

BIOCHIMIE APPLIQUEE DANS LES FILIERES SBSSA

LES GLUCIDES : STRUCTURE, PROPRIETES ET APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES

1. Les monosaccharides

1.1. Les pentoses

1.2. Les hexoses

1.2.1. Le glucose

1.2.2. Le lactose et le fructose

2. Les disaccharides

2.1. Le saccharose

2.2. Le maltose

2.3. Le lactose

3. Les polysaccharides

3.1. L'amidon

3.1.1. Structure

3.1.2. Solubilité

3.1.3. Hydrolyse enzymatique

3.2. Le glycogène

3.3. La cellulose

3.3.1. Structure

3.3.2. Hydrolyse enzymatique

4. Applications technologiques

4.1. Caramélisation

4.2. Gélification

4.2.1. Composition chimique des pectines

4.2.2. Formation des gels

4.3. Epaissement

4.4. Dextrinisation

4.5. Les réactions de Maillard

4.5.1. Chimie de la condensation de Maillard

4.5.2. Facteurs influents les réactions de Maillard

Les glucides forment 1 à 2% de la masse cellulaire. Ils contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ces deux derniers atomes sont présents dans le même rapport 2 : 1 que dans l'eau, c'est pourquoi les glucides sont parfois appelés hydrates de carbone.

Ce sont des molécules organiques caractérisées par la présence de chaînons carbonés porteurs de groupements hydroxyles, et de fonctions aldéhydes ou cétoniques.

En fonction de leur volume et de leur solubilité, les glucides sont classés en *monosaccharides* ou *oses* (1 sucre), en *disaccharides* ou *osides* (2 sucres), et en *polysaccharides* ou *polyosides* (nombreux sucres).

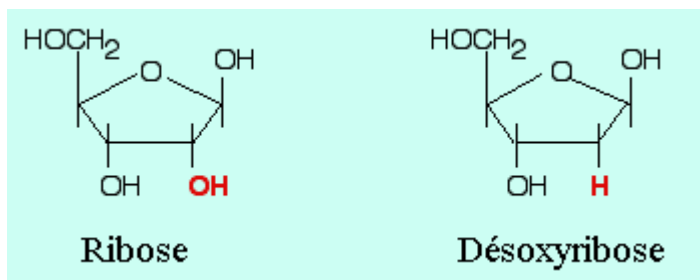
Les monosaccharides sont les unités de base de tous les autres glucides. En règle générale, plus la molécule de glucide est grosse, moins elle est soluble dans l'eau.

1. Les monosaccharides

Les monosaccharides, ou *sucres simples*, sont formés d'une seule chaîne (linéaire ou cyclique) contenant 3 à 6 atomes de carbones. Leur formule générale est $(CH_2O)_n$, n étant le nombre d'atomes de carbone. Les oses les plus abondants portent 5 ou 6 atomes de carbone, on les appelle des pentoses (n = 5, ex. le ribose et le désoxyribose) ou des hexoses (n = 6, ex. le glucose, le fructose et le galactose).

1.1. Les pentoses

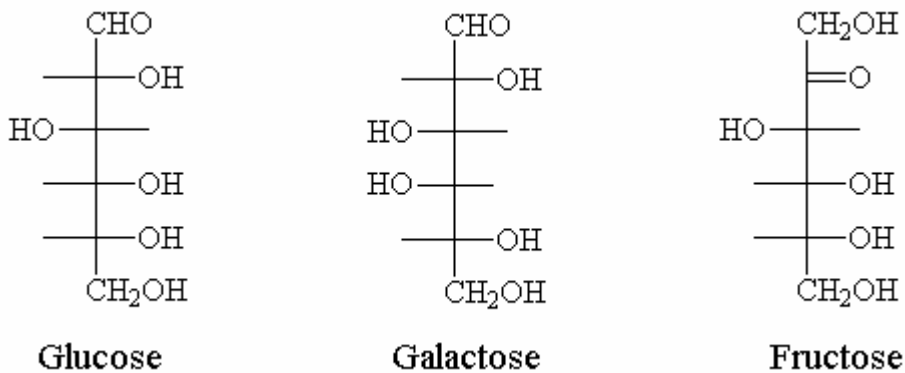
Ce sont des monosaccharides à 5 carbones. On peut citer le ribose ($C_5H_{10}O_5$) et le désoxyribose ($C_5H_{10}O_4$) que l'on retrouve dans la composition des acides nucléiques.



Formules en perspective du ribose et du désoxyribose

1.2. Les hexoses

Ils présentent dans leur molécule une fonction carbonyle qui peut être un groupement aldéhyde (hexoaldose, ex. le glucose et le galactose) ou une cétone (hexocétose, ex. le fructose).

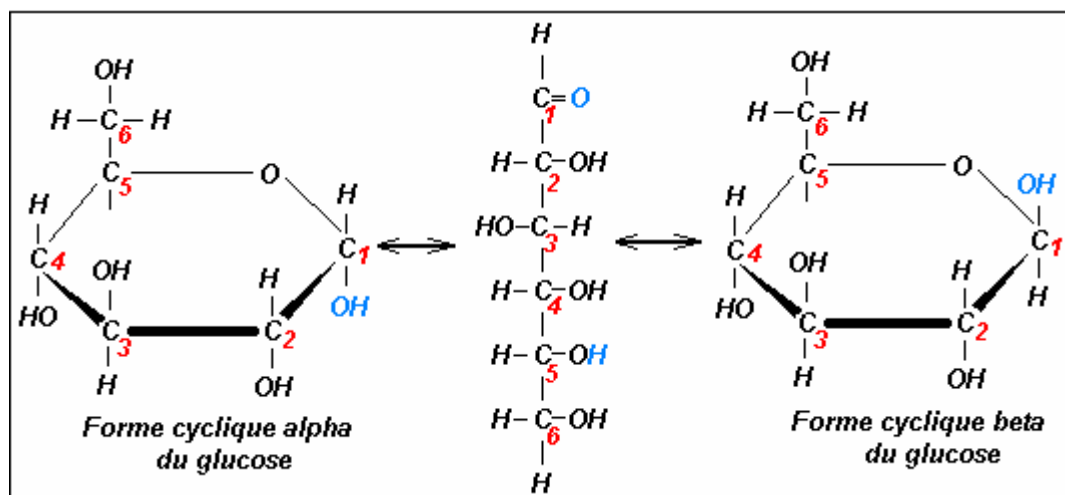


Formules linéaires du glucose, du galactose et du fructose

1.2.1. Le glucose

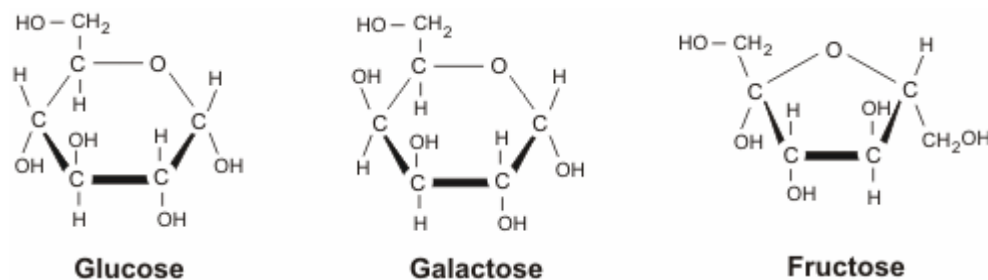
De formule brute $C_6H_{12}O_6$, le glucose existe sous différentes formes. On peut le représenter sous une forme linéaire (en représentation de Fischer) ou sous une forme cyclique (en représentation de Haworth).

Le glucose naturel est un mélange de la forme aldéhyde et des deux formes cycliques α -glucose et β -glucose. Ces dernières dominant toujours très largement (95 à 99%). A l'état cristallisé c'est la forme α qui est la plus abondante, alors qu'en solution il s'établit progressivement un équilibre entre les trois formes.



1.2.2. Le galactose et le fructose

Ce sont des isomères du glucose : ils ont la même formule moléculaire que le glucose ($C_6H_{12}O_6$), mais leurs atomes sont agencés différemment, ce qui leur confère des propriétés différentes.



Comparaison des formules développées du glucose, du galactose et du fructose

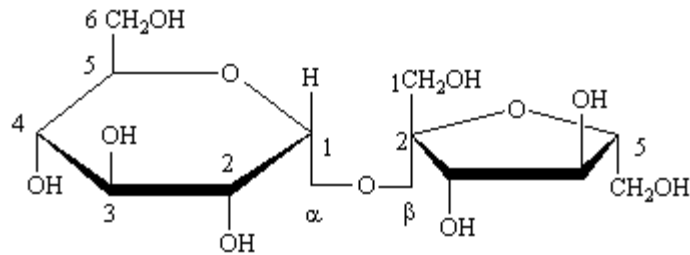
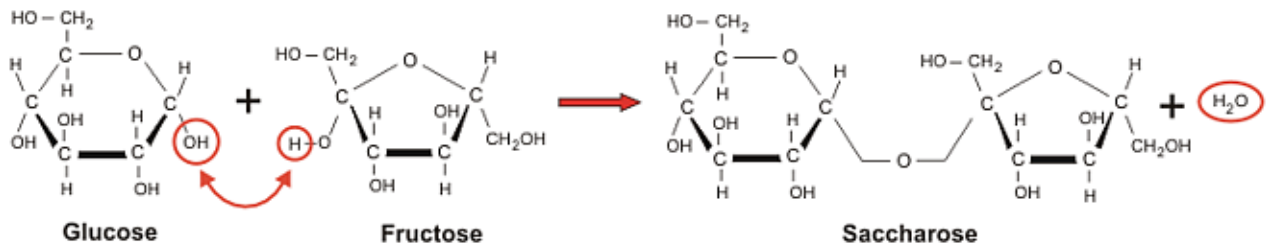
2. Les disaccharides

Un disaccharide est formé par la combinaison de 2 monosaccharides au cours d'une réaction de synthèse. Les deux molécules sont liées par une *liaison osidique* ou *liaison glycosidique* résultant de l'union de deux groupements hydroxyles avec perte d'une molécule d'eau. Les plus importants, de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$, sont le saccharose, le maltose et le lactose.

2.1. Le saccharose

C'est un solide blanc, cristallisé à l'état anhydre et très soluble dans l'eau. Répandu dans le règne végétal, le saccharose est abondant dans la racine de betterave et la tige de canne à sucre. Il

résulte de l'union par une liaison osidique d'une molécule de α -glucose en position 1 et d'une molécule de β -fructose en position 2.

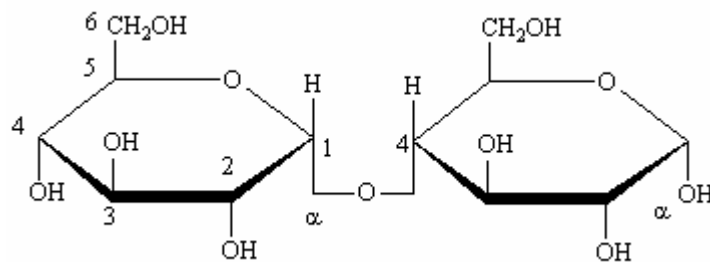


Saccharose

2.2. Le maltose

C'est un disaccharide peu abondant à l'état libre. Il existe dans le malt où il résulte de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon.

Le maltose est constitué par l'union de 2 molécules d' α -glucose en positions 1 \rightarrow 4.

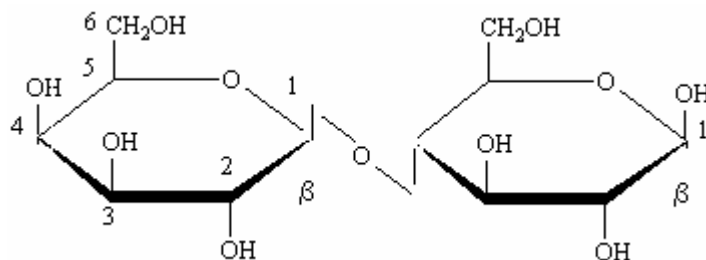


Maltose

2.3. Le lactose

Soluble dans l'eau, le lactose se trouve dans les laits des Mammifères (4 à 5 % dans le lait de vache et 5 à 7 % dans le lait de la femme).

Le lactose est constitué par l'union d'une molécule de β -galactose en position 1 et d'une molécule de β -glucose en position 4.



Lactose

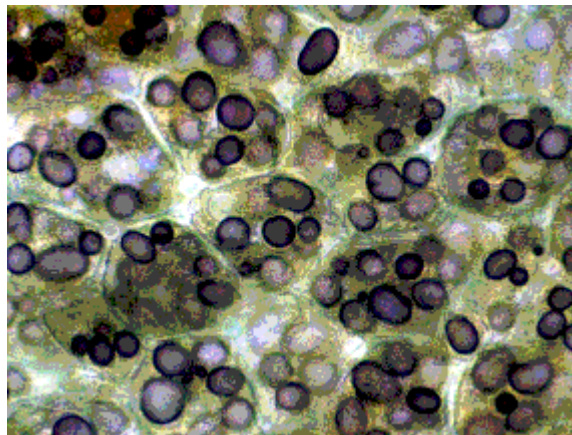
3. Les polysaccharides

Ce sont les produits de polymérisation du glucose qui sont représentés par l'amidon, le glycogène et la cellulose.

3.1. L'amidon

L'amidon est la principale réserve glucidique des végétaux et l'aliment glucidique le plus important pour l'homme. Il peut présenter jusqu'à 30 ou 60 % du poids sec d'un tissu végétal. Il est abondant dans les graines et les tubercules mais aussi largement répandu dans certaines cellules végétales.

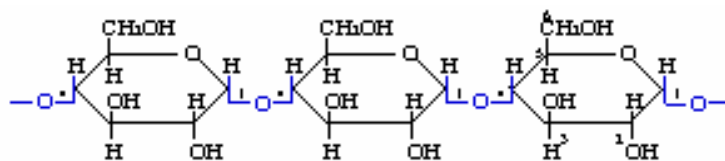
La préparation microscopique ci-dessous montre les grains d'amidon dans des cellules de pomme de terre.



La pomme de terre entrepose sous forme d'amidon les surplus de glucose qu'elle a fabriqués au cours de l'été. Ces glucoses serviront à la croissance de la plante le printemps suivant.

3.1.1. Structure de l'amidon

L'hydrolyse enzymatique de l'amidon par une amylase conduit à la formation du maltose : l'amidon est donc un polymère d' α - glucose en liaisons 1 \rightarrow 4.

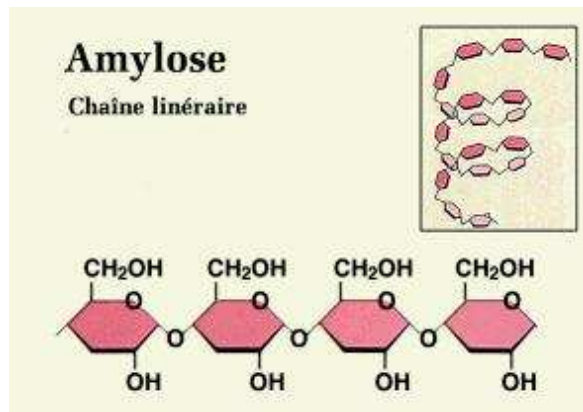


Liaisons glycosidiques d' α - glucose

L'étude des propriétés de l'amidon ont permis de mettre en évidence deux constituants : l'amylose et l'amylopectine.

3.1.1.1. L'amylose

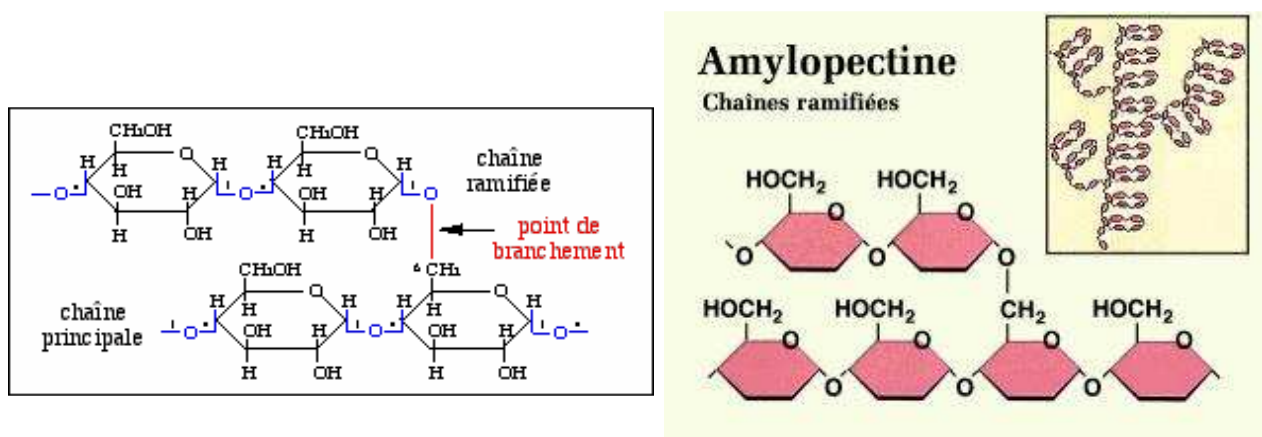
L'amylose est formée de chaînes de 250 à 600 résidus d' α - glucose associés par des liaisons osidiques 1 \rightarrow 4. Cette chaîne possède une structure spatiale hélicoïdale.



Représentation schématique de l'amylose

3.1.1.2. L'amylopectine

L'amylopectine présente une structure ramifiée comportant environ 1000 à 2500 résidus de glucose groupés en chaînes de 20 à 25 résidus d' α - glucose reliés par des liaisons 1 \rightarrow 4. Les chaînes sont unies les unes aux autres par des liaisons 1 \rightarrow 6. Enfin, la spiralisation des chaînes fournit à la macromolécule un aspect général buissonnant.



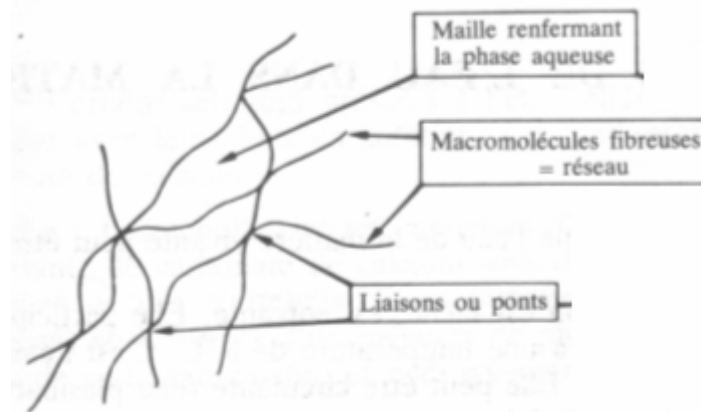
Représentation schématique de l'amylopectine

Le grain d'amidon est formé par le mélange selon un ordre défini d'amylose et d'amylopectine auxquels s'ajoutent des traces de lipides, de phosphates, d'ions calcium et de potassium. Si l'amylopectine domine toujours (70 à 80 %), les proportions sont variables selon les espèces et il serait plus correct de parler des amidons plutôt que de l'amidon.

3.1.2. Solubilité de l'amidon

L'amidon est insoluble dans l'eau froide bien qu'il soit hydrophile. Par agitation avec l'eau, il se forme une suspension instable appelée *lait d'amidon*. Lors de la cuisson, le lait d'amidon se transforme en empois d'amidon (environ 65 °C) qui est une solution colloïdale. Les grains d'amidon absorbent plusieurs fois leur poids en eau, ils gonflent et forment un gel épais. En effet, l'amylopectine et l'amylose se déroulent et s'entremêlent conduisant à un réseau réticulé renfermant la phase aqueuse.

Cette propriété épaississante est recherchée dans les liaisons à l'amidon pour préparer des sauces et des crèmes.



Réseau de polysaccharides articulé

3.2.3. Hydrolyse enzymatique de l'amidon (voir TP sur l'amidon)

La molécule complexe d'amidon doit être simplifiée en molécules de glucose pour que celui-ci puisse être utilisé dans les réactions métaboliques (anabolisme et catabolisme). Différentes enzymes hydrolysent la macromolécule.

Les α -*amylases* appelées *endoamylases* scindent les liaisons 1 \rightarrow 4 à l'intérieur des chaînes non ramifiées ; ces enzymes se rencontrent chez les microorganismes, les végétaux et les animaux (amylases salivaires et pancréatiques).

Les α (1-6) - *glucosidases* appelées enzymes débranchantes ou déramifiantes provoquent l'hydrolyse des liaisons 1 \rightarrow 6. Elles sont présentes dans les tissus animaux (muqueuse intestinale) et végétaux.

Enfin la *maltase* scinde la molécule de maltose en deux molécules de glucose.

3.2. Le glycogène

C'est le correspondant animal de l'amidon. Il représente la principale forme de réserve glucidique des animaux. Abondant chez les Vertébrés (muscles et foie), le glycogène se rencontre également chez certaines bactéries, des algues et les levures.

La structure chimique du glycogène est analogue à celle de l'amylopectine, mais sa masse moléculaire est généralement plus élevée.

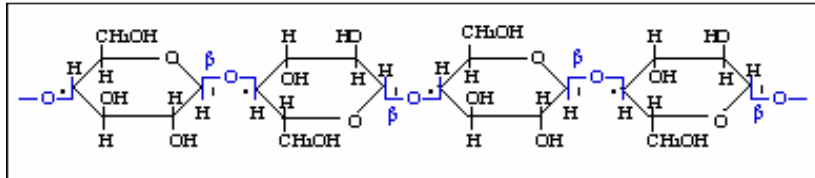
3.3. La cellulose

C'est un constituant uniquement végétal qui ne représente pas une substance de réserve mais un matériel structural ayant un rôle de soutien. La cellulose, associée à des substances variées, organiques (cires, lignine ...) ou minérales (carbonate de calcium, silice) entre pour une part importante dans la composition des membranes végétales, véritables parois squelettiques rigides.

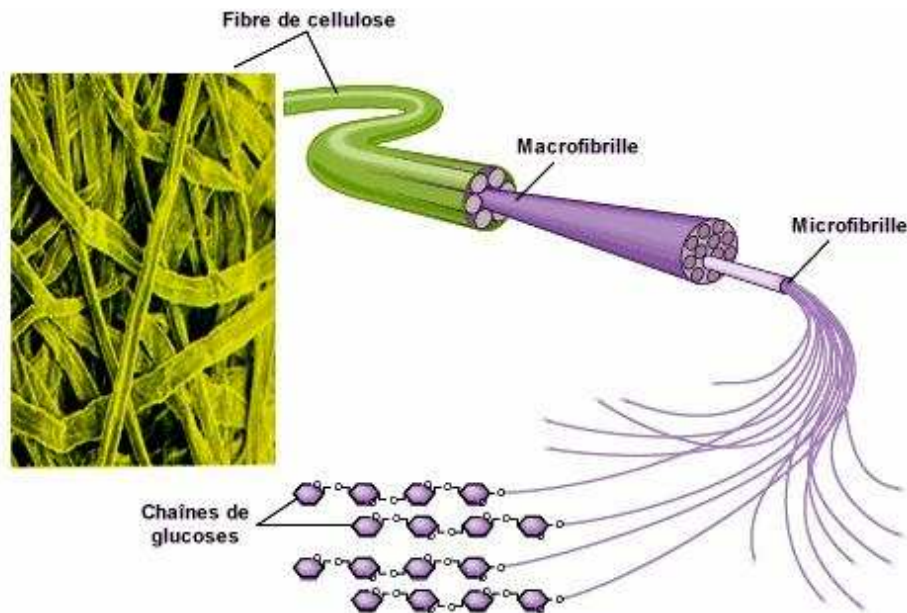
La cellulose, substance blanche et fibreuse est insoluble dans les solvants usuels y compris l'eau, bien qu'elle soit hydrophile. Elle fixe de façon non spécifique de nombreux colorants (rouge Congo, bleu de toluidine ...).

3.3.1. Structure de la cellulose

La cellulose est un polyglucose formé par un enchaînement de β -glucose par des liaisons 1 \rightarrow 4. C'est une chaîne droite résultant de l'union de 1500 à 10000 résidus de β - glucose selon l'origine.



Structure de la cellulose : liaisons glycosidiques de β - glucose



Organisation structurale d'une fibre de cellulose

3.3.2. Hydrolyse enzymatique de la cellulose

Dans les conditions naturelles, la cellulose est caractérisée par une grande inertie chimique. Les enzymes qui catalysent son hydrolyse en cellobiose, les *cellulases* ou *cytases* sont peu répandues. On trouve ce type d'enzymes chez quelques bactéries dites *cellulolytiques* (bactéries du sol et bactéries intestinales des ruminants) et quelques moisissures. Les sucs digestifs de l'homme en sont dépourvus et de ce fait n'attaquent pas la cellulose.

4. Applications technologiques

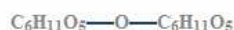
4.1. Caramélisation

la chimie du caramel

La caramélisation consiste à faire réagir du sucre (saccharose) et de l'eau en chauffant

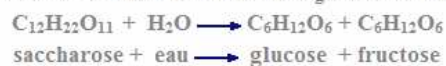
Le saccharose est un sucre double extrait des betterave ou de la canne à sucre.

La formule chimique du sucre ou saccharose est $C_{12}H_{22}O_{11}$



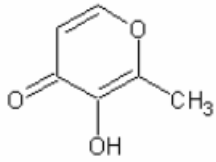
En présence d'eau et sous l'action de la chaleur, le saccharose composé de deux sucres simples (1 glucose + 1 fructose)) subit une hydrolyse (= il est coupé en deux)

Le saccharose est alors transformé en 1 glucose et 1 fructose

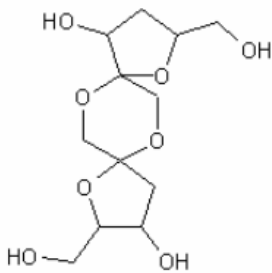


Le sucre est chauffé au-delà de son point de fusion (passage de l'état solide à l'état liquide). Il subit une hydrolyse et libère du fructose et du glucose.

Le glucose et le fructose subissent une réorganisation de leur structure, suivie d'une déshydratation, puis d'une cyclisation. Plusieurs composés chimiques sont obtenus :



Maltol (3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone) qui est responsable de la **saveur** douce caractéristique du caramel.



Dianhydride de fructose ($C_{12}H_{20}O_{10}$), un des composants donnant la **coloration brune** et la **consistance** caractéristiques du caramel.

Document extrait de www.sciencesetgastronomie.com

1/2 tasse de sucre en poudre = 1pot de yaourt	Ajoute 2 cuillères à soupe d'eau	Fais chauffer et observe la transformation du sucre en sirop translucide	thermomètre laser

Température de caramélisation
cuisson sur plaque électrique, thermostat 6

sucre en poudre=saccharose





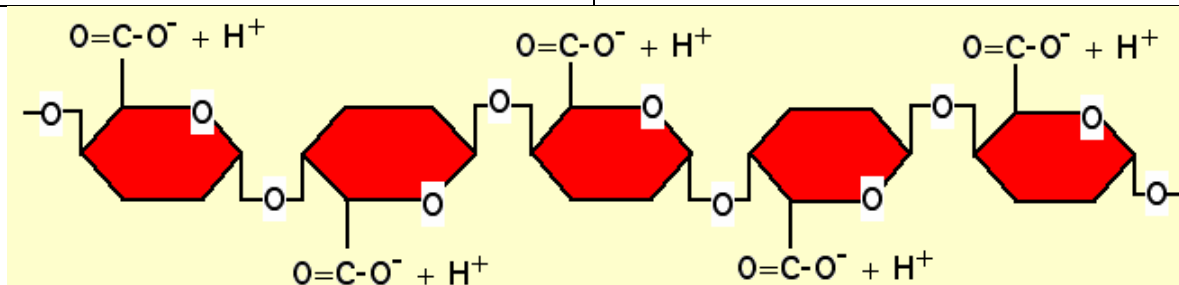
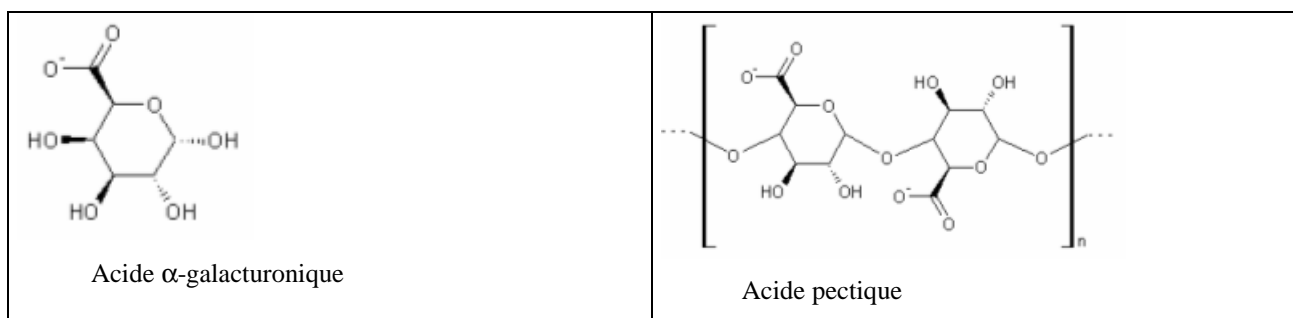
Au delà de 190 °C, les molécules formées sont décomposées. Cette carbonisation fait apparaître une couleur noire et des fumées.

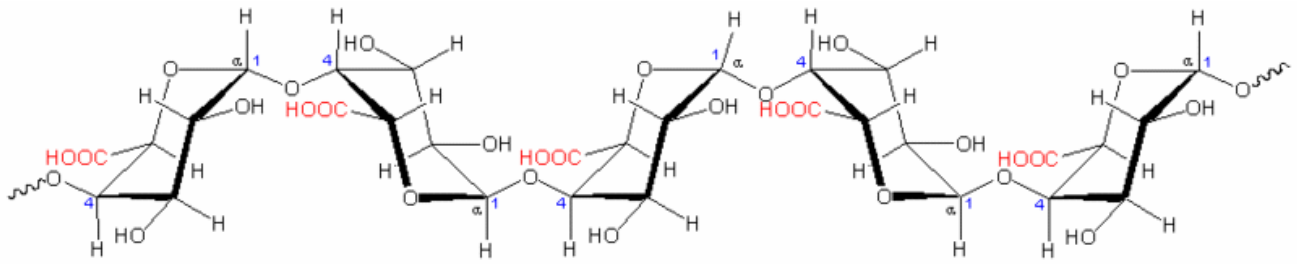
4.2. Gélification

Les gels de polysaccharides, essentiellement les pectines, sont très utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Ils forment une pâte plus ou moins épaisse pour donner du volume aux produits alimentaires.

4.2.1. Composition chimique des pectines

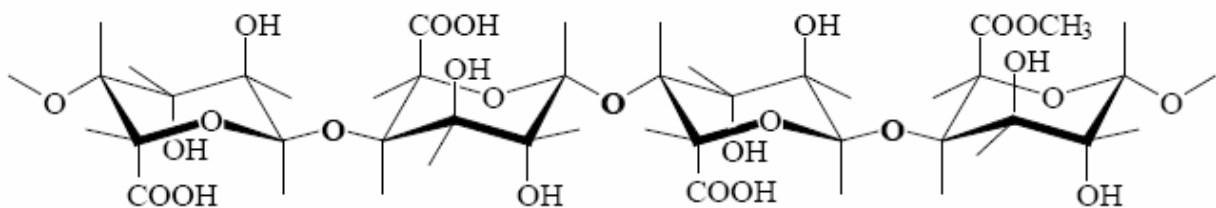
Les pectines sont des macromolécules qui se situent dans les parois végétales d'un grand nombre de végétaux. Elles sont composées d'une chaîne principale d'acide α -galacturonique ($C_6H_{10}O_7$) lié en 1-4.





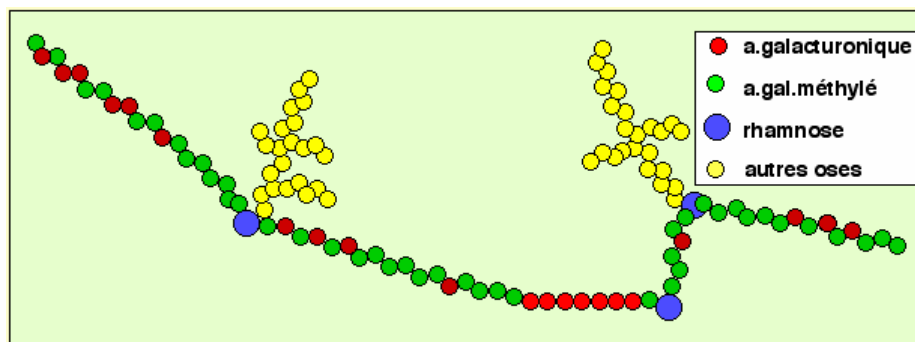
Pectine ou Acide polygalacturonique en zig-zag

Comme on peut le constater sur la structure présentée, quelques-unes des fonctions acide carboxylique sont estérifiées par le méthanol. Les pectines sont identifiées à partir de leur **degré de méthylation** (DM) exprimé en % du nombre de résidus méthylés par rapport aux résidus totaux. Cela peut aller de 60 % des groupes fonctionnels pour la pulpe de pomme à 10 % pour les fraises.



Méthylation des acides carboxyliques

Pour compléter la composition chimique des pectines, il faut préciser qu'il existe des ramifications au niveau des acides uroniques comme au niveau du rhamnane par des molécules (ex galactane, arabinane etc.). Cette grande hétérogénéité fait que l'on doit plutôt parler des pectines que de la pectine. De plus cette diversité fait des pectines des molécules complexes.

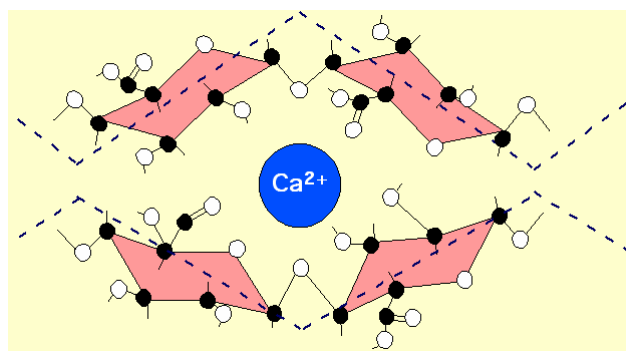


<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/pectines.htm>

4.2.2. Formation des gels

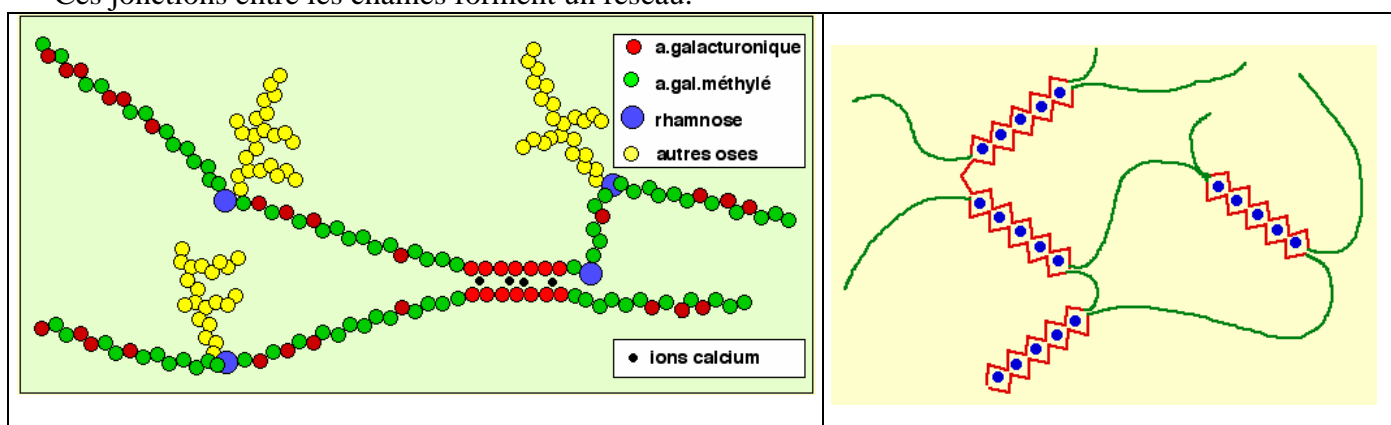
Les pectines pour lesquelles le DM est de 50 sont dites faiblement méthylées. Elles gélifient en présence d'ions calcium selon un schéma "boîte à œufs" en absence de saccharose. Le gel est beaucoup moins structuré en absence d'ions calcium. Ces pectines sont utilisées pour la gélification des laitages, des flans et des confitures allégées en sucre.

Lorsque deux portions de chaînes sont constituées d'acide galacturonique non méthylé, elles peuvent se lier en présence de calcium selon le schéma suivant :



La "boîte à oeufs". Du calcium bivalent peut se lier à 9 oxygènes électronégatifs et assurer ainsi la liaison entre 2 chaînes de pectines

Ces jonctions entre les chaînes forment un réseau.



Liaison de 2 chaînes de pectines

Réseau de chaînes de pectines

Les pectines pour lesquelles le DM est supérieur à 50 sont dites fortement méthylées. Elles gélifient en présence de saccharose (50% en poids) et à pH acide. Ce type de pectines est utilisé pour la fabrication des confitures.

La prise d'une confiture peut être favorisée par ajout de jus de citron. Celui-ci augmente l'**acidité** du milieu et la quantité de protons H^+ en solution. Ces protons se lient aux extrémités carboxyliques ($-COO^-$) des unités d'acide alpha-galacturonique et les neutralisent. La répulsion entre les chaînes de pectine (réalisée à la base sous l'effet de ces charges négatives sur les groupements carboxyliques) diminue et la formation du réseau de pectines est favorisée.

Les molécules de pectine forment un réseau en se liant les unes aux autres par les liaisons hydrogène. Celles-ci se forment entre les fonctions acides et les fonctions alcool qui jalonnent les molécules, ces fonctions doivent rester libres pour ne pas entraver la formation du réseau. Comme les molécules d'eau ont tendance à se lier à ces fonctions, elles doivent être piégées par le saccharose.

La température de cuisson a un rôle important. Pour ne pas volatiliser les arômes des fruits, les confitures se préparent à température modérée. Dans ce cas, les parois végétales ne sont pas toutes dissociées.

4.3. Epaissement (voir Solubilité de l'amidon 3.1.2)

4.4. Dextrinisation

La dextrinisation correspond à l'action de la température sèche sur l'amidon, qui lui confère davantage de digestibilité et de solubilité. Dans ces conditions, l'amidon se transforme en dextrans (chaînes de glucose). Sa couleur passe du beige au brun. Si on continue à chauffer, les dextrans

s'hydrolysent en maltose et glucose. Les dextrines sont plus digestes et donnent une saveur agréable aux préparations : biscuits, pâtes à tarte, roux brun, farines pour nourrissons, fritures...

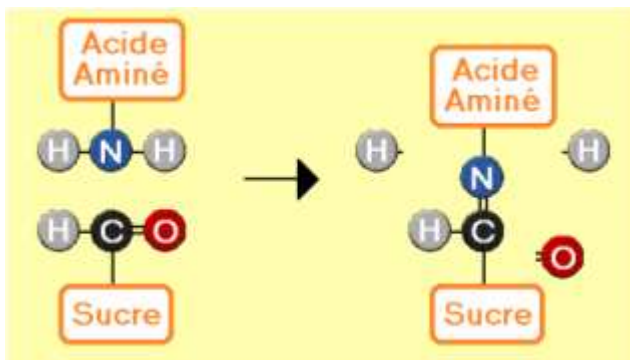
4.5. Les réactions de Maillard

La réaction de Maillard est l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement aminé. Cette réaction a une importance dans la chimie des aliments. Dans la transformation des aliments pendant la cuisson, les réactions de Maillard jouent un rôle favorable sur l'aspect de coloration et sur le goût : formation de la croûte et arômes du pain, brunissement des viandes rôties ...

Elle peut aussi donner naissance à des composés cancérigènes et réduire la valeur nutritionnelle des aliments en dégradant les acides aminés essentiels.

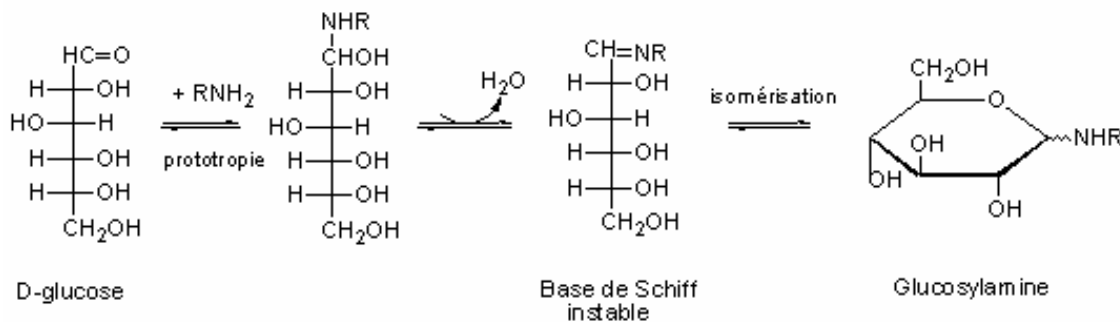
4.5.1. Chimie de la condensation de Maillard (extrait de : <http://www.azaquar.com>)

Tout commence de par la réaction d'un acide aminé avec un sucre, comme par exemple, le glucose. Sous l'action de la chaleur, l'atome d'azote de la fonction amine et l'atome de carbone de la fonction aldéhyde mettent chacun deux électrons en commun, formant ainsi une double liaison. Le produit obtenu porte le nom de "base de Schiff".



Formation de la base de Schiff

La base de Schiff subit un réarrangement pour produire des dérivés stables, des cétosamines (produits d'Amadori) et des aldosamines (produits de Heyns).

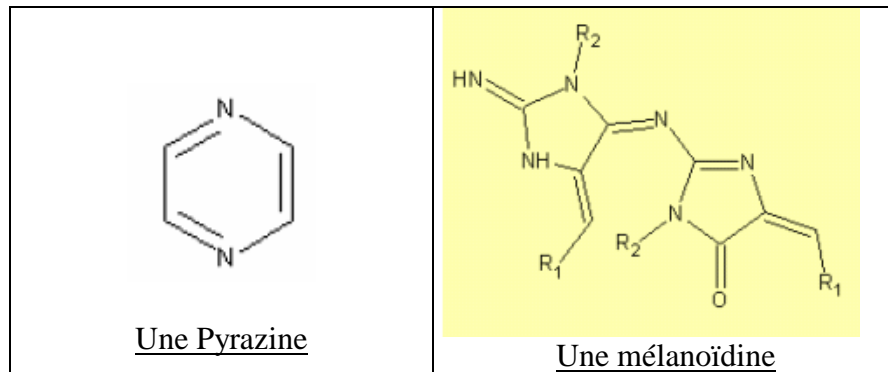


Formation de la base de Schiff et son isomérisation en aldosamine

Les cétosamines et les aldosamines sont des composés relativement stables qui, dans certains aliments comme le lait, peuvent représenter l'étape ultime de la réaction de Maillard. Ces produits, bien que ne contribuant pas à la formation des pigments et des saveurs dans l'aliment, réduisent la disponibilité d'acides aminés essentiels.

En fonction des conditions de cuisson (durée, température, pH), les cétosamines et les aldosamines subissent une série de transformations chimiques pour aboutir à la formation de

composés intermédiaires, comme les pyrazines (substances aromatiques que l'on retrouve dans la viande rôtie ou le café torréfié) ou terminaux, les mélanoidines (pigments bruns donnant la couleur caractéristique aux aliments cuits).



4.5.2. Facteurs influents les réactions de Maillard

Les effets de la réaction de Maillard sont recherchés dans les opérations de cuisson des aliments. Dans d'autres cas, tel que le séchage du lait, cette réaction est indésirable du fait qu'elle est responsable de la modification de la couleur, du goût et de la valeur nutritionnelle du lait en poudre. La connaissance des facteurs influents la réaction de Maillard est essentielle pour l'accélérer ou la ralentir selon l'objectif recherché.

La température et le temps de cuisson, le pH et l'humidité du milieu, la présence d'oxygène et d'inhibiteurs influencent la vitesse de la réaction de Maillard. La température est le facteur le plus influent. Il faut noter que la réaction a lieu même à 4°C, la conservation des aliments par le froid négatif permet de la ralentir.