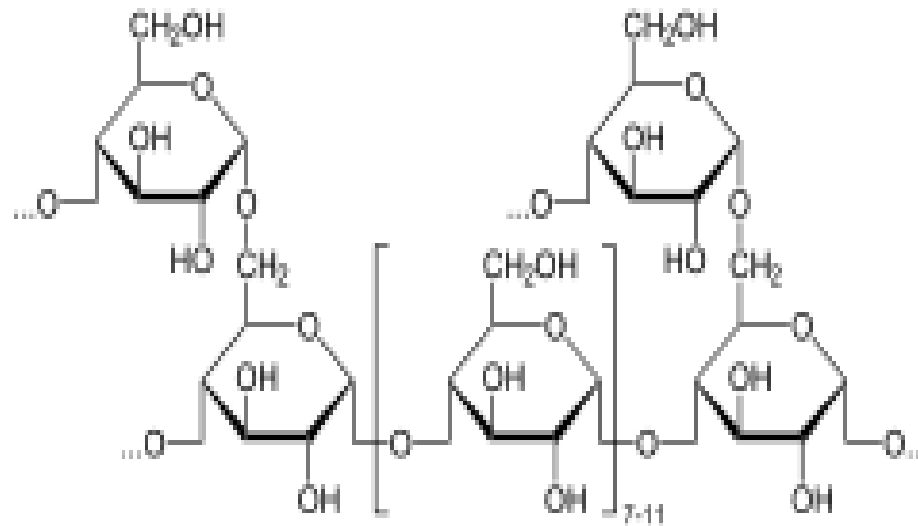


LES GLUCIDES

1 – Présentation des glucides



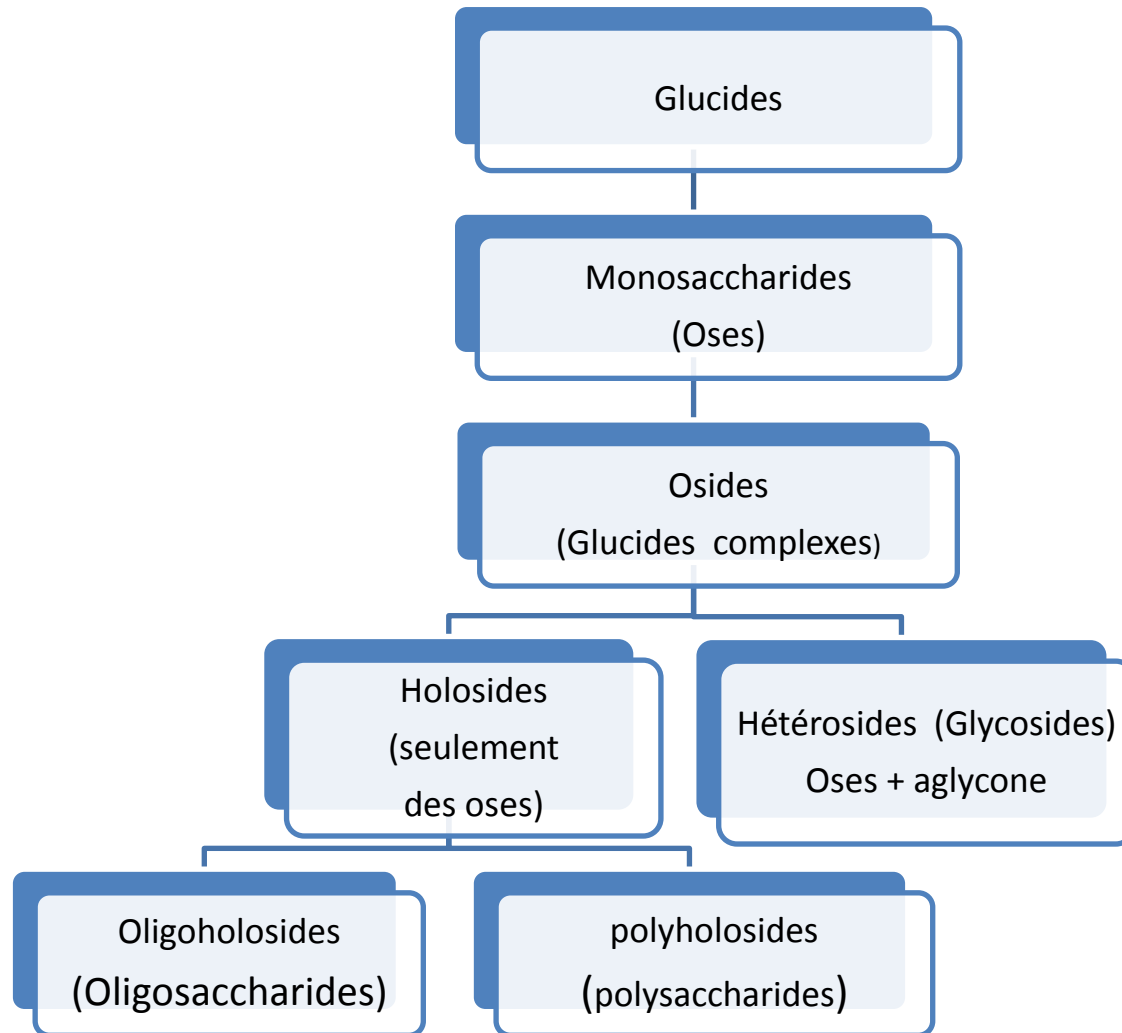
Glycogène

La teneur en glucides de certains aliments est présentée dans le tableau 1 :

Tableau 1

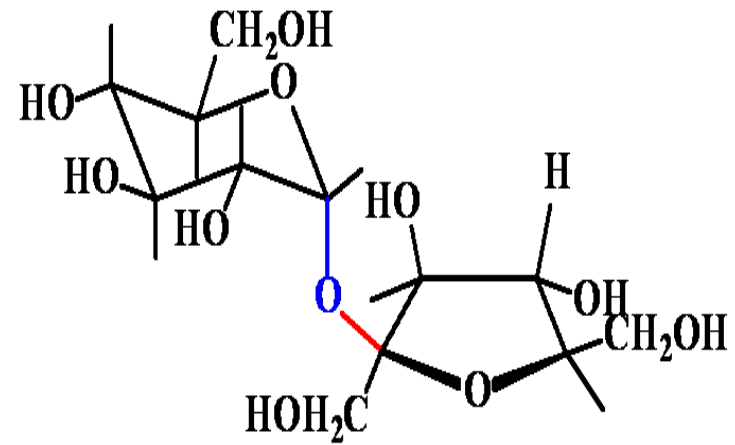
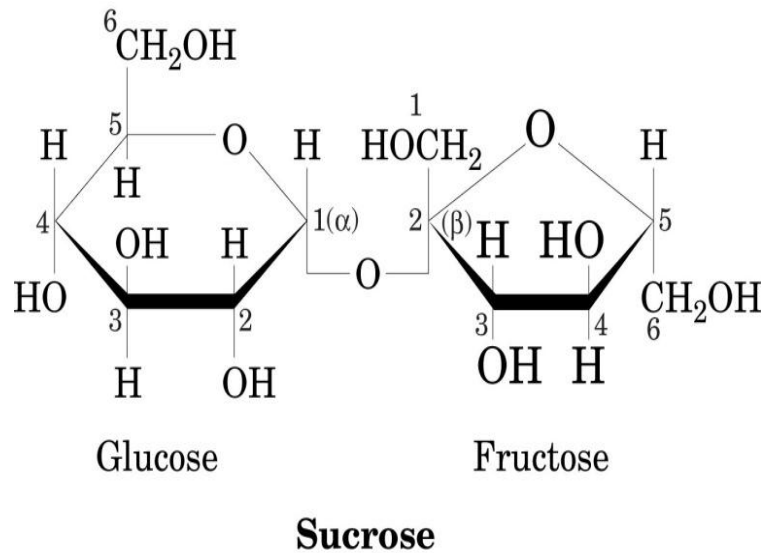
	Aliments	% de glucides
Légumes	Concombres	3
	Asperges	4
	Carottes	9
	Pommes de terre	20
Fruits	Melons	7
	Oranges	11
	Bananes	24
Fruits séchés	Abricots	67
	Raisins	71
Produits laitiers	Lait	5
	Fromage	4
	Lait concentré sucré	55
Céréales	Pain	50
	Farine	75
	Pâtes alimentaires	74

2 – Classification des glucides

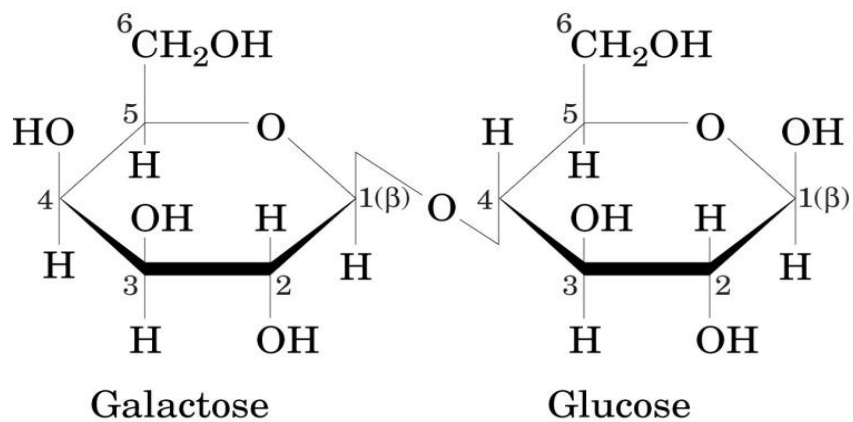


- Les holosides :

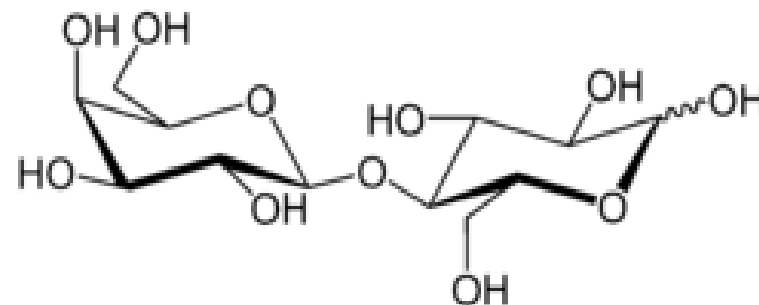
a) Les diholosides



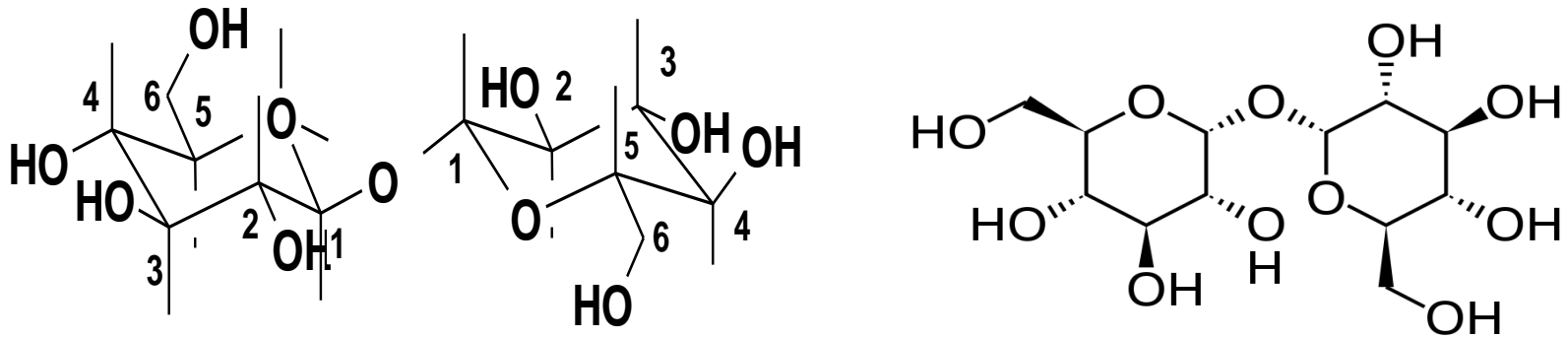
Saccharose : β -D-fructofuranosyl-(2 \leftrightarrow 1)- α -D-glucopyranoside



Lactose



Lactose : β -D-galactopyranosyl(1 \rightarrow 4)D-glucopyrannose



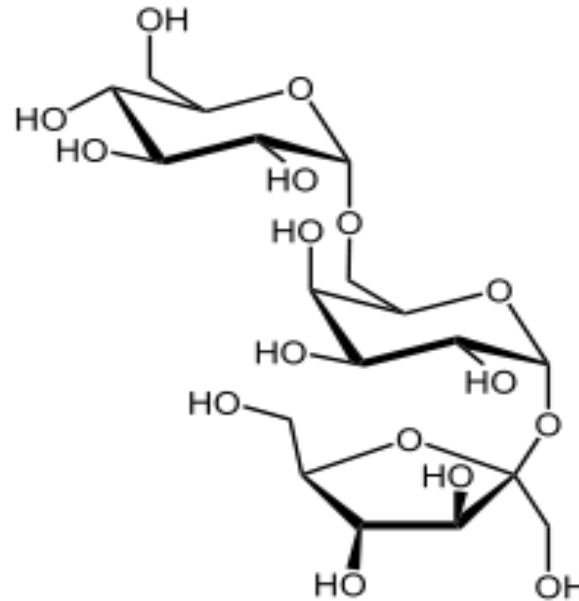
Tréhalose : α-D-glucopyranosyl-α-D-glucopyranoside

- On le trouve naturellement dans certaines plantes, champignons (dont levures) et aussi dans l'hémolymphe de beaucoup d'insectes.
- Le tréhalose a également trouvé une application commerciale comme édulcorant ou substitut partiel ou complet d'autres sucres dans l'alimentation
- Il est peu intéressant du point de vue diététique (il est plus calorique : utilisé dans les boissons et aliments énergétiques), mais présentant un avantage technologique et industriel : il est très peu hygroscopique et plus stable chimiquement et thermiquement, ce qui devrait lui permettre d'allonger la durée de conservation d'aliments pulvérulents tels que laits en poudre, soupe sèche, ou certaines confiseries ou pâtisseries



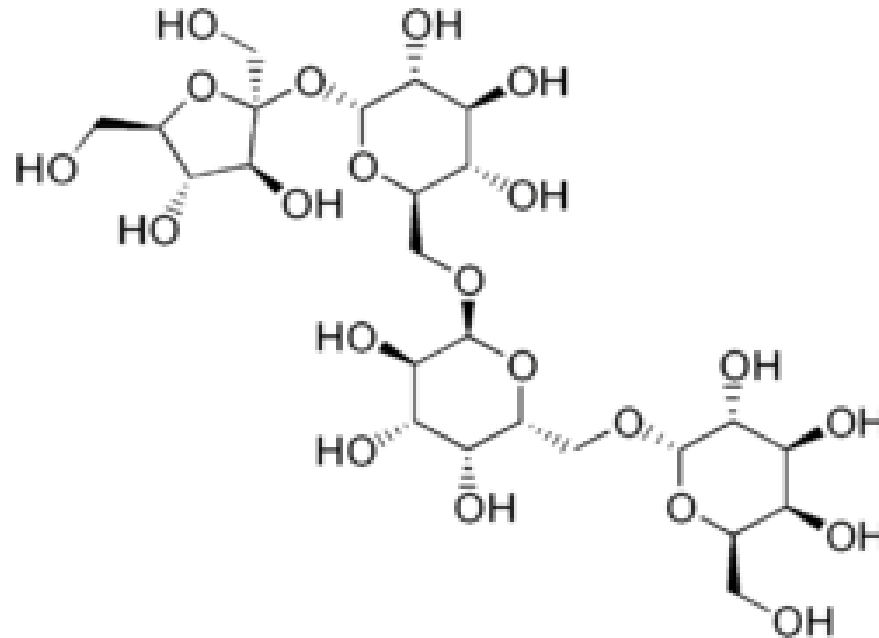
Le Tréhalose, comme les autres sucres, peut être utilisé sans restriction dans un large éventail de produits alimentaires dont les boissons, le chocolat, la confiserie, les produits de boulangerie-pâtisserie, les biscuits, les aliments surgelés, les céréales petit déjeuner et les produits laitiers

b) Les oligosides



Raffinose

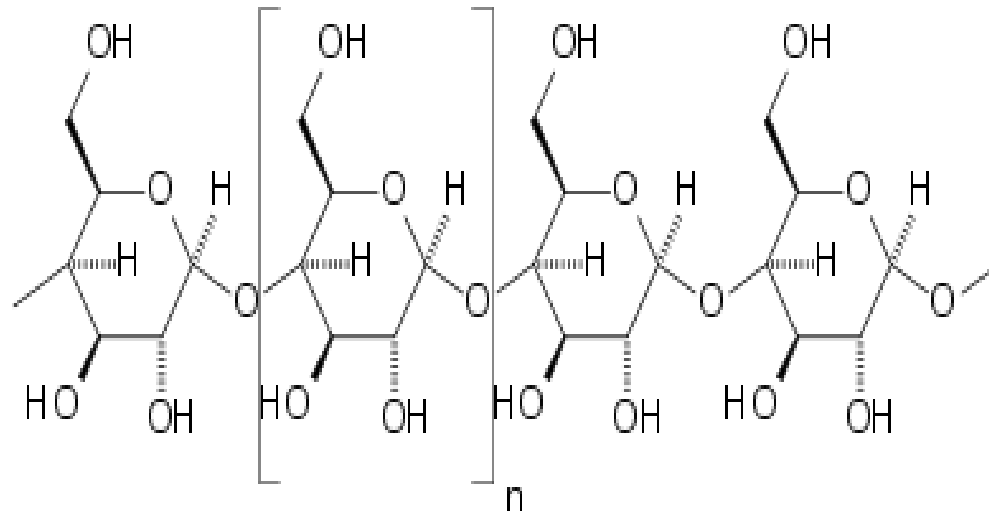
- Le raffinose est un triholoside (oligoside) composé d'une unité de galactose, d'une unité de glucose et une unité fructose. Ou plus simplement c'est une unité de galactose attachée à une unité de sucrose par son glucose
- On le trouve dans un nombre important de légumes comme les haricots, choux, choux de Bruxelles, brocoli, asperges et autres plantes à grains (grains de soja)
- L'hydrolyse du raffinose par une α -galactosidase conduit au saccharose et au galactose



Le stachyose est un oligoside (tetra-saccharide) constitué de deux unités D-galactose et une saccharose liées séquentiellement

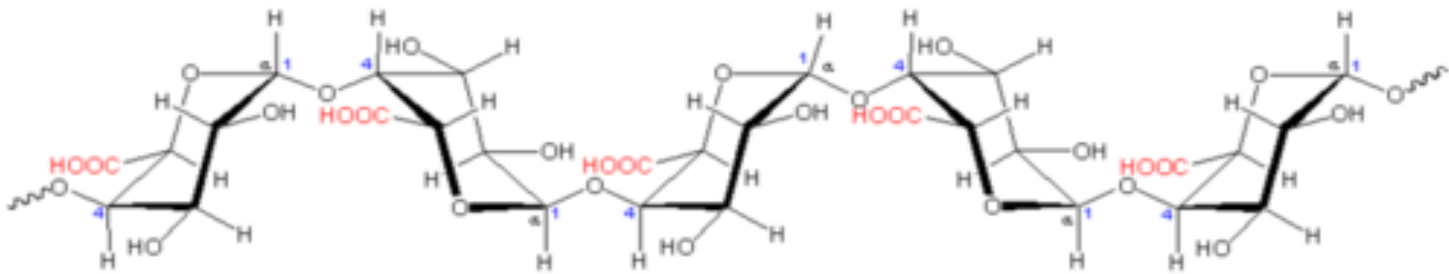
- Le pouvoir sucrant du stachyose est moindre que celui du saccharose (environ 30% à poids égal). Il est utilisé principalement pour son pouvoir édulcorant
- Le stachyose n'est pas complètement digestible pour l'homme et délivre entre 1,5 et 2,4 Kcal/g

c) Les polysaccharides

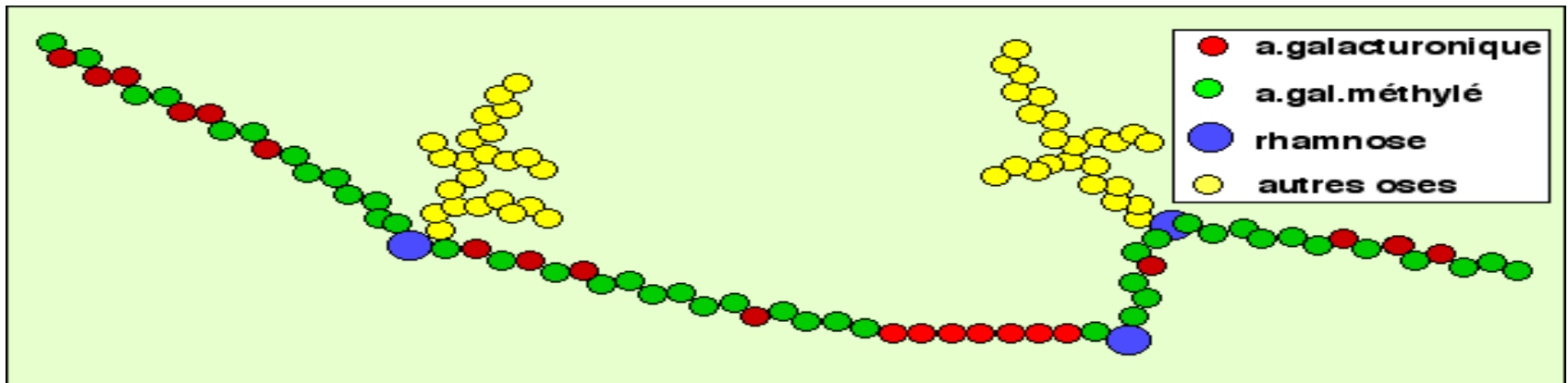


Amylose : $(\alpha\text{-D-glucopyranosyl}(1\rightarrow4)\alpha\text{-D-glucopyranoside})_n$

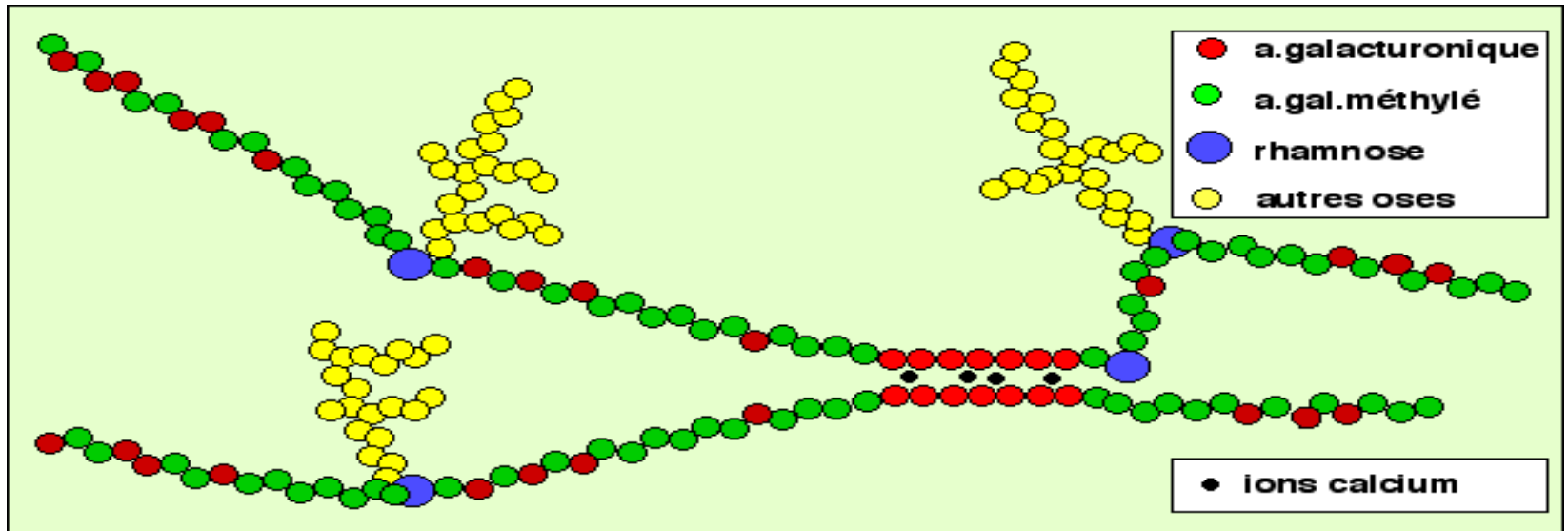
- L'amylose est un polymère non-ramifié, plus précisément un polyoside de glucose
- Cette molécule n'est pas linéaire mais s'organise en hélice α , chaque tour de spire est composé de 8 résidus de sucre
- Il est présent de 20 à 28 % dans le blé et la pomme de terre et, dans le riz, le sorgho et le seigle, 6 %
- L'amylose a une anomérie alpha



Pectine : Acide polygalacturonique en zig-zag



- Pectines : la chaîne principale est formée d'acide galacturonique, d'acide galacturonique méthylé et de rhamnose. Des chaînes latérales constituent des branchements
- Les pectines jouent un rôle capital dans l'architecture de la paroi végétale, principalement du fait de leur capacité à s'associer par l'intermédiaire d'ions calcium.
- Cette capacité d'interaction est d'ailleurs mise à profit : les pectines (pomme, agrumes, betterave) constituent en effet l'un des principaux agents gélifiants utilisés dans l'industrie agro-alimentaire



Liaison de 2 chaînes de pectines

- Des chaînes peuvent ainsi se lier et les pectines forment alors un gel
- Cette gélification peut s'interrompre et les pectines devenir fluides si on enlève le calcium. Ceci est réalisé lors de l'extraction par l'EDTA, qui est un chélateur puissant du calcium
- Ceci peut être fait aussi si on abaisse le pH. La concentration forte en protons provoque alors le remplacement du calcium.

- Parmi les holosides, on distingue :
 - les homopolyosides dont l'hydrolyse ne donne qu'un seul type d'oses
 - les polyosides dont l'hydrolyse donne plusieurs types d'oses
- De point de vue alimentaire, les monosaccharides, di et polysaccharides sont les glucides les plus importants.

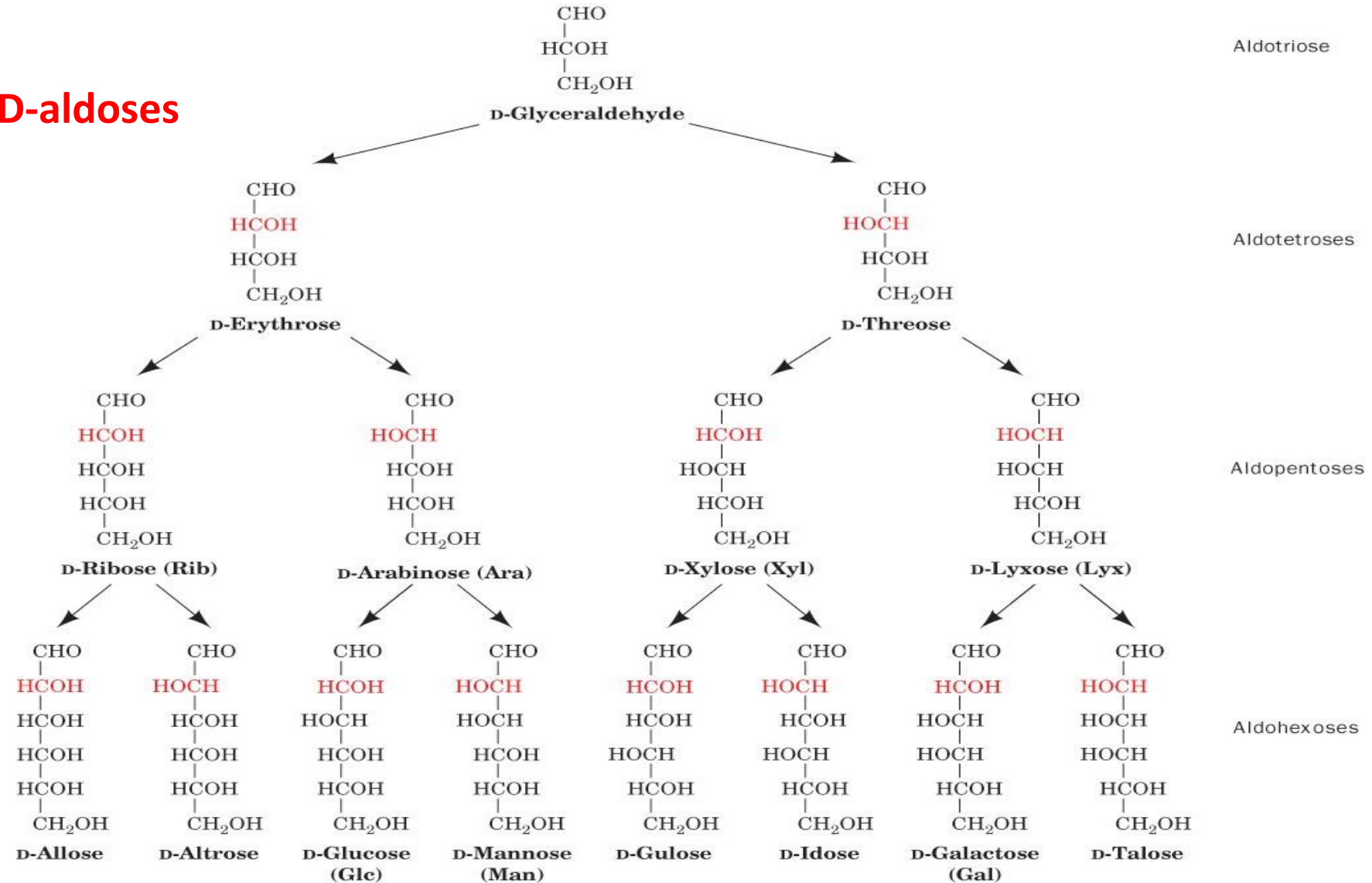
2.1 – Les monosaccharides

Classification :

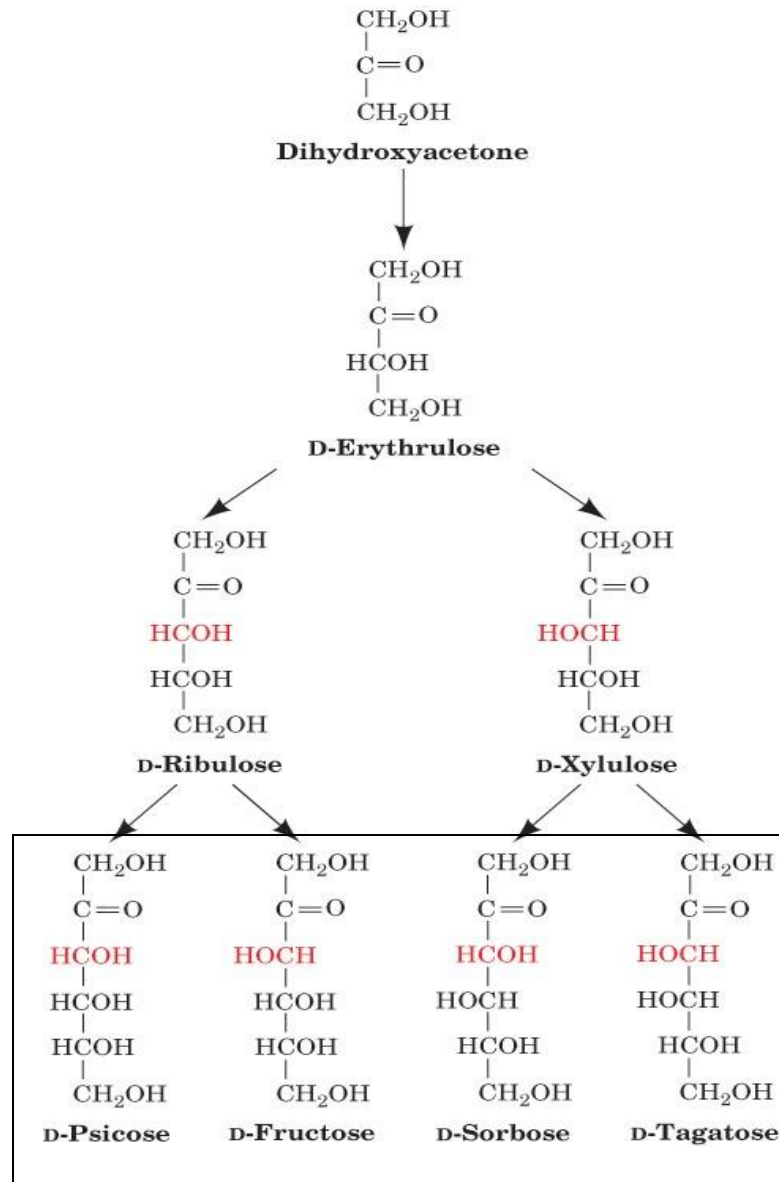
Nature du carbonyle : aldoses et cétooses

Nombre de carbone: trioses, tetraoses, pentoses, hexoses...

D-aldoses



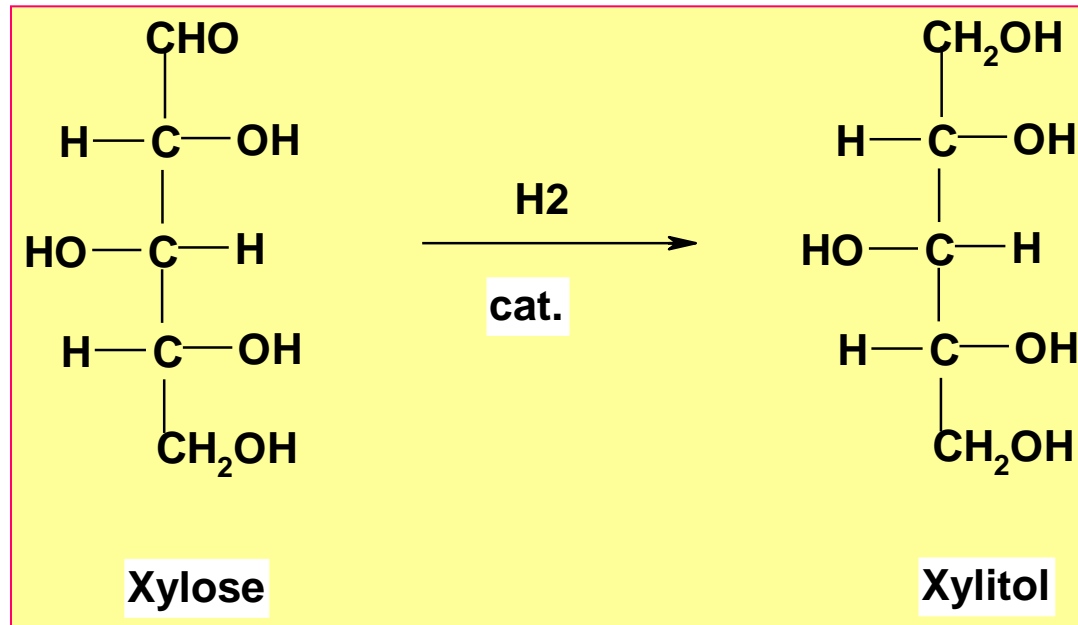
D-cétooses



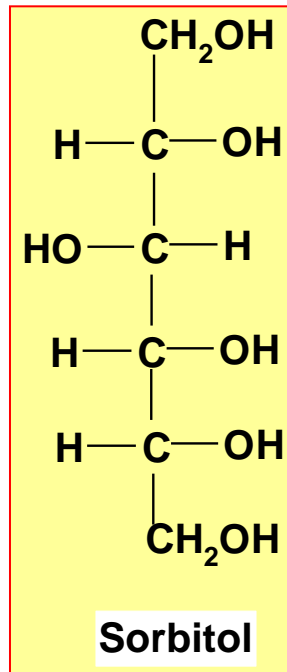
→ isomères du glucose

2.1.1 – Les pentoses

- D-xylose

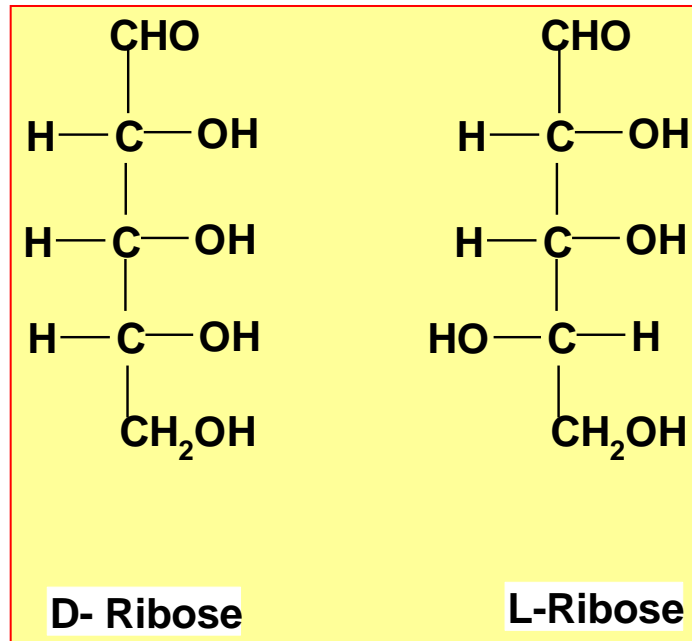


- Le xylitol a un pouvoir sucrant légèrement inférieur au sucre
- il est utilisé comme substitut du sucre dans la préparation des produits destinés aux diabétiques



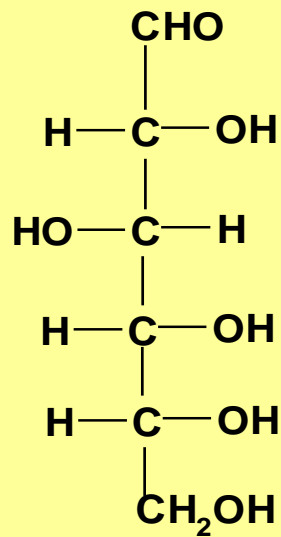
- Le glucitol ou sorbitol a un pouvoir sucrant 2 fois plus faible que le saccharose
- Il est utilisé comme édulcorant pour remplacer le saccharose
- Il est aussi utilisé comme excipient, humectant, stabilisant ou séquestrant

- D-ribose

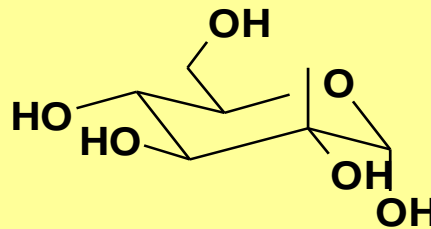


2.1.2 – Les hexoses

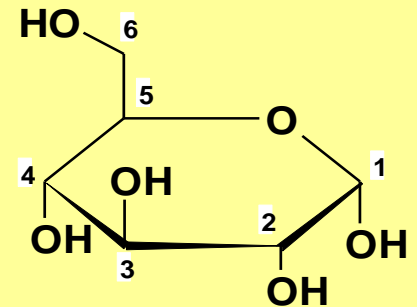
- Glucose



D-glucose en projection
de Fischer

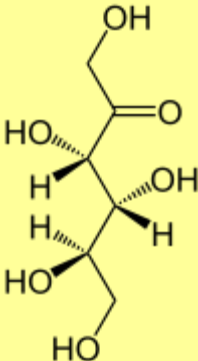
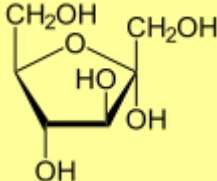
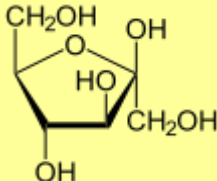
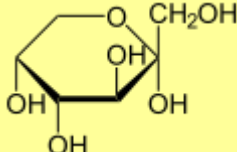
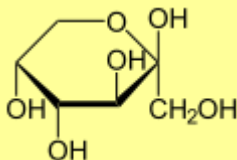


représentation « chaise » de
l'α-D-glucopyranose



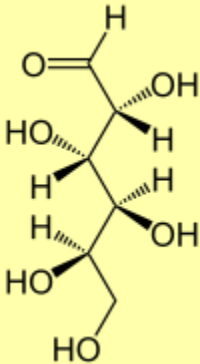
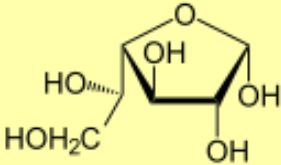
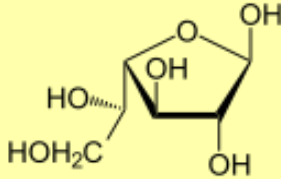
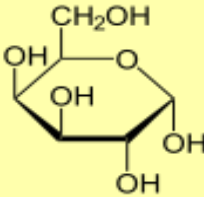
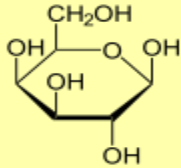
représentation de Haworth
du D-glucopyranose

- Fructose

Isomère du D-Fructose			
Forme linéaire	<u>Projection de Haworth</u>		
	 <p>α-D-Fructofuranose 5%</p>	 <p>β-D-Fructofuranose 20%</p>	
	 <p>α-D-Fructopyranose 2%</p>	 <p>β-D-Fructopyranose 73%</p>	

Dans l'eau, la forme tautomère prédominante est la forme bêta-D-Fructopyranose (73% à 20 °C), suivie de la forme bêta-D-Fructofuranose (20%)

- Galactose

Isomère du D-Galactose		
Forme linéaire	<u>Projection de Haworth</u>	
 <p><0,1%</p>	 <p>α-D-Galactofuranose 2,5%</p>	 <p>β-D-Galactofuranose 3,5%</p>
	 <p>α-D-Galactopyranose 30%</p>	 <p>β-D-Galactopyranose 64 %</p>

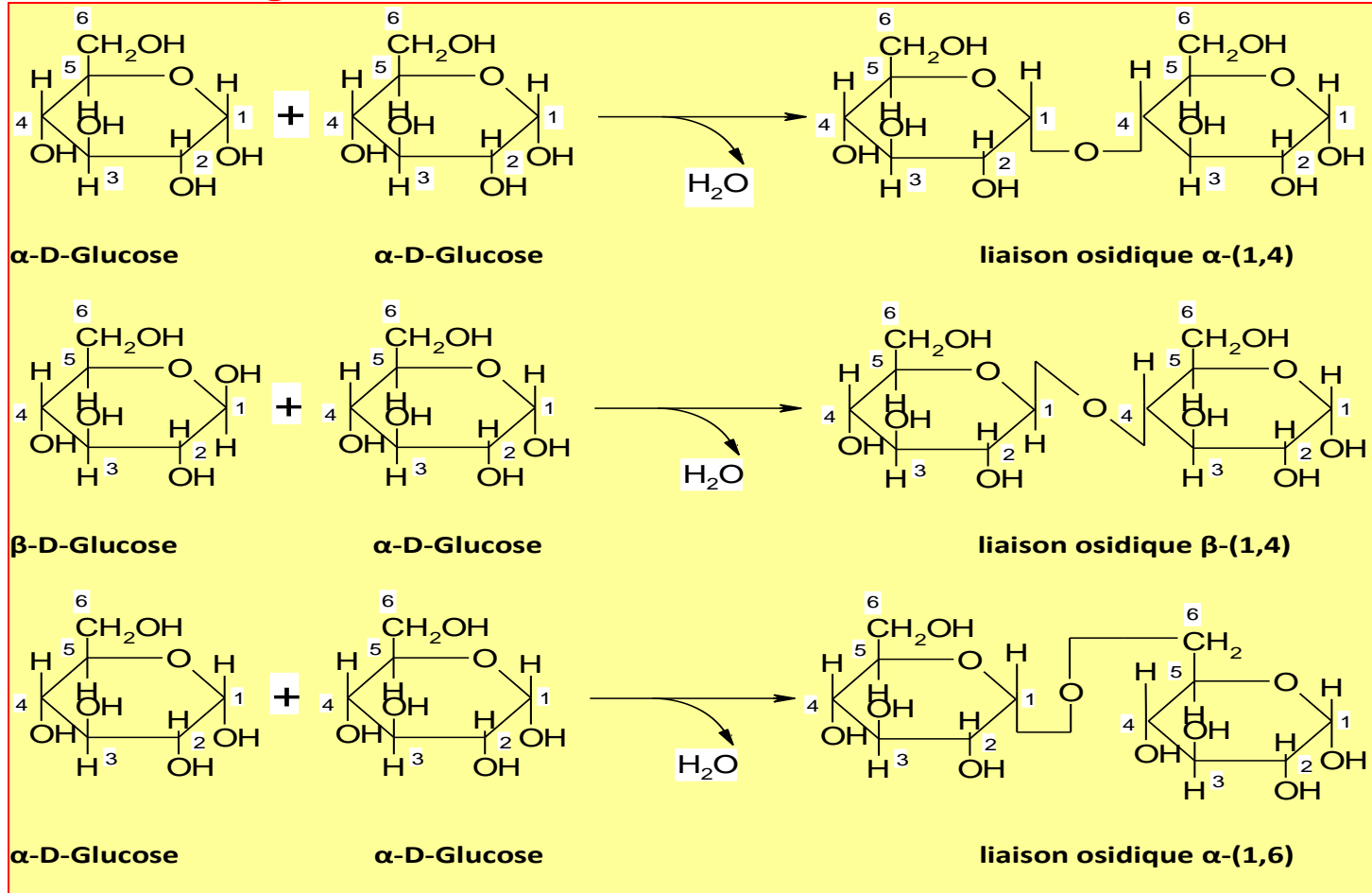
Dans l'eau à 30 °C la forme isomère prédominante du D-galactose est la forme β -D-galacto-pyranose (64%)

Le galactose est présent dans le lait sous forme de lactose, dont l'hydrolyse par la β -galactosidase (une lactase) donne du glucose et du galactose

2.2 – Les osides

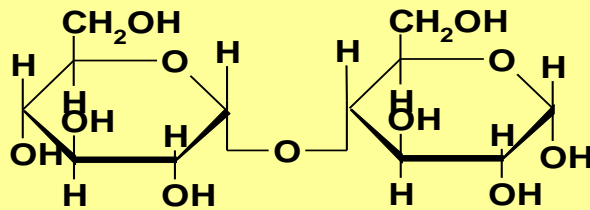
2.2.1 – Les holosides

2.2.1.1 – Les oligosaccharides

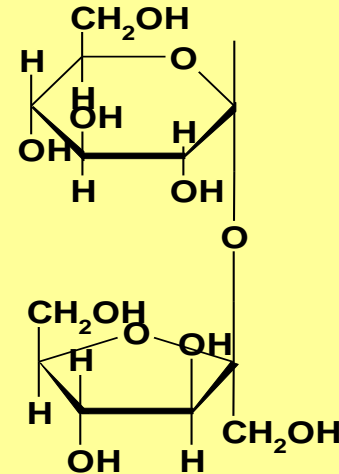


Les différents types de liaisons osidiques

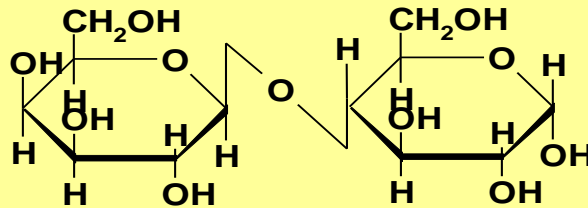
- Le maltose
- Le sucrose
- Le lactose
- Le cellobiose
- Le stachiose, le raffinose, le galactobiose



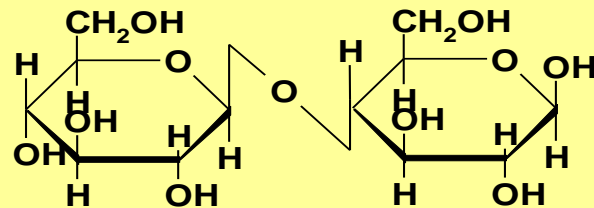
Maltose : glucose + glucose



Sucrose : glucose + fructose



Lactose : galactose + glucose



Cellobiose : glucose + glucose

Principaux disaccharides

- Le maltose

- Ce sucre est retrouvé dans la nature lorsqu'il y a bris de l'amidon
- Commercialement, le maltose est obtenu de l'amidon sous l'action d'une hydrolyse enzymatique
- Le maltose est utilisé dans les boissons gazeuses, les confiseries, les aliments pour bébés, le pain

Aliments contenant du maltose *pour 100 grammes*

<u>Confiserie, barre Snickers</u>	5.64
<u>Confitures</u>	4.2
<u>Patates douces, bouillies sans la peau</u>	3.34
<u>Ketchup</u>	1.98
<u>Raisin</u>	1.5
<u>Miel</u>	1.44
<u>Pêche</u>	1.4
<u>Milk Shake chocolate</u>	0.9
<u>Fromage suisse</u>	0.62
<u>Lasagne</u>	0.39
<u>Maïs sucré, avec ou sans épi, bouilli</u>	0.33
<u>Cacahuètes</u>	0.3
<u>Biscuit</u>	0.3
<u>Pâtes, macaroni, blé entier, cuit</u>	0.3
<u>Orange, toutes variétés commerciales, crue</u>	0.3
<u>Pois chiches bouillis</u>	0.2
<u>Kiwi, cru</u>	0.19
<u>Pistaches</u>	0.19
<u>Pois, petits (verts), bouillis, égouttés</u>	0.18
<u>Fromage parmesan, râpé</u>	0.15
<u>Maïs sucré, conserve, emballage sous vide</u>	0.13
<u>Cerise, crue</u>	0.12
<u>Datte, naturelle et séchée</u>	0.12
<u>Cola</u>	0.1
<u>Farine de blé, grain entier</u>	0.1
<u>Bière, légère (4% d'alcool)</u>	0.1
<u>Pêche, crue</u>	0.08
<u>Prune, crue</u>	0.08
<u>Confiserie, barre Kit Kat</u>	0.07
<u>Mure, crue</u>	0.07
<u>Abricot, cru</u>	0.06
<u>Pruneau, séché, non cuit</u>	0.06
<u>Lait de vache, partiellement écrémé</u>	0.01
<u>Chocolat chaud, cacao, maison, lait 2%</u>	0.01
<u>Chocolat chaud, cacao, maison, lait entier</u>	0.01
<u>Banane, crue</u>	0.01
<u>Poire, crue, avec peau</u>	0.01

- Le sucrose

- Le lactose

- Le lactose est le sucre retrouvé dans le lait des humains et des mammifères
- La teneur en lactose du lait humain est de 5,5 à 8 % alors que celle du lait de vache oscille entre 4,5 à 5 %
- Le lactose est produit commercialement, à partir du lactosérum récupéré de la production fromagère. Par évaporation et cristallisation du lactosérum, on obtient des cristaux durs et sabloneux d'hydrate de lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, H_2O). Les cristaux perdent leur eau par chauffage à 140°C

- Le lactose a un pouvoir sucrant assez faible de 0,16
- Il est dégradé dans le tube digestif par une β -galactosidase pour donner le galactose et le glucose qui sont absorbés séparément
- Parfois, il y a une intolérance au lactose ; le lactose non digéré est métabolisé par des bactéries du type digestif \longrightarrow production de H_2 : (symptômes : ballonnement, crampes d'estomac et diarrhées)
- Dans le domaine alimentaire, l'utilisation du lactose est limitée, en raison de sa faible solubilité (peut apporter des défauts de textures)

- Le cellobiose

- Le cellobiose est un produit de dégradation de la cellulose
- Son pouvoir sucrant est 30% moins que le sucrose

Le stachiose, le raffinose et le galactobiose

- Le stachiose est formé de la séquence : gal-gal-glc-fru
- Le raffinose : gal-glc-fru
- Le galactobiose : gal-gal dans certains légumes et légumineuses
- Ce sont des oligosaccharides qu'on trouve dans les légumes, légumineuses...
- Ces oligosaccharides dont l'absorption est minime, sont fermentés par les microorganismes du gros intestin produisant ainsi des gaz (flatulence)

2.2.1.2 – Les polysaccharides

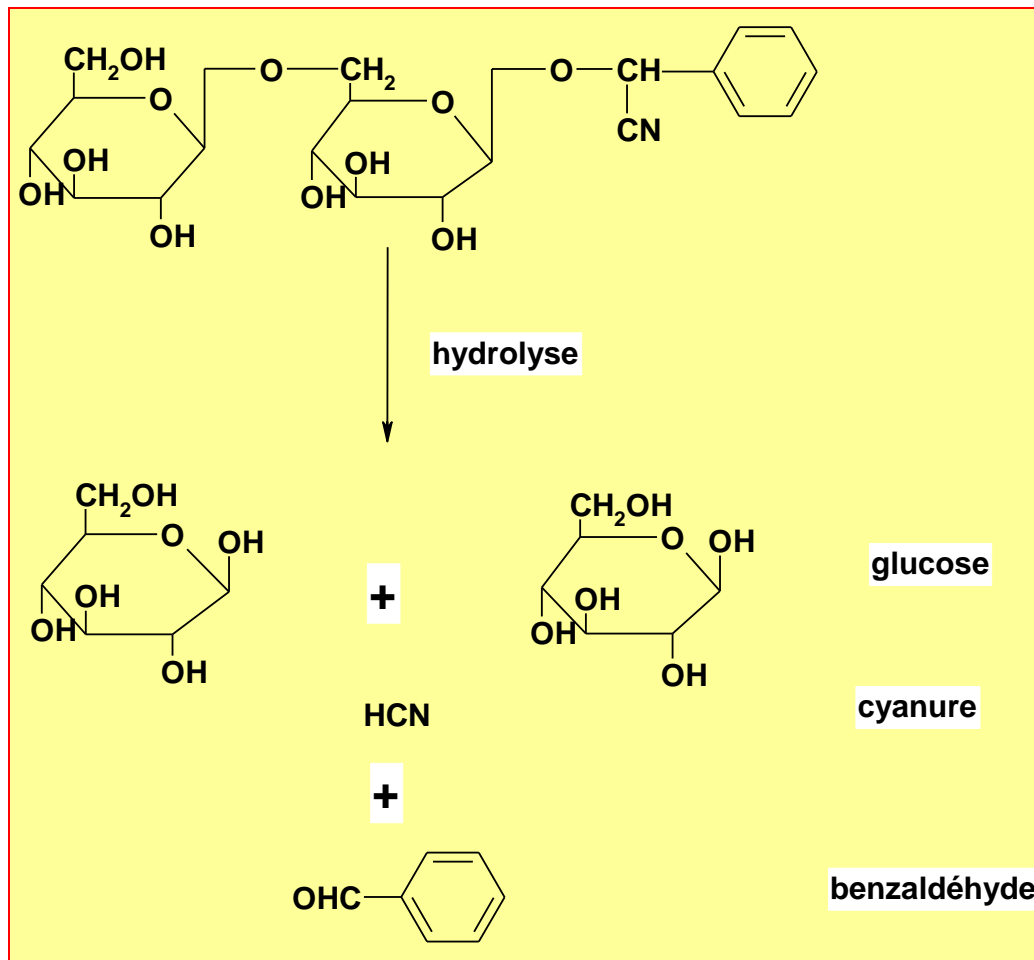
2.2.2 – Les hétérosides ou glycosides

- Définition

Hétérosides résultent de la combinaison du groupement carbonyle libre d'un ose ou d'un oligoside, avec une fraction non glucidique appelée aglycone. Selon la nature de l'aglycone on distingue les O-hétérosides, les S-hétérosides et les N -hétérosides

- Les O-Hétérosides

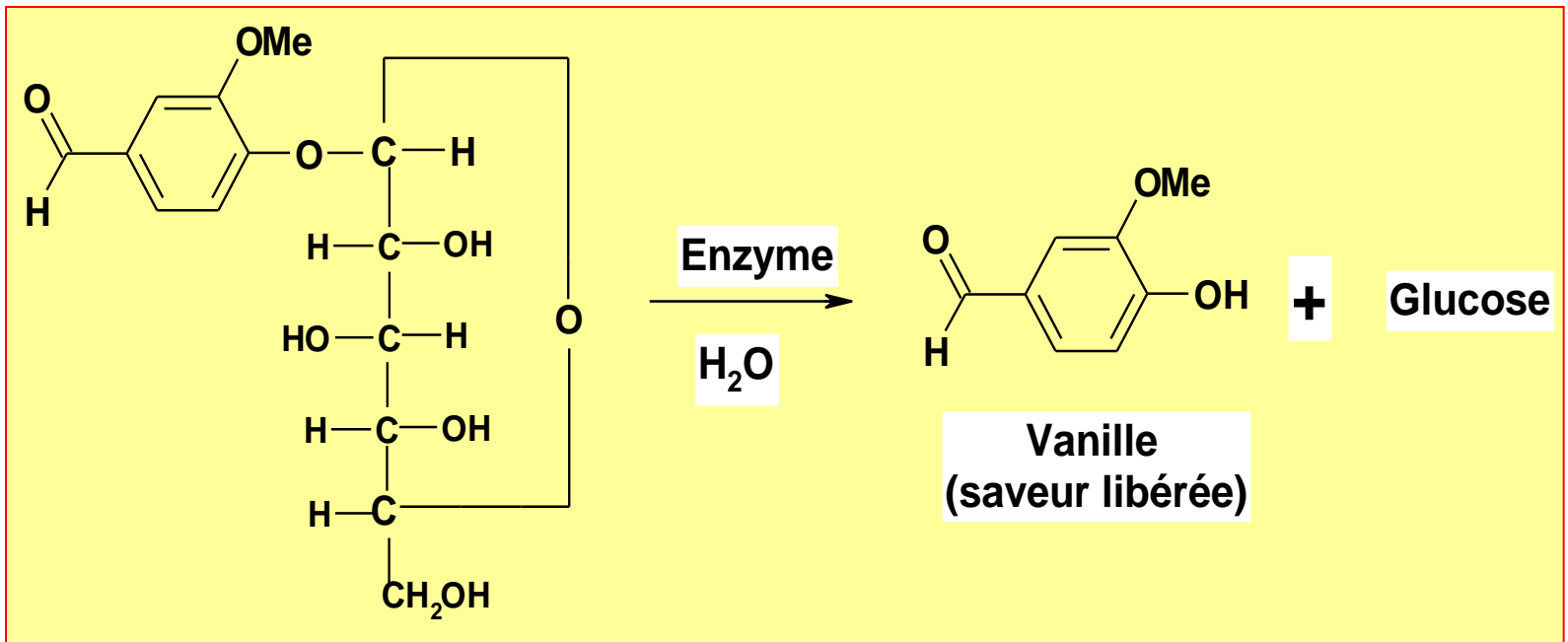
- Ils résultent de la combinaison de la fraction carbonyle soit avec une fonction alcool secondaire ou tertiaire d'un aglycone, soit avec un groupement phénol.
- Ex Amygdaloïde des amandes amères qui existe dans les noyaux et les feuilles du pêcher et de l'abricotier



Amygdaline

Elle est constituée d'une partie glucidique la gentiobiose et une partie aglycone la cyanhydrine du benzaldéhyde

Ainsi s'expliquent les intoxications aiguës par l'acide cyanhydrique observées chez l'enfant après consommation excessive d'amandes extraites de noyaux de pêches ou d'abricots



Vanille β-D-glucoside

Glucoside de la vanille

- Exemple de O-Hétérosides de phénol
 - L'arbutine des feuilles de poirier, combinaison de B-Dglucose avec une aglycone simple:
l'hydroquinone
 - L'arbutine est un dérivé de l'hydroquinone bien connue pour ses propriétés dépigmentante

- Les S- Hétérosides :

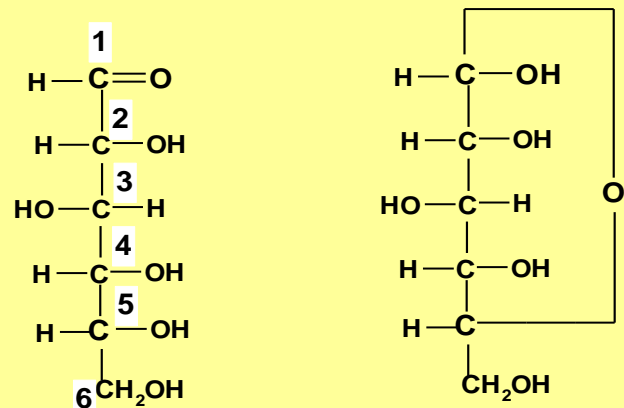
On les trouve dans les crucifères (moutarde, cresson)

Les N-Hétérosides

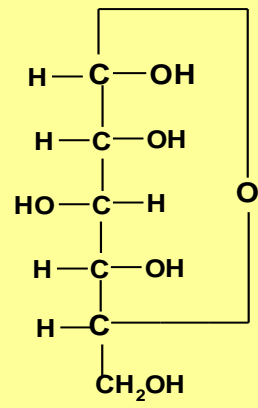
Ce sont des dérivées du ribose et du désoxyribose présents dans toutes les cellules animales et végétales. Leurs esters phosphoriques appelés nucléotides sont les monomères constitutifs des acides nucléiques

- **3 – Structure des glucides**

- **Représentation de Fisher**
- **Projection de Haworth**
- **Forme chaise et bateau**

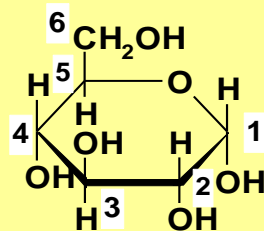


chaîne ouverte

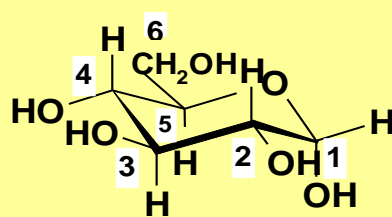


chaîne fermée

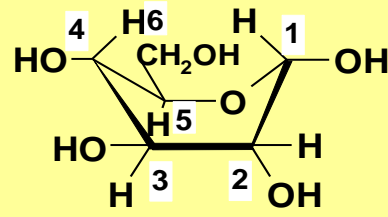
modèle de Fisher



modèle de Haworth



Forme chaise



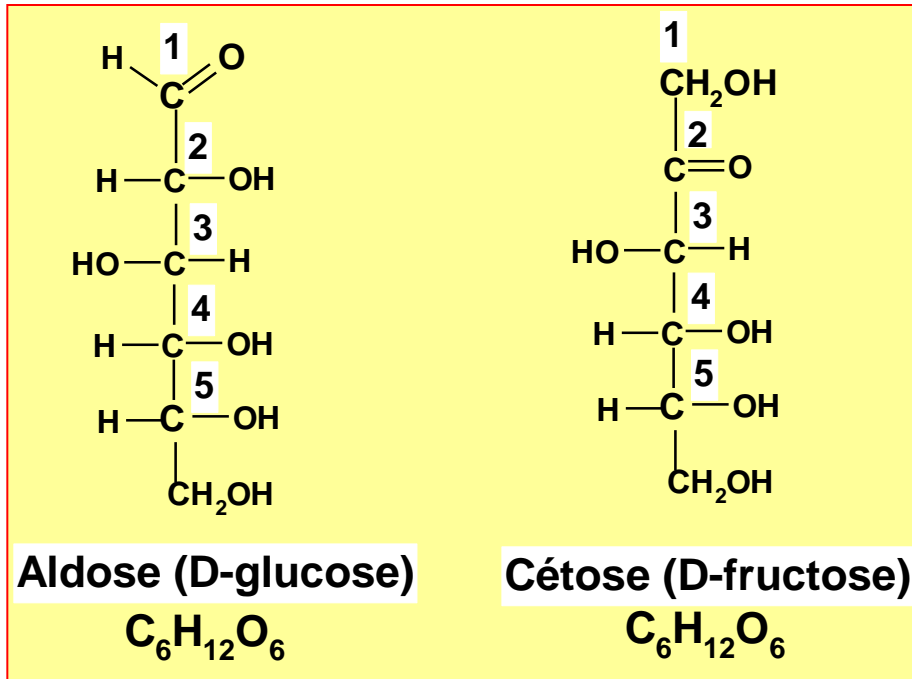
forme bateau

conformation

Représentations structurales des monosaccharides

3.1 – Stéréochimie des glucides

3.1.1 – Aldoses et Cétoses (Isomérisie de constitution)

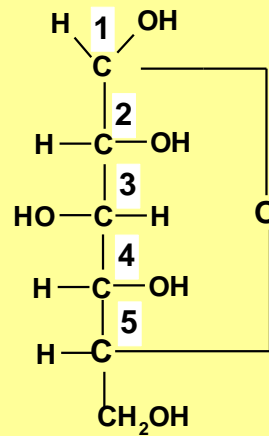


3.1.2 – Isomérisie D et L (Stéréoisomères)

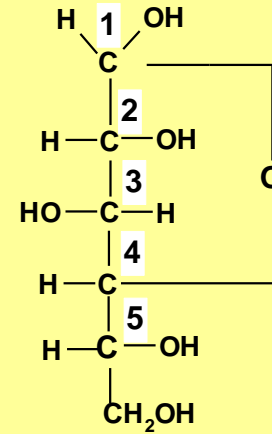
Glycéraldéhyde, par convention, est le sucre de référence pour l'isomérisie D et L

3.1.3 – Anomères α et β

modèle de Fisher

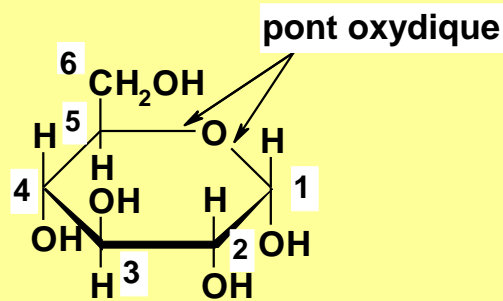


Glucose
pont oxydique 1,5

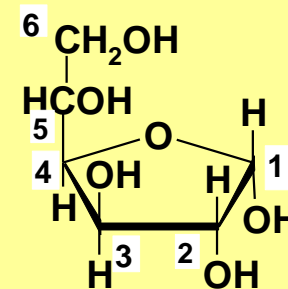


Glucose
pont oxydique 1,4

modèle de Haworth

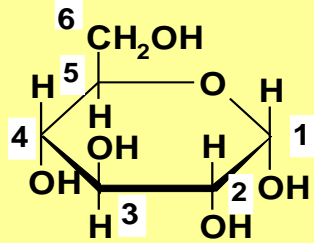


α-D-glucopyranose

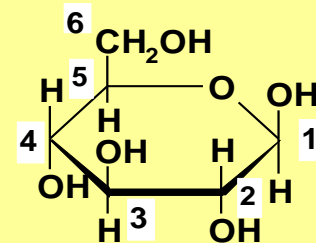


α-D-glucofuranose

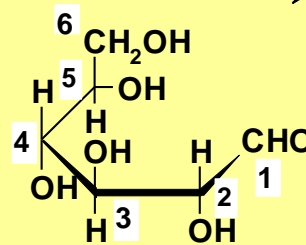
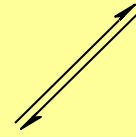
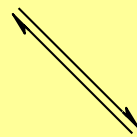
Formation du pont oxydique



α -D-Glucose

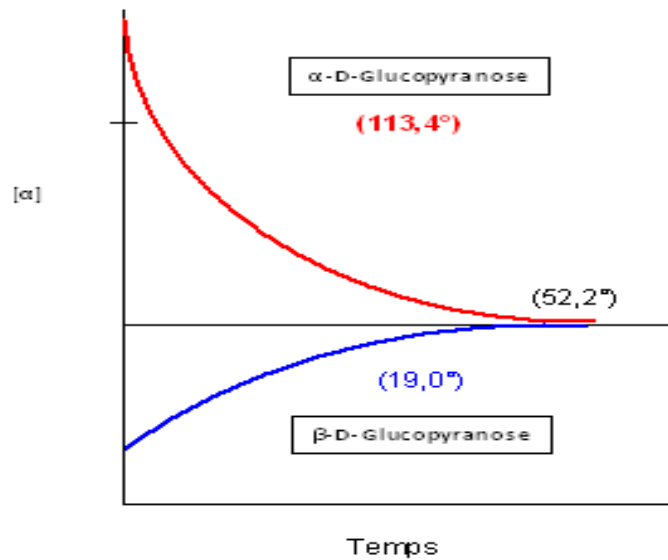


β -D-Glucose



Forme aldéhyde
acyclique

Les anomères α et β du D-glucose

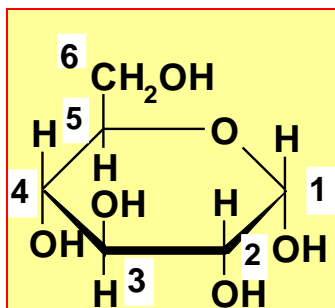


Mutarotation du glucose

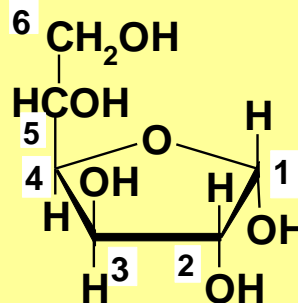
Monosaccharides	Forme α	Forme β	A l'équilibre
D-glucose	+ 113,4	+ 19,0	+ 52,2
D-galactose	+ 144 ,0	+ 52,0	+ 80,5
D-fructose	- 21,0	-133,5	- 92,0
D-lactose	+ 90,0	+ 35,0	+ 55,3

Pouvoir rotatoire spécifique de certains glucides

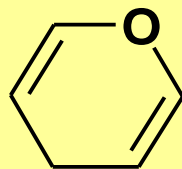
3.1.4 – Forme pyranose et furanose



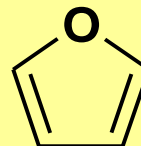
α -D-glucopyranose



β -D-glucofuranose

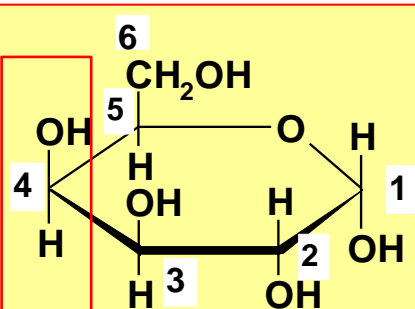


Pyran

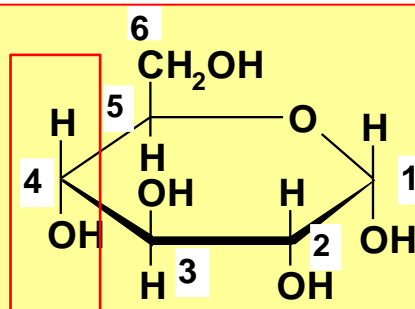


furane

3.1.5 – Epimères



α -D-galactose



α -D-glucose

Les réactions chimiques des glucides

- L'hydrolyse enzymatique de l'amidon a conduit à une solution de 58% de glucose et 42% de fructose (son pouvoir sucrant est identique à celui du saccharose)
- Pour obtenir un pouvoir sucrant plus élevé, l'action d'autres enzymes a conduit tout d'abord à 55% de fructose et 45% de glucose et puis à 90% de fructose et 10% de glucose (**HFCS : High Fructose Corn Syrup**)
- **Avantage pour les industriels** : produit moins cher et au pouvoir sucrant 20 à 40% plus élevé
- **Débouchés** : boissons (Coca-Cola, Pepsi-Cola,..), glaces, biscuits, gâteaux, yaourts, crèmes et desserts
- **Conséquences** : la surconsommation du fructose augmente le risque d'obésité et des maladies cardio-vasculaires

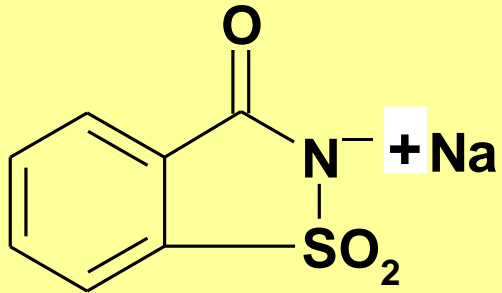
1 – Pouvoir sucrant des glucides

Les analyses sensorielles servent à évaluer la saveur ou l'intensité du gout sucré des glucides, désignée sous le terme de pouvoir sucrant

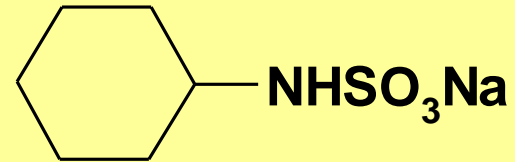
Glucides	Pouvoir sucrant
Sucrose	100
Glucose	75
Fructose	173
Lactose	20
Maltose	40
Sorbitol	50
Xylitol	100

Le pouvoir sucrant de quelques glucides

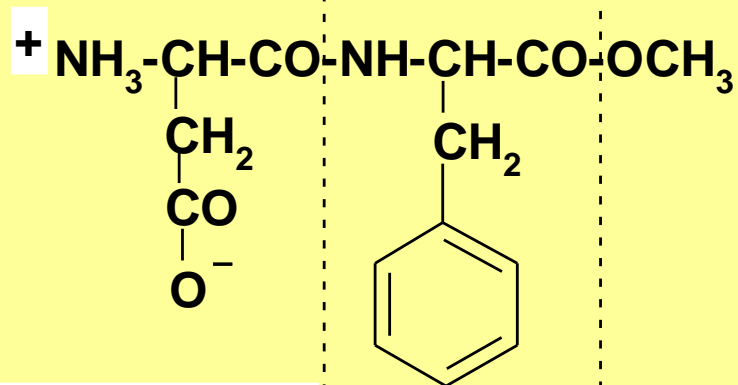
Quelques agents édulcorants



La saccharine

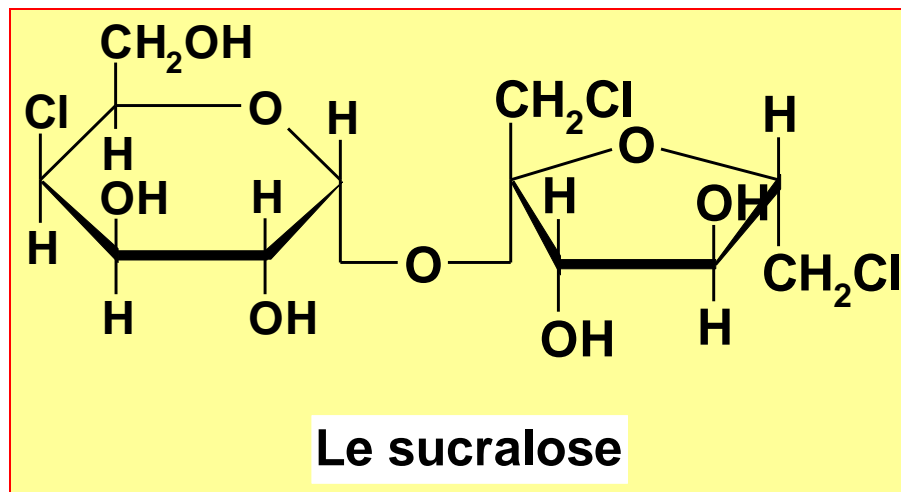


Le cyclamate



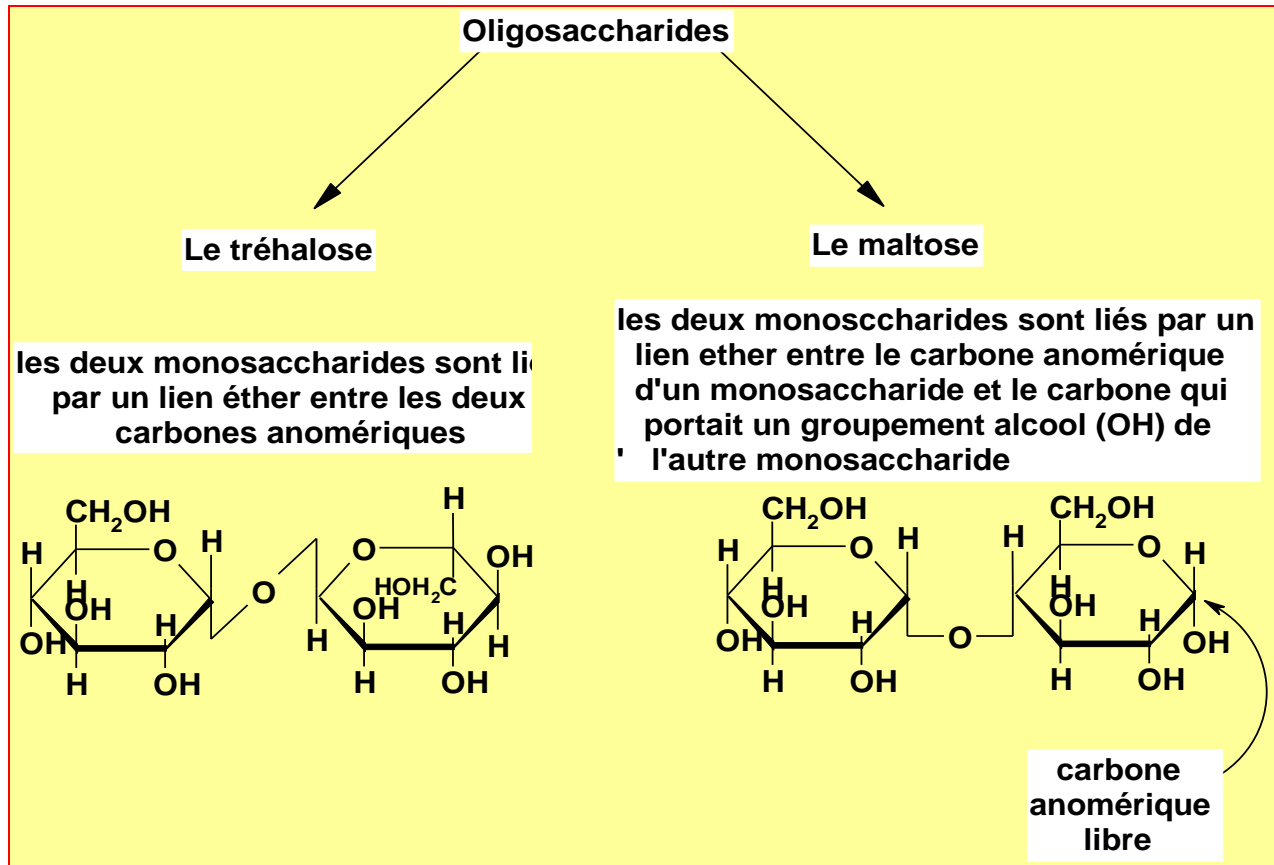
Acide aspartique Phénylalanine

L'aspartame



- La saccharine est environ 300 à 400 fois plus sucrée que le saccharose
- Le cyclamate est 30 à 60 fois plus sucrée que le saccharose. Ces deux édulcorants sont dépourvus de calories. Leur usage dans les aliments a été interdit en raison d'une possible action cancérogène
- L'aspartame est environ 200 fois plus sucrée que le sucrose
- La valeur calorique est la même que celle des glucides et des protéines soit 4 kcal/g
- L'aspartame est, stable en milieu acide, couramment utilisé dans les boissons gazeuses, les chewing gums et certains céréales
- le sucralose (nouvel édulcorant) ayant un goût extrêmement sucré, soit 600 fois celui du sucre
- Le sucralose est stable à température élevée ➡ peut être utilisé dans les aliments destinés à subir un traitement thermique

2 – Pouvoir réducteur des glucides



Le caractère réducteur des glucides

- Le tréhalose est non réducteur (liaison de type osyl-osyde) ; la nomenclature sera : α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 1)- α -D-glucopyranosyde
- Le maltose est réducteur (liaison de type osyl-ose) ; la nomenclature sera : α -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose

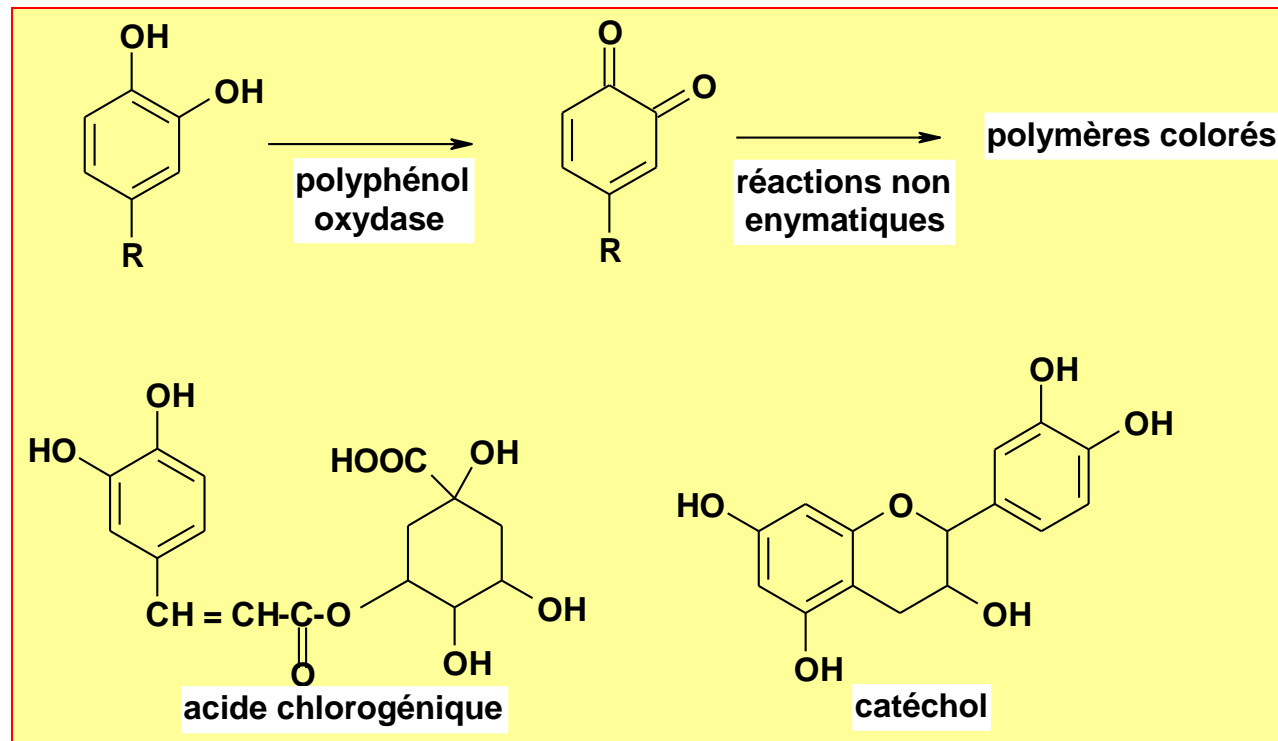
- Le pouvoir réducteur est conféré par la fonction aldéhyde ou cétone potentiellement libres des glucides
- L'étude du caractère réducteur ou non réducteur permet de déterminer le type de liaison existant ou niveau de l'ose terminal
- Les sucres réducteurs sont importants en technologie alimentaire en raison de leur réactivité. Ils participent, entre autre, au brunissement non enzymatique

3 – les réactions de brunissement non enzymatiques

- Ces réactions peuvent être de nature enzymatique ou non enzymatique et conduisent à la formation de pigments bruns ou noirs désirés ou non selon les aliments
- Ces réactions sont recherchées dans certains aliments afin d'améliorer les qualités sensorielles (viande rôti, frites, croûte de pain, café torréfié)

Dans d'autres aliments, ces réactions sont défavorables (brunissement lors du chauffage prononcé du lait, des sirops ou jus de fruit, lors du séchage des poudres de lait)

Réactions de brunissement enzymatiques



Brunissement enzymatique de la pomme

- Le polyphénol oxydase catalyse la première étape du brunissement enzymatique qui transforme les composés phénoliques en produits quinoniques précurseurs des mélanines colorées
- L'acide chlorogénique et le catéchol présents dans de nombreux tissus végétaux sont des substrats de la polyphénol oxydase

Réactions de brunissement non enzymatiques

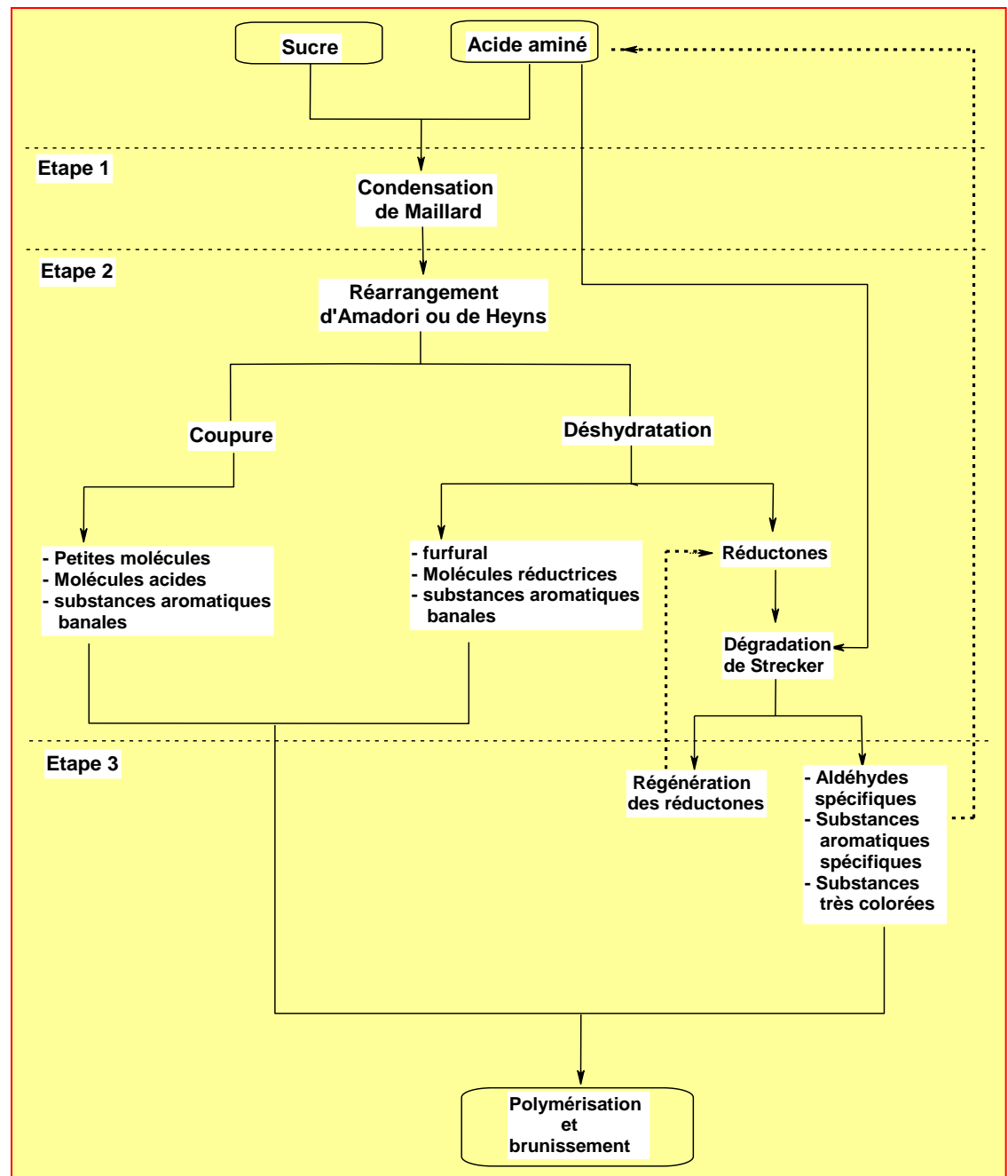
Le brunissement non enzymatique désigne un ensemble de réactions dans lesquelles les glucides sont impliqués. On distingue deux types de brunissement :

- Réaction de Maillard
- Caramélisation

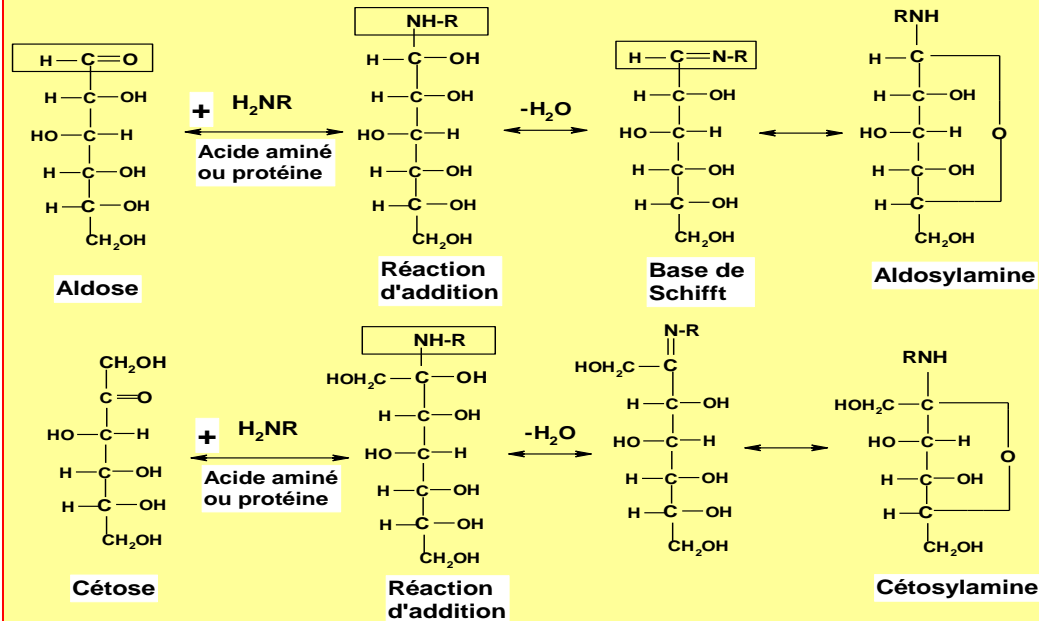
3.1 - La réaction de Maillard

- La réaction de Maillard désigne un ensemble de réactions chimiques impliquant des sucres réducteurs ou des composés carbonylés et des composés aminés libres (protéines, acides aminés)
- Elle peut survenir durant les procédés de transformation (cuisson, pasteurisation, déshydratation,...) ou lors de l'entreposage des aliments

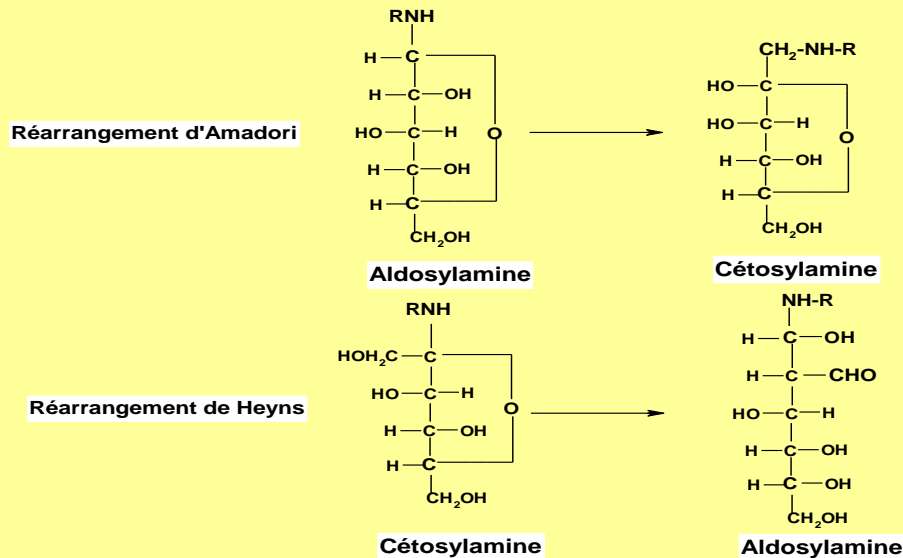
La réaction de Maillard



Etape 1 : Condensation de Maillard



Etape 2 :



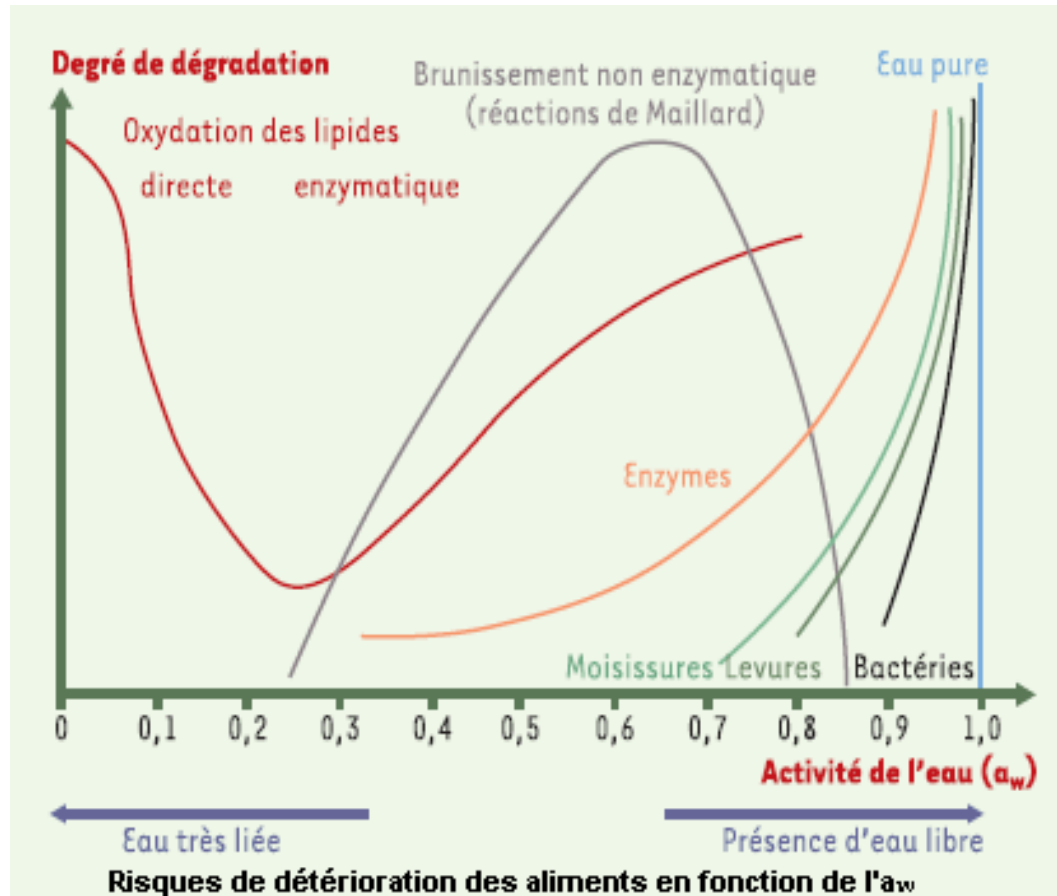
Les étapes de brunissement non enzymatique

La réaction de Maillard se caractérise par :

- **La condensation de Maillard** : condensation entre le groupe carbonyle du sucre et le groupe amine de l'acide aminé, produisant des glycosylamines –N-substitués et l'eau
- **Le réarrangement d'Amadori ou de Heyns** : les glycosylamines se réarrangent pour former des cétosamines
- **Formation de polymères bruns**

3.1.1 – Les facteurs influençant la réaction de Maillard

- La réaction de Maillard peut se produire avec tous les sucres réducteurs
- La réaction de Maillard est fortement accélérée à des températures élevées
- Le brunissement non enzymatique s'opère à un pH optimum (à des pH<6, un minimum de brunissement est observé)
- La vitesse de brunissement non enzymatique passe par un maximum pour des activités de l'eau variant de 0,55 à 0,75

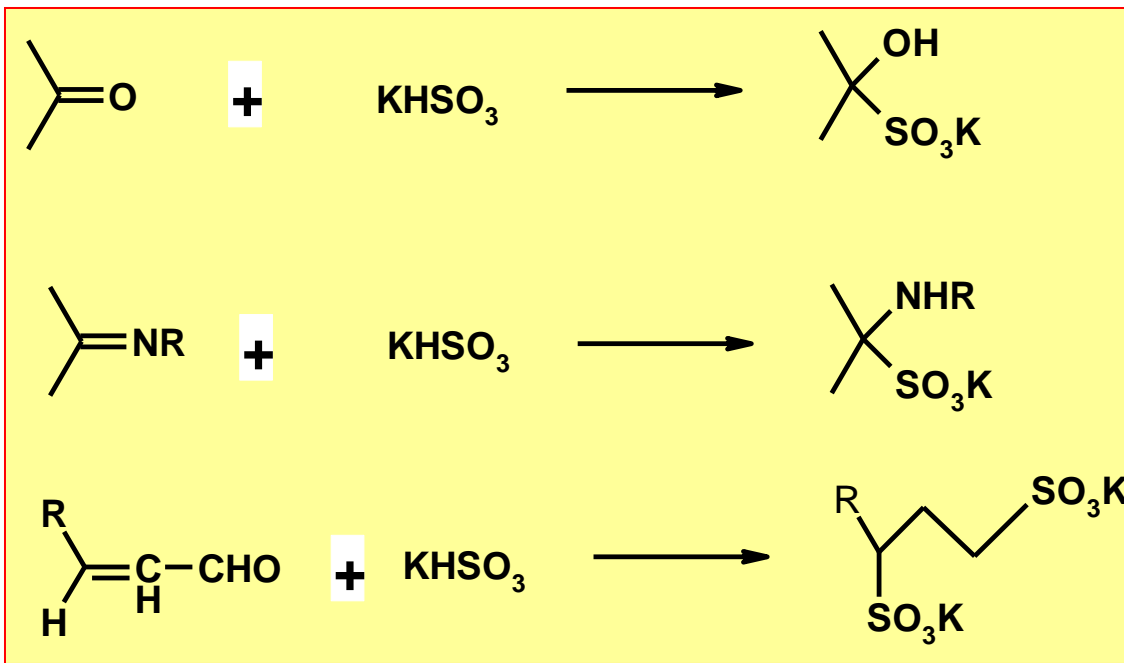


Activité de l'eau et le brunissement non enzymatique

3.2.1 – Prévention de la réaction de Maillard

Différentes approches sont possibles pour limiter la réaction de Maillard :

- La première est d'éliminer les substrats en cause, tout particulièrement, lorsque des traitements de chaleur sont nécessaires. Exemple : les blancs d'œufs en poudre utilisés dans certains bonbons et produit de la pâtisserie
- La baisse du pH : l'acidification, par exemple, est employée pour préparer les œufs en poudre
- La température et l'humidité sont aussi des facteurs à considérer (éviter des températures sévères) : entreposage à température et humidité adéquates
- L'addition d'inhibiteurs qui retardent le brunissement. Exemple : les sulfites qui réagissent avec les composés carbonylés ou les bases de schiff pour donner les sulfonates



Action des sulfites sur le brunissement

- Les sulfites sont utilisés, à des doses relativement basses, dans :
- Les pommes de terre en purée
- Les fruits séchés : pommes, abricots, poires qui lors de la déshydratation développent une coloration brune
- Jus de fruit afin de prévenir le brunissement lors de l'entreposage

- L'anhydride sulfureux (SO_2), utilisé sous forme de gaz ou de sel, est un agent efficace contre le brunissement (jus de raisin, vin, fruits déshydraté, jus concentrés en fûts, pulpe de fruit pour confiture)

Remarque : les acides aminés impliqués dans la réaction de Maillard (après le réarrangement d'Amadori ou de Heyns) ne sont plus disponibles ce qui implique une perte de leur valeur nutritionnelle

3.2 – La caramélisation :

La caramels désignent un ensemble de pigments bruns obtenus suite à une dégradation thermique des glucides

- La réaction de caramélisation peut être subdivisée en 2 étapes :
 - la 1^{ère} étape correspond aux réactions de dégradations des sucres (formation d'aldéhydes et de composés dicarbonylés)
 - la 2^{ème} étape est une étape de condensation et de polymérisation (formation de produits bruns de PM élevé)

Intérêt : les substances obtenus contribuent à la saveur et la couleur de certains aliments (exemples : friandises, boissons alcoolisées, colas)