

DOSSIER SCIENTIFIQUE DE L'IFN

N° 11

LES GLUCIDES

Tome 1

Décembre 1999

DOSSIER SCIENTIFIQUE DE L'IFN "LES GLUCIDES"

SOMMAIRE

TOME 1

AVANT-PROPOS (P. LOUISOT)

PARTIE I : STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES (J.P. SICARD, R. CACAN, A. VERBERT)

- I - Oses et di-osides
- II - Oligosides
- III - Polyosides
- IV - Dérivés d'oses et d'osides
- V - Structure des glycoconjugués

PARTIE II : SOURCE, MODE DE PRODUCTION ET PROPRIETES TECHNOLOGIQUES (R. VERCAUTEREN, A. RAPAILLE)

PARTIE III : LES GLUCIDES DANS L'ALIMENTATION (M. CHAMP, D. CASSUTO, S. HERCBERG)

- I - Détermination et méthodes de dosage
- II - La consommation des glucides dans la population française

PARTIE IV : ASPECTS REGLEMENTAIRES (Y. LE BAIL-COLLET, J. AIRIAU, D. BAELE, I. GIACHETTI)

- I - Définitions et critères de qualité des glucides
- II - Emplois licites et illicites
- III - Recommandations et allégations nutritionnelles

TOME 2

PARTIE V : LA SAVEUR DES GLUCIDES (A. FAURION, F. BELLISLE, P. REISER)

- I - Le goût des sucres : neurophysiologie
- II - La perception de la saveur sucrée et ses modulations physiopathologiques
- III - Facteurs influençant la saveur sucrée des glucides

PARTIE VI : DIGESTION ET ABSORPTION (J.J. BERNIER, R. JIAN, T. CORRING, J.F. DESJEUX, B. FLOURIE, Y. BOUHNİK, C. CHERBUT)

- I - Leurs différentes étapes
 - Phase gastrique et vidange gastrique
 - Phase pancréatique
 - Phase grélique
 - Phase colique
- II - Glucides et flore bactérienne colique
- III - Glucides et motricité digestive

PARTIE VII : MECANISMES DE REGULATION (M. FANTINO, N. MEI, B. BECK, P. FERRE, J. GIRARD, F. FOUFELLE)

- I - Glucides, faim et rassasiement
- II - Propriétés des intérocepteurs digestifs. Rôle dans la nutrition
- III - Glucides et régulation neuropeptidique
- IV - Glucides et régulation de l'expression des gènes

TOME 3

PARTIE VIII : METABOLISME

(X. LEVERVE, J.P. RIOU, S. NORMAND, J.C. BRAND-MILLER, P.D. FAIFST, Y. SCHUTZ, K.N. JEEJEBHOY, P. LEFEBVRE, F. PIRNAY, G. LUC, Y. RAYSSIGUIER, C. COUDRAY, C. REMESY, J.P. CEZARD, S. ZARRABIAN, J.P. HUGOT, C. VERNY, A. HEURTIER, M.P. HERVY, A. GRIMALDI)

- I - Le glucose : un nutriment essentiel ?
- II - Biodisponibilité des glucides et production hépatique de glucose
- III - Index glycémique des aliments
- IV - Glucides et bilan énergétique
- V - Glucides et énergétique musculaire
- VI - Glucides et performance physique
- VII - Glucides alimentaires et lipides plasmatiques chez l'homme
- VIII - Glucides et biodisponibilité des micronutriments
- IX - Développement et biodisponibilité des glucides
Aspects physiologiques et pathologiques
- X - Métabolisme des glucides et vieillissement

AVANT-PROPOS

Poursuivant dans la ligne de ses précédentes productions scientifiques, l'Institut Français pour la Nutrition publie aujourd'hui la première partie d'un **Dossier Scientifique** consacré aux **Glucides**.

Ce premier tome rassemble la structure et les propriétés physico-chimiques des glucides, leurs sources, modes de production et propriétés technologiques, leur place dans l'alimentation et les aspects réglementaires les concernant.

Dans un second tome apparaîtront les questions de saveur, les problèmes de digestion et d'absorption, de métabolisme et de régulation de leur consommation.

Fidèle à la tradition de ses Dossiers Scientifiques, l'Institut Français pour la Nutrition a choisi les meilleurs auteurs du domaine, tant dans les milieux universitaires que dans le cadre industriel et les administrations. C'est dire d'avance l'originalité et la complémentarité d'opinions qui caractérise cet ouvrage, lequel n'a aucun équivalent.

Je tiens à remercier très sincèrement tous ceux qui n'ont ménagé ni leur temps, ni leur peine pour rédiger les différents chapitres, tout en restant dans des volumes raisonnables rendant la consultation facile. Nous devons une reconnaissance toute particulière à Francis BORNET qui a accepté la délicate tâche de coordination des auteurs.

Nul doute que ce nouveau Dossier Scientifique trouvera auprès des enseignants, des nutritionnistes dans toutes leurs composantes, des scientifiques de toutes origines, des industriels et des administrations, le succès qu'il mérite, sur un sujet difficile et en constante évolution. La Nutrition bien comprise ne peut que tirer avantage de la production de tels documents.

Professeur Pierre LOUISOT
Président de l'Institut Français pour la Nutrition

LISTE DES AUTEURS

Sous la coordination de :

Dr. Francis BORNET

ERIDANIA BEGHIN-SAY
Vilvoorde Research and Development Centre
Havenstraat 84
B- 1800 VILVOORDE

Jean AIRIAU

Chambre Syndicale des Raffineurs
et Conditionneurs de Sucre de France
23 Avenue d'Iéna
75116 PARIS

Dominique BAELDE

DGCCRF
59 Boulevard Vincent Auriol
Télédoc 251
75703 PARIS CEDEX 13

Pr. René CACAN

Université des Sciences et Technologie
Cité Scientifique Bât. C9
59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

Dr. Dominique-Adèle CASSUTO

CEDUS
30 Rue de Lübeck
75116 PARIS

Martine CHAMP

INRA-LTNA
B.P. 527
Rue de la Géraudière
44026 NANTES CEDEX 03

Ismène GIACHETTI

BESTFOODS France
5-7 Rue de la Renaissance
92187 ANTONY CEDEX

Dr. Serge HERCBERG

ISTNA-CNAM
5 Rue de Verbois
75003 PARIS

| | |
|----------------------------|--|
| Yves LE BAIL-COLLET..... | ERIDANIA BEGHIN-SAY Nutrition and Health Service Vilvoorde Research and Development Centre Havenstraat 84 B-1800 VILVOORDE |
| A. RAPAILLE | CERESTAR Research and Development Centre Havenstraat 84 B-1800 VILVOORDE |
| Jean-Philippe SICARD | ROQUETTE Frères 62136 LESTREM |
| Pr. André VERBERT | Université des Sciences et Technologie Cité Scientifique Bât. C9 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX |
| Ronny VERCAUTEREN..... | CERESTAR Research and Development Centre Havenstraat 84 B-1800 VILVOORDE |

.../...

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

| FIGURES | <u>Page</u> |
|--|-------------|
| <u>Figure 1</u> : Principaux mono-di et oligosides d'intérêt alimentaire | 5 |
| <u>Figure 2</u> : Polyosides alimentaires | 6 |
| <u>Figure 3</u> : Polyols dérivés d'oses et d'osides | 20 |
| <u>Figure 4</u> : Structure et intégration des glycolipides dans la membrane | 26 |
| plasmique | |
| <u>Figure 5</u> : Les trois types de structure de glycannes des..... | 28 |
| N-glycosylprotéines | |
| <u>Figure 6</u> : Structure de quelques O-glycannes | 29 |
| <u>Figure 7</u> : Structure des protéoglycannes..... | 31 |
| <u>Figure 8</u> : Le glycosyl phosphatidyl inositol (GPI) | 32 |
| <u>Figure 9</u> : Apparence microscopique des différents amidons granulaires | 38 |
| <u>Figure 10</u> : Extraction par voie humide de l'amidon | 41 |
| <u>Figure 11</u> : Modifications des comportements rhéologiques des amidons..... | 44 |
| avant et après réticulation | |
| <u>Figure 12</u> : Action enzymatique sur l'amidon..... | 45 |
| <u>Figure 13</u> : Production des maltodextrines et des sirops de glucose | 47 |
| <u>Figure 14</u> : La liquéfaction acide de l'amidon | 48 |
| <u>Figure 15</u> : La liquéfaction enzymatique de l'amidon | 48 |
| <u>Figure 16</u> : Synthèse des cyclodextrines par la cyclodestrine glucano- | 50 |
| transférase | |
| <u>Figure 17</u> : Production industrielle des polyols | 53 |
| <u>Figure 18</u> : Production du sucre | 55 |
| <u>Figure 19</u> : Production industrielle des fructo-oligosaccharides issus..... | 57 |
| de l'inuline | |
| <u>Figure 20</u> : Préparation enzymatique des fructo-oligosaccharides | 58 |
| <u>Figure 21</u> : Formation d'isomaltulose par transglucosidation enzymatique | 58 |
| du saccharose | |

| | |
|---|-----|
| <u>Figure 22</u> : Hydrogénation de l'isomaltulose en isomalt | 59 |
| <u>Figure 23</u> : Production du lactose alimentaire | 60 |
| <u>Figure 24</u> : Relations entre les principales méthodes de mesure des fibres..... alimentaires | 79 |
| <u>Figure 25</u> : Méthodes de mesure de l'amidon résistant..... | 88 |
| <u>Figure 26</u> : Schéma analytique de la méthode de dosage des fibres..... proposée par l'AOAC | 89 |
| <u>Figure 27</u> : Apports en glucides selon l'âge et le sexe | 101 |
| <u>Figure 28</u> : Apports en glucides selon l'IMC | 103 |

| TABLEAUX | <u>Page</u> |
|---|--------------------|
| <u>Tableau I</u> : Types de liaisons monosaccharides-acides aminés dans | 27 |
| les glycoprotéines humaines | |
| <u>Tableau II</u> : Structure des unités de répétitions des glycosamino- | 30 |
| glycannes | |
| <u>Tableau III</u> : Composition des granules de l'amidon | 38 |
| <u>Tableau IV</u> : Composition de différents sirops de maltose | 49 |
| <u>Tableau V</u> : Propriétés des amidons natifs..... | 63 |
| <u>Tableau VI</u> : Pouvoir sucrant des glucides, mesuré en solution..... | 67 |
| par rapport au sucre | |
| <u>Tableau VII</u> : Pouvoir sucrant des polyols | 71 |
| <u>Tableau VII</u> : Propriétés physiques des polyols | 71 |
| <u>Tableau IX</u> : Apports en glucides : enfants et adolescents..... | 98 |
| <u>Tableau X</u> : Apports en glucides : adultes | 99 |
| <u>Tableau XI</u> : Caractéristiques de la population | 100 |
| <u>Tableau XIIIa</u> : Consommation en glucides chez l'enfant et l'adolescent | 101 |
| <u>Tableau XIIIb</u> : Consommation en glucides chez l'adulte | 101 |
| <u>Tableau XIII</u> : Apport de glucides selon les classes d'âge et le sexe | 102 |
| <u>Tableau XIV</u> : Apport de macronutriments selon les niveaux d'apport | 103 |
| en énergie chez l'adulte | |

Partie I

STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

La famille des glucides alimentaires est caractérisée par une grande diversité structurale et fonctionnelle. Dans ce chapitre nous avons choisi de nous en tenir aux glucides végétaux constitués de D-glucose et (ou) de D-fructose ; en outre, nous avons traité du cas du lactose.

Ces produits naturels étant, le plus souvent, doués d'une forte réactivité chimique, nous aborderons également le cas de certains de leurs dérivés présentant un intérêt en application alimentaire, du fait de propriétés diététiques ou technologiques particulières.

I - OSES ET DI-OSIDES

P.J. SICARD, PH. OLIVIER, S. COMINI

Dans ce groupe figurent des produits qui jouent un rôle essentiel dans l'alimentation humaine, que ce soit chez l'enfant (lactose) ou chez l'adulte (glucose, saccharose).

1 - D-GLUCOSE

Le **D-glucose** est le sucre physiologique par excellence (Figure 1A). Dans la nature, il est présent à l'état libre dans les fluides biologiques, les fruits (sucre de raisin), le miel. Il existe également sous forme combinée avec d'autres oses comme dans le saccharose (Figure 1D) ou le lactose (Figure 1G), ou encore sous forme polycondensée comme dans l'amidon (Figures 2A et 2B), le glycogène, la cellulose et leurs produits d'hydrolyse intermédiaire.

Le D-glucose existe sous trois formes cristallines : α -D-glucose anhydre, α -D-glucose monohydrate et β -D-glucose anhydre. C'est l' α -D-glucose monohydrate qui est le plus important : il est obtenu par double conversion enzymatique de l'amidon.

En solution les diverses formes du D-glucose sont interconvertibles, ce qui se traduit par le phénomène de mutarotation : quelle que soit la forme de D-glucose mise en solution, le pouvoir rotatoire spécifique obtenu à l'équilibre est égal à $+ 52^{\circ}7$.

A 25°C , la solubilité du D-glucose est de 74 g dans 100 ml d'eau. Chimiquement, le D-glucose est défini comme un aldose dont la fonction pseudo-aldéhydique possède un pouvoir réducteur élevé. Cette propriété explique la propension du D-glucose à donner lieu à la réaction de Maillard, qui se traduit par l'apparition de composés colorés lorsqu'il est chauffé en présence de composés aminés.

Le pouvoir sucrant du D-glucose ne représente que 70 % de celui du saccharose. Son pouvoir calorifique, comme celui de la plupart des glucides décrits ici, s'élève à 4 Kcal/g.

2 - D-FRUCTOSE

Le **D-fructose** (Figure 1B) est lui aussi très répandu dans la nature. Il s'y rencontre à l'état libre dans de nombreux fruits. Combiné au D-glucose, il forme le saccharose (Figure 1D). Dans les racines ou tubercules de certaines plantes (chicorée, dahlia, topinambour), il se retrouve à l'état polycondensé, sous forme d'inuline (Figure 2D) dont la biosynthèse résulte d'un processus de transfructosylation du saccharose.

Le D-fructose peut être obtenu à partir de sucre inverti, d'isoglucose (Figure 1E) ou d'inuline hydrolysée, en utilisant la chromatographie liquide continue, qui permet d'isoler une fraction enrichie à plus de 90 % de D-fructose, dont il est aisé de l'isoler sous forme de cristaux orthorhombiques par addition d'éthanol.

Le D-fructose donne lieu, lui aussi, au phénomène de mutarotation : à 30°C, une solution de D-fructose dans l'eau renferme 2 % d' α -D-pyranose, 70 % de β -D-pyranose, 5 % d' α -D-furanose et 23 % de β -D-furanose ; le pouvoir rotatoire spécifique est alors de - 92°.

Cet équilibre varie en fonction de la température [1]. Lorsque celle-ci s'élève, la proportion de β -D-fructofuranose augmente ; or comme cet isomère est moins sucré que le β -D-fructopyranose, la conséquence est que le pouvoir sucrant du fructose diminue avec la température. Il est de 170 à 180 % de celui du saccharose dans le cas du β -D-fructopyranose cristallisé, pour tomber à 145 % avec le fructose en solution à 5°C et à 80 % lorsque la température de la solution atteint 60°C [2].

Le D-fructose est labile. En solution aqueuse il donne lieu à la formation de produits de condensation colorés. En milieu acide et à température élevée, il a tendance à se transformer en 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF).

3 - SACCHAROSE - SUCRE INVERTI - ISOGLUCOSES

Le **saccharose** (Figure 1D) est avec le lactose (Figure 1G) le di-oside naturel le plus consommé. Ses propriétés organoleptiques et physico-chimiques, ainsi que la facilité avec laquelle il est obtenu industriellement sous forme pure, cristallisée, en font l'édulcorant de référence [3].

Très répandu dans le règne végétal, il y joue le rôle de substance de réserve ; c'est ainsi qu'il est présent dans de nombreux fruits, des graines, des feuilles, des fleurs et des racines.

A l'origine, produit exotique extrait de la canne à sucre, le saccharose est devenu, au dix-neuvième siècle, une production des pays tempérés, grâce à la mise au point de son extraction de la betterave sucrière. En Amérique du Nord, on l'extrait de la sève d'érable, sous forme de sirop.

Figure 1 : Principaux mono - di - et oligosides d'intérêt alimentaire.

Figure 2 : Polyosides alimentaires.

La production mondiale de saccharose atteint 120 millions de tonnes et dans les pays développés les rendements dépassent 10 t/ha.

Le saccharose obtenu industriellement se présente sous forme de cristaux monocliniques anhydres, peu hygroscopiques. A 20°C, la solubilité du saccharose dans l'eau est de 66,7 %. Il n'est pas réducteur, ce qui représente un avantage dans nombre d'utilisations alimentaires. En revanche, il le devient après hydrolyse acide ou enzymatique, qui libère des quantités équimoléculaires de D-glucose et de D-fructose (Figure 1E).

Industriellement, deux types d'inversion sont pratiqués :

- L'inversion totale qui produit un mélange 50/50 de D-glucose et de D-fructose :
L'inverti total se présente sous forme d'un sirop qui ne peut être concentré au-delà de 66 % de matière sèche (MS), en raison de la tendance du D-glucose à cristalliser au-delà de cette limite.

- L'inversion aux deux tiers qui produit un mélange équimoléculaire de saccharose/glucose/fructose :
Ce mélange ternaire est plus soluble et peut être concentré jusqu'à 73 % de MS.

Lors de l'hydrolyse totale du saccharose, le pouvoir rotatoire spécifique de la solution change de signe et passe de + 65° à -19°, phénomène auquel l'inversion doit son nom.

Au cours des trente dernières années, la position jugée inexpugnable du saccharose a pu être battue en brèche par l'émergence d'une nouvelle famille d'édulcorants issus tout d'abord de l'amidon de maïs. A l'origine de cette situation, il faut placer la découverte d'un nouveau système enzymatique

d'origine microbienne, susceptible d'isomériser le D-glucose en D-fructose, avec élévation correspondante du pouvoir sucrant du mélange [4]. Les produits résultant de cette transformation ont été appelés « **isoglucoses** » (Figure 1E). Leurs propriétés sont très voisines de celles du saccharose inversé.

La première génération d'isoglucose obtenue par isomérisation d'un hydrolysât d'amidon à 97 DE (c'est-à-dire renfermant 94 % de D-glucose) avait une teneur en D-fructose de 42 % de MS.

Pour satisfaire certains utilisateurs, il a fallu ensuite créer un isoglucose de seconde génération à 55 % de fructose, ce qui n'a été possible qu'en adjoignant une chromatographie à l'isomérisation. Ce dernier produit est largement utilisé en remplacement du saccharose dans des boissons, des glaces ou de la pâtisserie.

Actuellement, la production mondiale d'isoglucose atteint 10 millions de tonnes, dont 8 pour les seuls USA.

4 - MALTOSE

Le **maltose** ou α -D-glucopyranosyl-1,4-D-glucopyranose (Figure 1F), aussi appelé sucre de malt, n'existe dans la nature que sous forme transitoire, comme produit de la dégradation enzymatique de l'amidon. Industriellement, on ne peut l'obtenir pur, mais seulement sous forme de sirops dont la concentration en maltose vrai varie de 50 % à 85 % [5].

L'obtention de maltose pur cristallisé n'est possible que par cristallisations successives dans l'éthanol, c'est pourquoi ce produit n'a jamais trouvé d'applications alimentaires.

Les sirops de maltose sont utilisés en confiserie, en conserverie et en brasserie. Le maltose est réducteur. Son pouvoir sucrant est faible (40 % de celui du saccharose).

5 - LACTOSE ET DERIVES

Le **lactose** ou sucre du lait peut être décrit comme β -D-galactopyranosyl-1,4-D-glucopyranose (Figure 1G). Naturellement produit par les mammifères, on le retrouve à une concentration de 6 à 7 % dans le lait humain et à 4 à 5 % dans le lait de vache.

Il se présente sous 2 formes isomères : forme α monohydratée et forme β anhydre, également réductrices. Ces deux formes peuvent être obtenues à partir de lactosérum purifié en utilisant des barèmes de cristallisation différents. La forme α monohydrate est la forme usuelle, que l'on utilise comme excipient pharmaceutique. Elle se présente sous forme de cristaux monocliniques stables à l'air, mais qui se déshydratent à partir de 120°C. Le lactose α est sujet au phénomène de mutarotation : en solution son pouvoir rotatoire spécifique s'équilibre à + 52°6.

Pour pallier certains de ses inconvénients technologiques (faible solubilité dans l'eau, pouvoir sucrant insuffisant) ou physiologiques (phénomènes d'intolérance), il est possible de soumettre le lactose à une hydrolyse enzymatique qui libère un mélange équimoléculaire de D-glucose et de D-galactose. Alors que le pouvoir sucrant du lactose n'est que de 20 %, celui du D-glucose est de 70 % et celui du D-galactose de 60 % ; en outre ces deux oses sont beaucoup plus solubles dans l'eau que le lactose [6].

Le pouvoir réducteur est lui aussi fortement augmenté par l'hydrolyse, ce qui renforce l'intérêt que peuvent présenter les « lactolysés » dans la confection de produits caramélisés.

6 - TREHALOSE

L'isomère naturel du **tréhalose** ou α -D-glucopyranosyl-1,1- α -D-glucopyranose (**Figure 1H**) est un diholoside que l'on rencontre dans de nombreux champignons, levures, algues ou plantes xérotolérantes telles que *Craterostigma plantagineum* ou *Selaginella lepidophylla*.

Alors qu'il peut exister des formes α - β et β - β de tréhalose, seule la forme α - α présente un intérêt applicatif. Il est possible de l'obtenir soit par extraction de *Saccharomyces cerevisiae*, soit par transformation enzymatique du saccharose ou de l'amidon [7].

Obtenu normalement sous forme de dihydrate, l' α - α -tréhalose se présente alors sous forme de cristaux orthorhombiques faiblement sucrés. Il est non réducteur et doté d'une stabilité chimique élevée.

Le tréhalose est métabolisable par les organismes supérieurs car ils produisent l'enzyme tréhalase, il est donc envisageable de l'utiliser comme nutriment sous forme de soluté injectable.

Dans le domaine alimentaire, le tréhalose présente un intérêt comme agent protecteur dans les produits déshydratés. Il possède la propriété de former des structures vitreuses non hydroscopiques capables de piéger les arômes.

Enfin, le tréhalose peut être utilisé comme cryoprotecteur pour la conservation des protéines à intérêt thérapeutique.

BIBLIOGRAPHIE

1. HYVÖNEN L., VARO P., KOIVISTOINEN P. - Tautomeric equilibria of D-Glucose and D-Fructose : Polarometric Measurements. J. Food Sci., 1977, 42, 62-63.
2. DOTY T.E., VANNINER E.D. - Sweetness of Fructose, Food Proces. Ind., May 1978, 18.
3. MATHLOUTHI M., REISER E. - Le Saccharose : Propriétés et Applications. Paris, Polytechnica, 1995.
4. CHAPLIN M.F., BUCKE C. - Enzyme Technology. Cambridge, Cambridge University Press, 1990.
5. SAHA B.C., ZEIKUS J.G. - Biotechnology of Maltose Syrup Production. Process Biochem. June 1987, 78-82.
6. GOURSAUD J. - Biotransformations du lactose, IAA, Mai 1983, 349-357.

II - OLIGOSIDES

P.J. SICARD, PH. OLIVIER, S. COMINI

1 - SIROPS DE GLUCOSE

Les **sirops de glucose** représentent une famille de produits d'hydrolyse acide ou enzymatique de l'amidon dont le DE (DE = dextrose équivalent qui mesure le pouvoir réducteur résultant de cette hydrolyse, en prenant comme référence la valeur 100 pour l' α -D-glucose pur) est compris entre 20 et 100 (Figure 1I). Ils se présentent sous forme liquide ou sous forme atomisée.

Leurs propriétés varient en fonction directe du degré d'hydrolyse qui les caractérise : plus ce dernier est élevé et plus ils sont réducteurs, sucrés, fermentescibles [1].

Leurs utilisations alimentaires sont très nombreuses : boissons non alcoolisées, conserves, glaces, pâtisserie, confiserie, biscuiterie, ...

2 - FRUCTO-OLIGOSACCHARIDES

Ainsi qu'il a déjà été mentionné, certaines plantes utilisent le D-fructose comme substance de réserve en le polycondensant sous forme d'inuline (Figure 2D). Celle-ci peut être dégradée enzymatiquement pour l'obtention de sirops à plus de 90 % en D-fructose.

Cependant, si la dégradation enzymatique est effectuée dans des conditions ménagées, celle-ci produit des termes intermédiaires : 1-kestose ou fructosyl saccharose (G-F-F), nystose (G-F-F-F), 1-fructosylnystose (G-F-F-F-F), etc... [2]. Commercialement, le produit constitué du mélange de ces divers composés est connu sous le nom de Raftilose[®].

Il est possible d'obtenir un produit analogue en utilisant non plus une hydrolyse enzymatique mais une réaction de transfructosylation en soumettant le saccharose à l'action d'une transfructosidase, le produit correspondant répond alors au nom commercial d'Actilight[®].

L'intérêt principal des **fructo-oligosaccharides** en nutrition humaine réside dans leur action bifidogène et leur pouvoir calorique réduit (2 Kcal/g). Du point de vue organoleptique, ils se rapprochent du saccharose quoique présentant un pouvoir sucrant inférieur (60 %). En technologie alimentaire, ils sont rétenteurs d'eau et dotés de propriétés texturantes satisfaisantes. Stables en milieu neutre et à des températures allant jusqu'à 150° C, ils s'hydrolysent en glucose + fructose aux pH inférieurs à 3,0.

3 - GALACTO-OLIGOSACCHARIDES

Récemment, dans le cadre du programme « Glycobiotechnologies », les chercheurs japonais ont développé plusieurs familles de composés résultant de réactions enzymatiques de transfert opérées sur le lactose seul ou sur des mélanges de lactose et de saccharose. Dans le premier cas le produit obtenu est un galacto-oligosaccharide : Gal-(Gal)_n-Glu ou Gal-(Gal)_n-Gal où n varie de 1 à 4. Dans le second cas, il s'agit principalement de lactosylfructose : Gal-Glu-Fru.

Les divers produits ont en commun une activité bifidogène élevée.

4 - CYCLODEXTRINES

Bien que découvertes depuis plus d'un siècle, les **cyclodextrines** ne sont réellement devenues des produits d'importance industrielle que depuis une quinzaine d'années [3].

Les cyclodextrines résultent de l'action de l'enzyme cycloglucanotransférase (CGTase) sur des fragments linéaires d'amidon. Cet enzyme commence par découper des fragments constitués par l'enchaînement de 6 à 8 unités glucose pour les cycliser ensuite, conduisant ainsi à des structures toriques dotées de propriétés particulières (Figure 1J).

La répartition des groupements OH à la périphérie des cyclodextrines leur confère un caractère amphiphile : leur surface extérieure est hydrophile alors que leur cavité centrale est hydrophobe, ce qui leur permet de complexer des molécules aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques hydrophobes en leur conférant une hydrophilité apparente.

Cette aptitude permet d'utiliser les cyclodextrines dans des domaines d'applications très divers :

- encapsulation moléculaire de principes actifs thérapeutiques ou phytosanitaires,
- piégeage et stabilisation d'arômes,
- piégeage et concentration de substances toxiques,
- complexation du cholestérol,
- réalisation de phases chirales pour la séparation d'énantiomères.

Le type de complexation auquel donnent lieu les cyclodextrines étant réversible, les propriétés des molécules hôtes peuvent se manifester à nouveau après décomplexation. Dans le tractus digestif celle-ci peut avoir lieu au niveau des récepteurs organoleptiques pour les arômes ou au niveau de la muqueuse intestinale pour les molécules thérapeutiques. Bien que résistant mieux que l'amidon aux actions amylolytiques, les cyclodextrines sont dégradées au niveau de l'intestin grêle et du colon.

BIBLIOGRAPHIE

1. Critical Data Tables, Corn Refiners Association, Washington D.C.
2. FUCHS A. - Current and Potential Food and Non-Food Applications of Fructans. Biochem. Soc. Trans., 1991, 3, 555-560.
3. DUCHENE D. - Cyclodextrines and Their Industrial Uses. Paris, Editions de la Santé, 1987.

III - POLYOSIDES

P.J. SICARD, PH. OLIVIER, S. COMINI

1 - AMIDON ET DERIVES

L'**amidon** est la substance de réserve pour la majorité des végétaux. A l'état natif, il se présente sous forme de granules de formes diverses dont les dimensions vont de 1 à 200 microns. Ces granules sont constitués de l'association de deux polymères : l'amylose et l'amylopectine.

L'**amylose** (Figure 2A), résulte de l'enchaînement linéaire par liaison α -1,4 d'unités anhydroglucose. Le degré de polymérisation moyen est compris entre 10^2 et 10^4 . En solution l'amylose adopte une structure hélicoïdale à six unités glucose par tour. Par son aptitude à former des clathrates colorés avec la molécule d'iode, l'amylose est à l'origine de la réaction dite du « bleu à l'iode » qui caractérise un amidon non dégradé.

L'**amylopectine** (Figure 2B) présente une structure branchée où des fragments linéaires de type amylose sont associés entre eux par des liaisons α -1,6. L'amylopectine est caractérisée par un degré de polymérisation qui peut s'élever jusqu'à 10^6 . Elle présente une régularité structurale qui est à l'origine de la micro-cristallinité du granule d'amidon, laquelle se traduit par l'apparition d'une « croix de Malte » lors de l'observation microscopique de granules natifs en lumière polarisée.

Dans les plantes amylogènes exploitées industriellement (pomme de terre, manioc, maïs, blé), les proportions sont de 20-25 % d'amylose et de 80-75 % d'amylopectine.

Les granules d'amidon sont extraits de grains, racines ou tubercules, en milieu aqueux. Au stade ultime du raffinage on obtient ainsi une suspension à 40 % ou lait d'amidon, qui peut être utilisée en l'état ou filtrée en vue de sécher l'amidon [1].

L'amidon natif, ou cru, n'est pas digestible. Il faut donc le déstructurer pour que passent en solution les molécules d'amylose et d'amylopectine qui deviennent alors substrats possibles pour les enzymes amylolytiques. La destruction est obtenue par cuisson : l'apport d'énergie thermique permet de détruire les liaisons hydrogène inter-moléculaires qui assurent la cohésion du granule. Selon l'origine variétale de l'amidon, sa température d'empesage ou gélification varie de 65 à 75°C.

L'amidon utilisé à des fins alimentaires subit généralement des modifications qui permettent une mise en oeuvre plus aisée, améliorant ses caractéristiques technologiques ou sa digestibilité. Il existe donc une famille de dérivés de l'amidon dans laquelle il conserve son caractère de polymère tout en ayant acquis de nouvelles caractéristiques :

- **Amidons pré-gélatinisés** : ces amidons sont soumis à une double opération de cuisson-déshydratation sur tambour sécheur. Ayant perdu leur structure native, ils deviennent solubles à froid.
- **Amidons extrudés** : la cuisson-extrusion permet, elle aussi, de déstructurer l'amidon natif et de le rendre utilisable à température ambiante.
- **Dextrines** : la dextrinification consiste en un traitement thermique de l'amidon à sec en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique. Il en résulte une combinaison de réactions d'hydrolyse et de transglycosylation aboutissant à la formation de structures macromoléculaires solubles à froid, mais qui présentent des liaisons atypiques responsables de leur digestibilité partielle.
- **Maltodextrines** : les maltodextrines, obtenues par voie acide ou enzymatique sont les premiers termes des dérivés d'hydrolyse qui aboutissent ensuite aux sirops de glucose. Etant donné la propension de l'amidon à rétrograder lorsqu'il n'est que faiblement hydrolysé, les maltodextrines dont le DE est, par définition, inférieur à 20, n'existent que sous forme atomisée.
- **Amidons fluidifiés** : ces amidons subissent une hydrolyse acide alors qu'ils sont sous forme granulaire. Ceci contribue à diminuer leur viscosité à la cuisson.
- **Amidons chimiquement modifiés** : le traitement chimique de l'amidon, qui peut être réalisé sur de l'amidon natif, lors du processus de cuisson-extrusion ou avant pré-gélatinisation, permet de lui conférer de nouvelles propriétés qui, le plus souvent, se traduisent par une résistance accrue aux phénomènes de cisaillement ou à la rétrogradation.

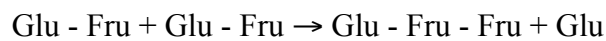
La réactivité chimique de l'amidon se situe au niveau des trois groupements OH portés par chaque unité glucose (Figure 2C).

La résistance au cisaillement est conférée par des réactions de réticulation permettant d'établir des liaisons covalentes entre deux chaînes d'amidon. Les réactifs utilisés à cet effet et dont le caractère alimentaire a été officiellement reconnu, sont l'oxychlorure de phosphore, le trimétaphosphate de sodium et l'acide adipique.

En ce qui concerne la résistance à la rétrogradation, elle s'obtient par substitution soit en formant des acétates d'amidon avec l'anhydride acétique, soit en formant des éthers en faisant réagir l'amidon avec de l'oxyde de propylène en milieu alcalin. Il convient d'indiquer que pour obtenir un effet significatif, il n'est pas besoin d'un degré de substitution élevé : le fait de modifier 1 % des résidus glucose suffit à changer de façon appréciable le comportement de l'amidon natif.

2 - INULINE

L'**inuline** (Figure 2D) est un polyoside qui permet à certains végétaux de constituer des réserves hydrocarbonées à partir du saccharose. Elle résulte en effet d'un processus de transfructosylation qui peut se formuler ainsi :



Par élongation successive il est possible d'obtenir des molécules qui, pour un reste glucose, comportent de 3 à 36 unités fructose.

En raison de ses propriétés physiologiques, l'inuline a récemment trouvé des débouchés dans le domaine alimentaire. Elle est en effet hypocalorique (1 Kcal/g), hypocariogène et se comporte comme une fibre alimentaire [2].

On l'extrait de racines de chicorée selon une technologie analogue à celle utilisée pour la sucrerie de betteraves.

3 - POLYDEXTROSE

C'est un produit complexe obtenu en condensant à haute température 89 % de D-glucose et 10 % de D-sorbitol, en présence de 1 % d'acide citrique. On obtient ainsi un produit de masse moléculaire voisine de 1.000, soluble dans l'eau, hypocalorique (1 Kcal/g) qui peut être utilisé dans les boissons comme fibre soluble ou en confiserie, en association avec des édulcorants intenses, comme substitut de sucres.

BIBLIOGRAPHIE

1. WHISTLER R.L., BEMILLER J.N., PASCHALL E.F. - Starch Chemistry and Technology. New-York, Academic Press, 1984.
2. VANDORPE J. - Use of Inulin in Food Processing. Die Stärke, 1987, 335-343.

IV - DERIVES D'OSSES ET D'OSIDES

P.J. SICARD, PH. OLIVIER, S. COMINI

Bien que le lactose, le saccharose et l'amidon demeurent et de très loin, les glucides les plus consommés, la recherche de nouvelles propriétés technologiques ou physiologiques a conduit à les transformer par diverses voies susceptibles de faire apparaître des fonctionnalités nouvelles.

Parmi les transformations qui ont conduit aux résultats les plus intéressants, il faut citer la transformation des oses en **polyols** par voie fermentaire ou par hydrogénation catalytique sous haute pression. Ces polyols présentent sur les sucres l'avantage d'une meilleure stabilité chimique, d'une absence de cariogénicité, d'être non insulino-gènes et, pour certains, d'un pouvoir calorique nettement diminué. Leur domaine d'utilisation le plus important est actuellement dans la confiserie (bonbons de sucre cuit, gommages à mâcher, tablettes) et dans la pharmacie.

1 - ERYTHRITOL

C'est le dernier né de la série des polyols alimentaires (Figure 3A). Son procédé de production mis au point au Japon repose sur la transformation du glucose par une levure osmophile.

L'**érythritol** présente 60 à 70 % du pouvoir sucrant du saccharose ; il est non cariogène, hypocalorique (0,3 Kcal/g), présente une chaleur de dissolution dans l'eau négative (- 23,3 cal/g) et possède des propriétés technologiques analogues à celles des autres polyols [1].

2 - XYLITOL

Ce pentitol (Figure 3B) est obtenu par hydrogénation catalytique du xylose. Il présente des propriétés anti-cariogènes intéressantes et connaît actuellement un développement important dans le chewing-gum sans sucre. Son pouvoir sucrant est voisin de celui du saccharose [2].

Figure 3 : Polyols dérivés d'oses et d'osides.

3 - D-SORBITOL

Obtenu par hydrogénation catalytique du D-glucose, le **D-sorbitol** est, avec la glycérine, le polyol le plus utilisé. Ses propriétés font de lui un édulcorant de remplacement (pouvoir sucrant = 70 %), un agent rétenteur d'eau, un plastifiant ou un intermédiaire de synthèse pour l'industrie chimique. L'une des caractéristiques intéressante du D-sorbitol cristallisé est sa chaleur de dissolution dans l'eau fortement négative (- 26,5 cal/g), ce qui se traduit par un « cooling effect » important lorsqu'il est conditionné sous forme de tablettes aromatisées au menthol [2].

4 - D-MANNITOL

Contrairement aux autres polyols, le **D-mannitol** présente une solubilité dans l'eau assez faible [2]. Cette caractéristique, ajoutée à une bonne aptitude à la compression fait du D-mannitol un ingrédient alimentaire et un excipient pharmaceutique de choix. Pour l'obtenir, il faut hydrogéner des sirops riches en D-fructose, après quoi il est facile à cristalliser.

5 - MALTITOL

Le **maltitol** est obtenu par hydrogénation du maltose (Figure 3E). Nous avons vu que le maltose n'est pas disponible industriellement à l'état pur ; pour obtenir le maltitol à l'état pur il faut hydrogéner des sirops riches en maltose puis séparer le maltitol par chromatographie et cristallisation.

Le maltitol a des propriétés physico-chimiques et un pouvoir édulcorant voisins de ceux du saccharose qu'il peut donc concurrencer dans certaines de ses applications.

A côté du maltitol pur cristallisé, il existe des **sirops de maltitol** qui en renferment de 55 à 75 % sur MS. L'archétype en est le Lycasin 80/55[®] qui est utilisé dans les domaines alimentaire et pharmaceutique, en substitution des sirops de glucose [2].

6 - SIROPS DE GLUCOSE HYDROGENES

Pour stabiliser les sirops de glucose sans porter atteinte à leurs propriétés intrinsèques, il est possible de les hydrogéner ce qui a pour effet de faire disparaître la réactivité chimique de l'extrémité pseudo-aldéhydique (Figure 3F).

Les **sirops de glucose hydrogénés** ont les mêmes domaines d'application que les sirops de glucose. Leur dégradation conduit à un mélange de D-glucose et de D-sorbitol qui sont normalement métabolisés [2].

7 - ISOMALT

L'**isomalt** n'est pas un produit pur mais est constitué d'un mélange équimoléculaire de glucosyl-sorbitol et de glycosyl-mannitol, résultant de l'hydrogénation de l'isomaltulose, lequel dérive de la transformation enzymatique du saccharose [2]. L'isomalt ou Palatinit® se présente sous forme cristallisée où la composante glycosyl-mannitol est sous forme de dihydrate (Figure 3G).

En dépit d'un pouvoir sucrant limité (40 %), l'isomalt est principalement utilisé pour la confection de sucres cuits.

8 - LACTITOL

Le **lactitol** est obtenu par hydrogénation catalytique du lactose (Figure 3H). Il peut être cristallisé sous forme anhydre ou sous forme de mono et de di-hydrate.

Très soluble dans l'eau (140 g/100g H₂O à 25° C), il possède une chaleur de dissolution faiblement négative (- 13,9 cal/g). Actuellement, la principale application du lactitol est la confection de chocolat sans sucre.

9 - SUCRALOSE

Ce produit constitue une exception dans la mesure où il s'agit du seul édulcorant intense obtenu par modification chimique d'un édulcorant naturel, le saccharose.

Le **sucralose** ou 1,6-dichloro-1,6-didésoxy- β -D-fructofuranosyl-4-chloro-4-désoxy- α -D-galactopyranoside (Figure 3I) possède en effet un pouvoir sucrant égal à 600 fois celui du saccharose. Son utilisation alimentaire est à l'heure actuelle limitée à quelques pays, son dossier d'autorisation pour l'Europe étant encore à l'examen à Bruxelles.

BIBLIOGRAPHIE

1. RÖPER H., GOOSSENS J. - Erythritol, a New Raw Material for Food and Non-Food Applications. Die Stärke, 1993, 45, 400-405.
2. RUGG-GUNN A.J. - Sugarless-Towards the Year 2000. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1994.