophile d'un groupe carbonyle (aux origines diverses comme les sucres, les cétones et aldéhydes...) par une amine primaire, avec obtention, après élimination d'une molécule d'eau, d'une base de Schiff très instable ; cette réaction est à la base de nombreuses synthèses.

- La réaction de Maillard est également un maillon important de la chaîne de réactions de **dégradation des végétaux** dans le sol dans les phénomènes plus généraux impliqués dans la formation de l'humus.

Références

- Belitz H.D., *Food chemistry*, Springer Verlag, Londres, 2^e Edition, **1990**.
- Lorient D., Modifications biochimiques des constituants alimentaires, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des Procédés, Paris, **1998**.