

## **Traitements technologiques et aliments**

### Conséquences sur la valeur nutritionnelle des protéines

(les effets sur les acides gras, les glucides et les vitamines ne sont pas abordés dans cet exposé).

Approche générale

Cibles potentielles des composés toxiques

Méthodes d'études

Les traitements technologiques

nature des agents chimiques et physiques

Méthodes d'évaluation de la sévérité des traitements

Analyses chimiques

étude nutritionnelle

les difficultés à résoudre

Les facteurs modulant la réaction de Maillard

Traitements thermiques et valeur nutritionnelle (analyse de résultats)

les causes de la baisse de digestibilité des protéines

Traitements thermiques: approche toxicologique

Les AGEs

Acrylamide

Les produits de pyrolyse

L'oxydation des protéines

# Approche générale

## Traitement



action des agents chimiques, physiques, oxygène de l'air  
interactions entre les constituants des aliments  
(fixation des paramètres des agents: température, pH...)



Modifications chimiques des aliments



Evaluation des modifications chimiques

Recherche des méthodes les plus appropriées  
(pertinence des résultats, rapidité, coût, reproductibilité...)



Conséquences nutritionnelles

Méthodes d'évaluation



Effets physiologiques (adaptations)

Choix des tests



Etude de toxicologie

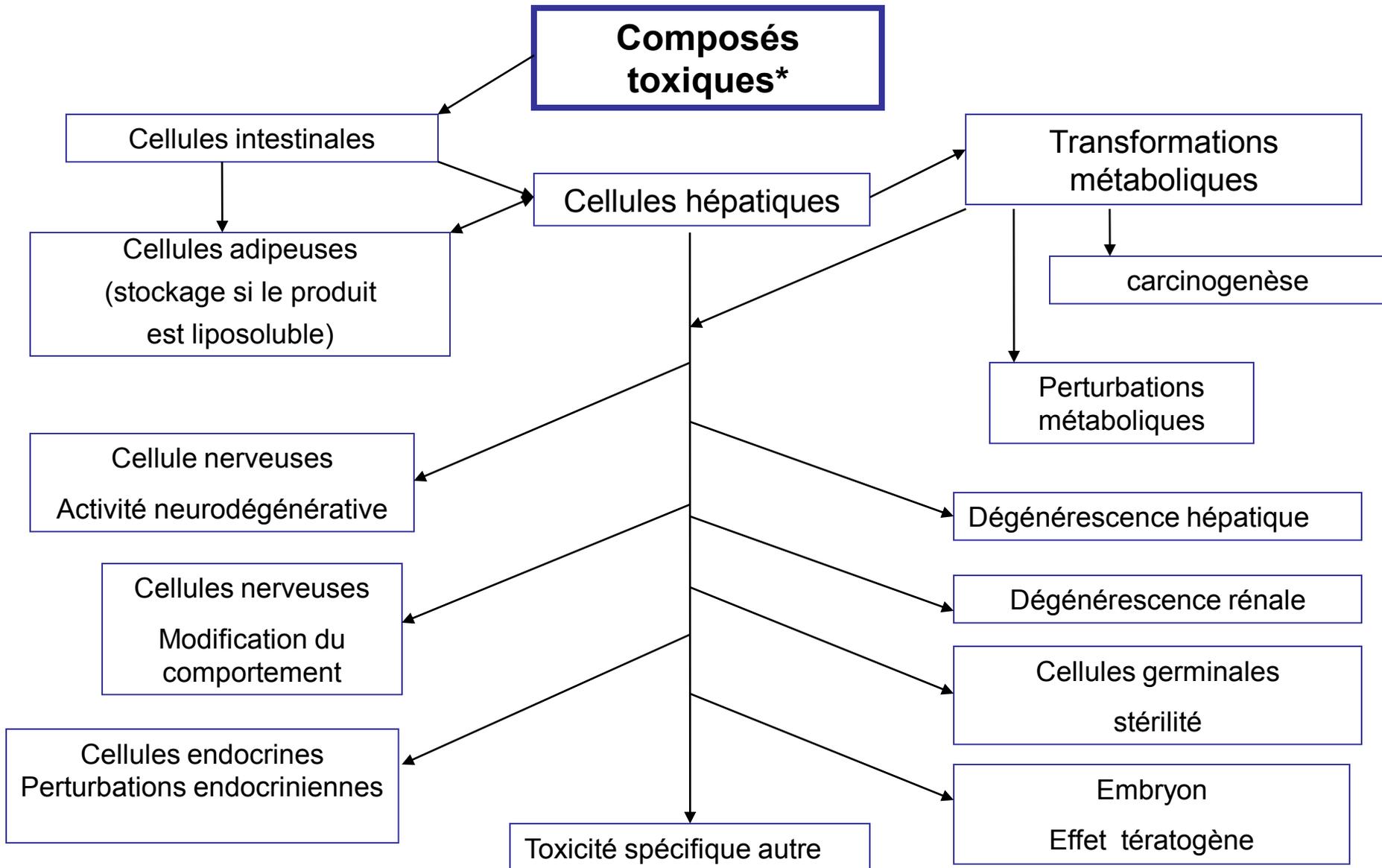


Corrections des paramètres des traitements/  
dossiers demande nouveaux procédés

(novel Food)

Bpp cours 2001

## Cibles potentielles des composés toxiques



\*Ils peuvent être issus des transformations dues à la flore colique

## Les méthodes d'études

Les aliments deviennent des produits industriels destinés à des populations très nombreuses. Les transformations imposées aux aliments et l'utilisation de nouveaux procédés peuvent poser des problèmes de santé publique. Il faut rappeler que l'alimentation doit permettre à chaque individu de vivre le plus longtemps possible en bonne santé.

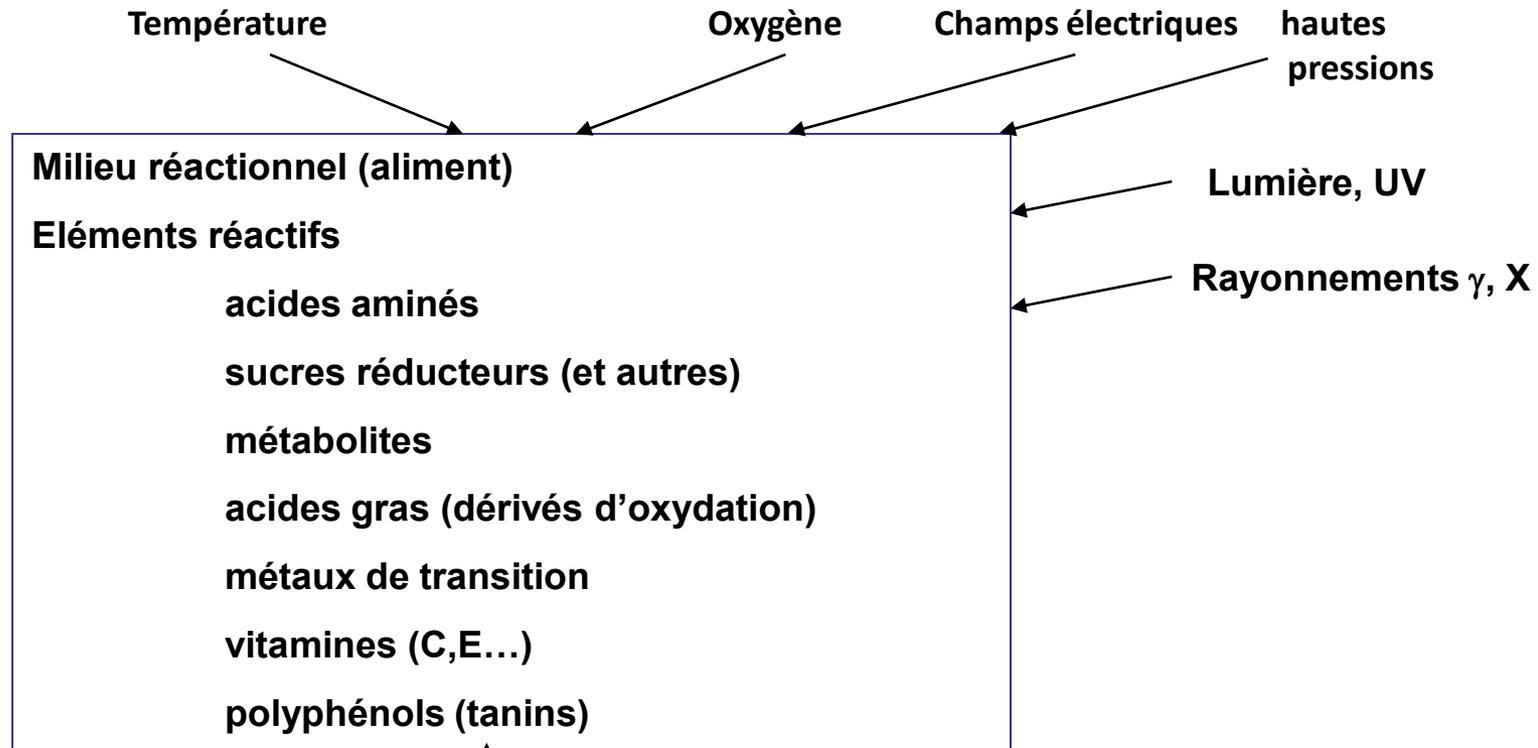
Les études des effets des traitements font appel à toutes les méthodes utilisées en:

- analyse chimique
- nutrition (évaluation de la disponibilité des nutriments et de la valeur nutritionnelle des protéines)
- pharmacologie
- toxicologie
- épidémiologie

# Les traitements technologiques

## Nature des agents physiques et chimiques

Éléments intervenants dans les modifications des produits



**Pression**

**pH du milieu**

**Potentiel d'oxydo-réduction du milieu**

## Les principaux types de traitements utilisés

Les aliments, dans leur grande majorité, subissent des traitements avant d'être consommés:

thermiques

alcalins, acides (cours annexe)

oxydants

les très hautes pressions (cours annexe)

ionisants (non traités ici)

des champs électriques pulsés

les traitements thermiques sont

la cuisson

à l'eau

à la vapeur

friture

au four

au four à micro-ondes

grillage

à la poêle

la pasteurisation

la stérilisation

Des dégradations de même type sont observées lors d'une conservation prolongée des aliments mais les vitesses de dégradation sont beaucoup plus lentes.

# Les traitements thermiques domestiques et industriels

-La cuisson à basse température doit être très longue pour dénaturer le collagène...

-la cuisson à l'eau

La température ne dépasse pas 100 C

-la cuisson à la vapeur

à pression atmosphérique normale, la température ne peut pas dépasser 100 C

dans un autocuiseur, sous pression

la température se situe entre 110 et 120 C (selon la pression réglée par la soupape de sécurité).

-la cuisson au four

la cuisson se fait entre 160 C et 220 C.

Les viandes (un rôti) contiennent au moins 50 p. cent d'eau. La température ne peut excéder 100 C excepté sur la surface (sur une épaisseur très inférieure à 1 mm). Les viandes sont considérées comme cuites lorsque la température à cœur atteint 60 à 70 C, au maximum 75 C selon les préférences des consommateurs.

La réaction de Maillard et la synthèse des arômes ne se produit de façon importante qu'en surface...

La température de la mie du pain ne dépasse pas 100 C.

-la cuisson à la poêle

On peut faire les mêmes observations que pour la cuisson au four. La viande est « saisie ». Ce qui permet la formation d'une très fine croûte dans laquelle se forment les composés de Maillard.

-la friture

La cuisson est effectuée dans l'huile à 160 C environ...

-la cuisson au four à micro-ondes

Lorsqu'elle est réalisée à la pression atmosphérique (ce qui est le plus courant en dehors des laboratoires), la température ne dépasse pas 100 C. La température au centre du produit monte très rapidement alors qu'avec les modes de cuissons traditionnels, elle diffuse de la surface vers le cœur.

## Pasteurisation

exemple: le lait

traitement thermique entre 72 et 75 °C pendant 15 à 30 secondes  
ce traitement est sans conséquence sur le plan nutritionnel

## Stérilisation

lait UHT: traitement à une température supérieure ou égale à 135 °C pendant au minimum 1 seconde

lait stérilisé : traitement à 110 °C pendant 20 à 30 minutes

Le lait acquiert dans ces cas un goût de cuit.

Des modifications chimiques apparaissent dans les deux cas, elles sont plus importantes dans le second..

Il faut rappeler qu'il est possible de procéder dans le cas des liquides, à une filtration stérilisante. Dans ce cas, les traitements thermiques sont évités. Le procédé est complexe...

La lyophilisation et la congélation ont peu d'effets sur la composition des produits, ils ne seront pas traités dans cet exposé...

# Les effets des traitements thermiques

## Positifs

Goût

Synthèse de substances aromatiques

Valeur nutritionnelle

Destruction des facteurs antinutritionnels de nature protéique -Inhibiteurs d'enzymes (protéases, d'amylase)-  
d'où une amélioration de la digestibilité

Dénaturation des protéines

Amélioration de la digestibilité

des protéines végétales

des protéines animales riches en collagène

Qualité sanitaire

Destruction des micro-organismes

Destruction des toxines d'origine bactérienne

*Augmentation de la durée de conservation des aliments (pasteurisation, stérilisation)*

Autres

Synthèse d'anti-oxydants. Certains composés issus de la réaction de Maillard ont des propriétés anti-oxydantes. Exemple, ils améliorent la conservation des biscuits (en inhibant le rancissement des graisses).  
Synthèse de produits bactéricides?

## Négatifs

formation de liaisons non peptidiques intra et intermoléculaires

baisse de la digestibilité

baisse de la valeur nutritionnelle du fait de la destruction d'acides aminés essentiels

synthèse de nouveaux composés (=composés néoformés)

# Les méthodes d'évaluation de la sévérité des traitements

Les traitements thermiques induisent dans les aliments un ensemble de réactions qui sont regroupées sous le nom de « réactions de Maillard ». (voir cours de Biochimie)

## Les analyses chimiques

dosage de la lysine disponible

méthode par le fluorodinitrobenzene (FDNB)

méthode à l'orange acide 12

dosage des acides aminés après hydrolyse

dosage des produits d'Amadori

dosage après hydrolyse enzymatique

dosage de la furosine et/ou de la pyridosine après hydrolyse acide

dosage de l'hydroxyméthylfurfuraldéhyde (HMF)

dosage immunologique 'avec des anticorps spécifiques (par exemple dirigés contre les protéines carbonylées)

dosage de la N-ε-carboxyméthyl-lysine (CML)

Spectrométrie : mesure de l'absorbance

à 280 nm (l'absorbance augmente fortement entre 280 et 290 nm)

à 420 nm (due aux pigments bruns (mélanoides) qui apparaissent lors de la réaction de Maillard

mesure de la fluorescence du tryptophane, des produits de Maillard, de la pentosidine...

il existe un phénomène de quenching entre le tryptophane et les produits de Maillard lors des mesures globales (la longueur d'onde des émissions du tryptophane est celle de l'excitation des produits de Maillard...)

mesure des capacités anti-oxydantes

dosage d'autres composés spécifiques (cf infra)

Autre méthode

digestibilité in vitro

la lysine est substrat de la trypsine. Il est indispensable que εNH<sub>2</sub> de cet acide aminé soit libre.

## **Evaluation des conséquences nutritionnelles et toxicologiques induites par les traitements technologiques sur les protéines.**

### Approche nutritionnelle

Analyse chimique (dosage des acides aminés, détermination de l'indice chimique)

Evaluation de la digestibilité

Evaluation de la valeur nutritionnelle

Etude des principaux paramètres sanguins

Etudes des adaptations du tube digestif

Dosage des enzymes intervenant dans les processus de détoxication

Etude anatomopathologique

### Etude pharmacologique

Etude du métabolisme des composés néoformés (utilisation de composés marqués avec du  $^{13}\text{C}$  voire du  $^{14}\text{C}$ )

Etude sur les systèmes cardiovasculaire, respiratoire, endocrinien, immunitaire, sur la reproduction

Etude sur des cultures cellulaires (Caco-2, CHO (cellules d'ovaire de hamster chinois), hépatocytes...)

### Enquêtes épidémiologiques

Etudes des relations entre l'alimentation, les modes de préparation des aliments et les grandes pathologies (cancers, maladies cardiovasculaires, obésité...)

### Etudes toxicologiques: tests de

tératogénèse

carcinogénèse

mutagénèse

effets clastogènes

### Etudes sur le comportement

## Les méthodes utilisées par les nutritionnistes

Méthodes in vivo (voir cours sur les protéines)

Elles impliquent l'utilisation d'animaux pour les expériences, en général, il s'agit de rats

Mesure de la digestibilité ou Coefficient d'Utilisation Digestive (CUD)

Mesure de la valeur nutritionnelle des protéines

Coefficient d'Efficacité Protéique( CEP)

Valeur Biologique (VB)

Utilisation protéique nette (UPN)

Ces études sont complétées par :

-l'étude des adaptations enzymatiques du tube digestif

-dosage des principaux paramètres sanguins (glycémie, cholestérolémie (cholestérol lié aux HDL et LDL), urée, acide urique, transaminases,  $\gamma$ -glutamyltransférase,...

- dosages des enzymes de détoxication (des phases I et II), éventuellement NF-kB... etc...(récepteurs nucléaires...)

-pesée des organes

-histologie (intestin, foie, reins)

l'analyse des effets sur les molécules qui interviennent dans la régulation de l'expression des gènes n'est pas encore très répandue

## Méthodes utilisées par les pharmacologues

Elles impliquent l'utilisation de marqueur ( $^{13}C$ ,  $^{14}C$  et autres selon les études).

Elles permettent de « suivre » les molécules dans le tube digestif et dans l'organisme. Elles permettent de faire des bilans et de rechercher les métabolites apparus (transformations dues aux enzymes de l'organisme mais aussi de la flore intestinale).

Etudes pharmacologiques et toxicologiques (toxicologie chronique)

sur le système digestif

sur le système respiratoire

sur le système cardiovasculaire

sur le système nerveux

sur le système immunitaire (allergènes)

sur le système endocrinien

sur la reproduction

## Les études épidémiologiques

Les études effectuées par Sugimura sur les japonais émigrés au USA ont permis de progresser les effets cancérigènes sur des produits néoformés lors de la cuisson sur gril ...

*La découverte de produits toxiques dans les aliments peut être tout à fait fortuite et involontaire, c'est le cas de l'acrylamide dosée tout à fait par hasard dans des chips par des techniciens qui manquaient d'échantillons...*

## Les études de toxicologie

elles sont très longues et très coûteuses.

Il s'agit des études de

toxicologie aiguë et chronique (cf pharmacologie)

mutagenèse

il faut rappeler que tous les composés mutagènes ne sont pas obligatoirement cancérogènes. De même, les produits cancérogènes peuvent être peu mutagènes.

tératogénèse

Elle inclut des études

sur la reproduction (capacité des mâles et des femelles à se reproduire)

sur la gestation

nombre (morts et vivants) et poids de petits

nombre de résorptions fœtales

recherches de malformations (par des coupes sériées)

malformations des yeux, fente palatine

malformations du cœur et des poumons

malformations des reins

malformations de l'appareil uro-génital

la lactation

croissance des petits

clastogénèse

Les produits peuvent favoriser les cassures des chromosomes...

## Notes

### Lors des études de tératogénèse

les petits sont prélevés par césarienne la veille de la mise-bas (parturition). Les femelles peuvent tuer et dévorer les petits à la naissance.

Les petits sont comptés et pesés

L'utérus est prélevé. Les points de nidation sont comptés et le nombre est comparé à celui des petits. Il se peut que de fait de malformations importantes, les fœtus se résorbent. Cette étude est essentielle.

Les expériences sur la lactation implique la mise en expérience d'autres lots. Le nombre de petits pour chaque femelle est fixé.

Les femelles recevant le régime témoin et le régime expérimental ont un nombre identique de petits.

## Les difficultés à résoudre

### Problèmes majeurs:

#### la nature des produits

la nature des produits dépend de la composition des aliments, de la température, de la teneur en eau, du pH, de la présence d'oxygène... (exemple, la teneur en sel dans le pain peut modifier sa couleur finale).

*chauffage de la glycine + glucose à 100 C → plus de 400 composés (complexité des dosages)*

#### la stabilité des produits

les produits apparus ne sont pas stables et peuvent être transformés lors de la préparation des échantillons en vue du dosage.

## Notes

L'analyse des teneurs en acides aminés des protéines implique une hydrolyse par HCl 6N à 110 C pendant 24 heures sous vide.

Le tryptophane est détruit.

Les liaisons amide des glutamines et des asparagines présentes sont hydrolysées.

Les liaisons isopeptidiques (aspartyl-lysine ou glutamyl-lysine) sont également détruites.

La lysinoalanine résiste...

Les valeurs de la sérine et de la thréonine peuvent être sous-estimées...

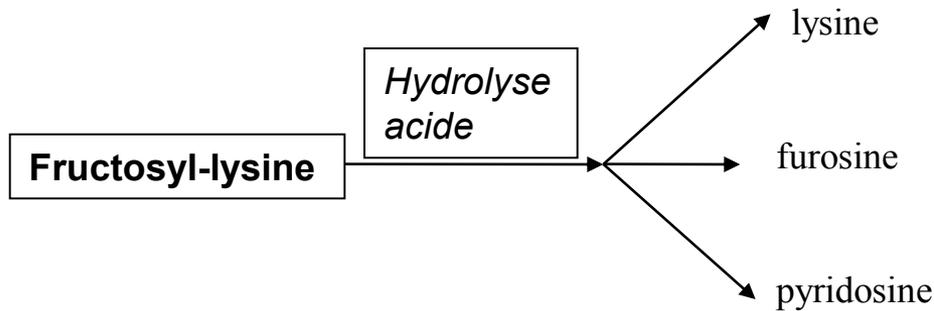
Le fructosyl-lysine est hydrolyse et donne des composés différents (cf infra)...

Le dosage du tryptophane nécessite une hydrolyse alcaline.

Le dosage de la lysine disponible (par le fluorodinitrobenzène –FDNB ou l'orange acide 12) a été abandonné.

Les dosages impliquant le tryptophane pour évaluer la sévérité des traitements thermique sont à prendre avec beaucoup de prudence. Il se produit des phénomènes de quenching entre le tryptophane et des produits issus de la réaction de Maillard...

## Les marqueurs de traitements thermiques: un exemple, le fructosyl-lysine



Critères définissant la sévérité des traitements

Les problèmes liés aux dosages sont nombreux

Le fructosyllysine est dégradé lors de l'hydrolyse par HCl de la protéine en vue du dosage des acides aminés.

Tous les produits chauffés contiennent de la furosine.

La teneur en furosine diminue lors du stockage et lors des traitements thermiques très sévères.

<b>Lait cru</b>	<b>1</b>
Lait pasteurisé	6
Lait UHT	13
Lait en poudre	28
Lait en poudre pour enfant	80

Teneurs comparées en  $\epsilon$ -fructosyl-lysine dans quelques échantillons de lait. Ces résultats sont anciens.

Il faut espérer que les techniques de préparation des laits en poudre protègent mieux la lysine.

La valeur 1 est donnée de façon arbitraire au lait cru.

## Notes

le dosage du 5-hydroxyméthyl-furfuraldéhyde (HMF) est pratiqué pour doser les effets des traitements thermiques et du stockage sur le lait.

Ce composé et les autres composés de la même famille sont des produits de dégradation du lactose.

Les fonctions aldéhydes sont sensibles à la réaction de Maillard...

le lactose peut être transformé en lactulose du fait de l'isomérisation du glucose en fructose.

lactulose = galactose + fructose

*(ce produit peut être utilisé pour remédier à certains cas de constipation )*

*lactitol = galactose + sorbitol (le fructose → sorbitol)*

Le lactose et le lactulose peuvent être hydrolysés d'où l'apparition parmi les composés dérivés du HMF

Les modifications des formules des laits (ajouts de sucres divers, de fer et d'autres composés) influencent ces réactions.

Il n'existe pas de normes précises en matières de composés néoformés.

Le problème est complexe et l'absence de normes laisse trop de place à l'imagination...

Les études de toxicologie ne sont qu'à leur début...

Les traitements thermiques plus sévères provoquent:

- la destruction des acides aminés
- la désulfuration de la cystéine
- la désamination des acides aminés avec apparition de  $\text{NH}_3$  (provenant en particulier de la glutamine et de l'asparagine).

en présence d'oxygène

- oxydation de la cystéine, de la méthionine
- la destruction du tryptophane
- glycoxydation

traitement en milieu alcalin ou à une température supérieure à 200 °C

hydrolyse des liaisons peptidiques

la synthèse de liaisons isopeptidiques

l'isomérisation des acides aminés (apparition de D-aspartate, de D-proline...)

synthèse de produits de pyrolyse.

## Les facteurs intervenant dans la réaction de Maillard

### -La température

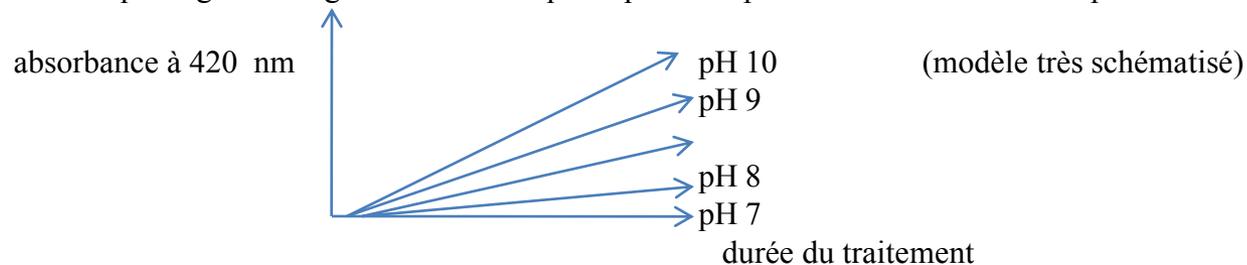
La vitesse de réaction devient importante au-delà de 100 C (elle se produit mais lentement à la température ambiante).

### -La teneur en eau du produit

la réaction est maximale pour des teneurs en eau dans le produit de 30 à 70 p. cent

### -Le pH

La cinétique augmente régulièrement dès que le pH est supérieur à 6 .Elle est très importante lorsque le pH est alcalin



### -La nature des sucres, dans l'ordre de la réactivité:

-maltose, lactose, glucose, fructose, mannose, arabinose, xylose, ribose...

-le saccharose n'est pas un sucre réducteur, il n'intervient pas directement. Il peut être hydrolysé en glucose et en fructose qui sont très réactifs.

-le tréhalose ne réagit pas pour la même raison que le saccharose

### -La nature des acides aminés

la réactivité des acides aminés est par ordre décroissant

Lys, Trp, Phe, Ileu, Val, Leu, Met, Thr

*La fonction NH<sub>2</sub> libre de la valine située en position terminale de l'hémoglobine est sensible au glucose sanguin... d'où l'apparition d'hémoglobine glycosylée ou glyquée chez les patients atteints de diabète de type II qui ne surveillent pas ou mal leur glycémie...*

-La présence de métaux activateurs (Fer et cuivre en particulier). Ces deux éléments doivent être toujours complexés dans l'organisme...

### Note

la réaction de Maillard est à l'origine du brunissement non enzymatique des aliments. Il apparaît des mélanoidines qui absorbent à une longueur d'onde de 420 nm.

## Traitement thermique et valeur nutritionnelle

	Coefficient d'utilisation digestive des protéines (ou CUD de N) %		Coefficient d'efficacité protéique (ou CEP)	
Farine de blé	<b>89</b>	<b>100</b>	<b>1.11</b>	<b>100</b>
Mie de pain	<b>88</b>	<b>99</b>	<b>1.36</b>	<b>123</b>
Croûte de pain	<b>85</b>	<b>96</b>	<b>0.62</b>	<b>56</b>
Flocons de blé	<b>72</b>	<b>81</b>	<b>0.46</b>	<b>42</b>

**Effet de la cuisson du pain et d'autres modes de préparation du blé sur la digestibilité (CUD) et la valeur nutritionnelle des protéines exprimée par le CEP.**

Il faut rappeler que le pain cuit dans un four chauffé à 220 -240 °C. La température est élevée en surface, mais à l'intérieur, riche en eau, elle ne dépasse pas 100 °C (dans la mie).

## Les causes de la baisse de la digestibilité

### Réduction de l'accessibilité des enzymes digestives au substrat

La réaction de Maillard induit la formation de liaisons covalentes intra et intermoléculaires qui confèrent aux protéines une structure qui réduisent l'accessibilité des enzymes à leur substrat.

Ces liaisons covalentes ne sont pas détruites par les enzymes...

Ce pontage entre les chaînes de protéines se traduit par la synthèse de nouveaux composés tels que la pentosidine.

Ce produit est synthétisé dans l'organisme. Son dosage dans le collagène (par exemple des tendons ou de l'os) permet d'évaluer l'âge des animaux.

### Réduction du nombre des sites « hydrolysables »

La lysine dont le  $\epsilon\text{NH}_2$  porte un sucre n'est plus reconnue par la trypsine. La carboxypeptidase B ne peut pas agir ensuite. Si la taille des peptides excède 8 acides aminés, l'action de l'aminopeptidase N située la bordure en brosse des entérocytes est fortement affectée...

### Inhibition des enzymes par les produits néoformés:

des amylases, des disaccharidases, des protéases digestives

de la glucosidase, de la superoxyde dismutase, de l'adényl-cyclase, de la peroxydase,

de la polyphénoloxydase (certains proposent d'utiliser cette propriété dans l'industrie alimentaire),

de la pyruvate décarboxylase, des enzymes intervenant dans le métabolisme des substances xénobiotiques.

### Inhibition des transporteurs des acides aminés situés sur les membranes des entérocytes

La baisse de la digestibilité des protéines n'est pas observée uniquement chez les rats. Le fait de rajouter des produits de Maillard en quantité importante de produits issus de la réaction de Maillard (il s'agit dans ce cas de croûte de pain) dans l'alimentation d'adolescents induit une diminution sensible de la digestibilité des protéines.

## Traitements thermiques: 1<sup>ère</sup> approche toxicologique

	Rejet dans les urines % de la dose ingérée	Rejet dans les fèces % de la dose ingérée	Total récupéré % de la dose ingérée
Fructosyl-lysine libre	64	14	78
Fructosyl-lysine lié aux protéines	11	6	17
Mélanoïdines colorées solubles	27	64	91
Mélanoïdines insolubles	4	87	91

### Devenir de quelques dérivés de la réaction de Maillard dans le tube digestif.

Les produits excrétés dans les urines ont préalablement traversé la barrière intestinale. Le fructosyl-lysine libre traverse assez facilement la barrière intestinale, ce n'est plus le cas lorsqu'il est lié à une protéine. Dans ce cas il semble être dégradé par la flore du tube digestif (on retrouve, au total, moins de 20 p. cent de la dose initiale).

Les mélanoïdines passent mal la barrière intestinale et sont peu dégradées dans le côlon...

	<b>Régime témoin</b> <b>poids en % du poids vif</b>	<b>Régime témoin</b> <b>+ mélanoïdines</b> <b>poids en % du poids vif</b>
<b>Intestin grêle</b>	<b><u>1,65</u></b>	<b><u>1,92</u></b>
<b>caecum</b>	<b><u>0,48</u></b>	<b><u>1,70</u></b>
<b>côlon</b>	<b>0,30</b>	<b>0,31</b>
<b>foie</b>	<b>5,26</b>	<b>5,08</b>
<b>pancréas</b>	<b>0,29</b>	<b>0,27</b>
<b>Mélanoïdines = 1 M de glucose + 1 M de lysine chauffage 1 heure à 120°C</b>		

Effets de l'ingestion de mélanoïdines: poids relatifs du foie, du pancréas et de différentes parties du tube digestif.

Ces résultats laissent penser que les mélanoïdines modifient la digestion et ont un effet sur la flore intestinale d'où l'hypertrophie très importante du caecum.

Traitements thermiques: approche toxicologique

Etude de tératogenèse

des rates gestantes reçoivent un régime contenant 20 p. cent de protéines (apportées par de la caséine) plus 5 p. cent de mélanoïdines solubles (synthétisées en chauffant un acide aminé et un sucre réducteur).

Il en résulte:

- une augmentation du nombre de résorption fœtales de 450 p. cent
- une augmentation du nombre de mort-nés de 120 p. cent
- une diminution d'environ 1/3 du nombre de petits vivants par portée.

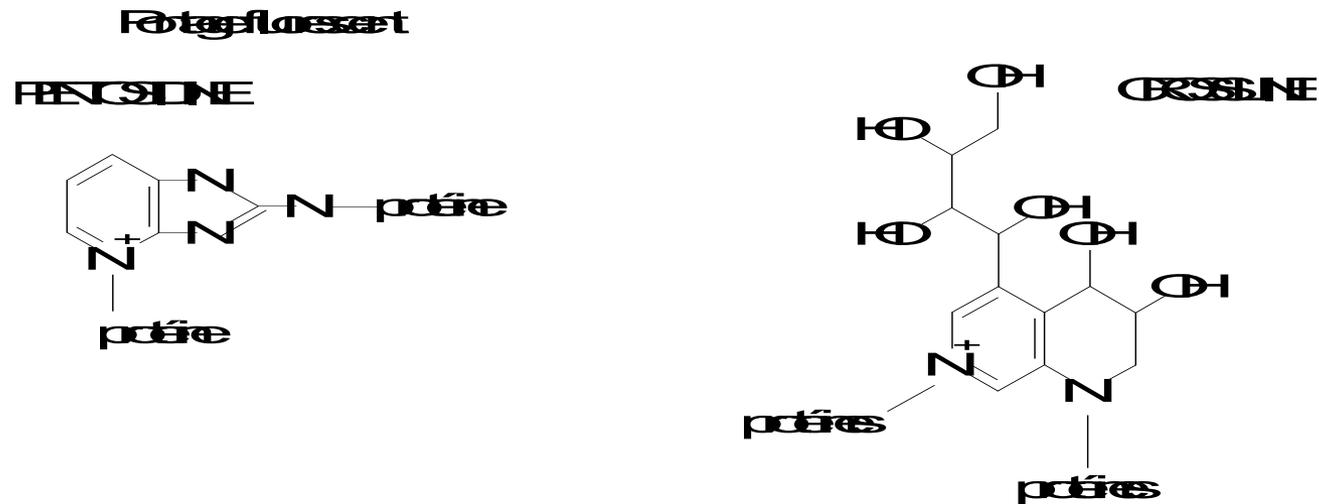
Etudes sur le comportement

D'après certains auteurs, le tryptophane pourrait être dégradé et peut-être transformé en composés toxiques. Il serait intéressant de faire des expériences sur les capacités d'apprentissage voire l'agressivité des animaux...

Il existe de nombreux types de tests à cet usage...

## Notes

Réaction de Maillard dans les aliments et in vivo chez l'homme (quelques AGE)



La synthèse de pentosidine est continue dans l'organisme. Sa concentration dans le collagène des tendons, chez le rat permet de connaître leur âge. Sa synthèse est fortement accélérée chez les diabétiques.

Sa synthèse fait intervenir, une lysine, une arginine et un ribose. La lysine et l'arginine peuvent se situer sur des protéines différentes.

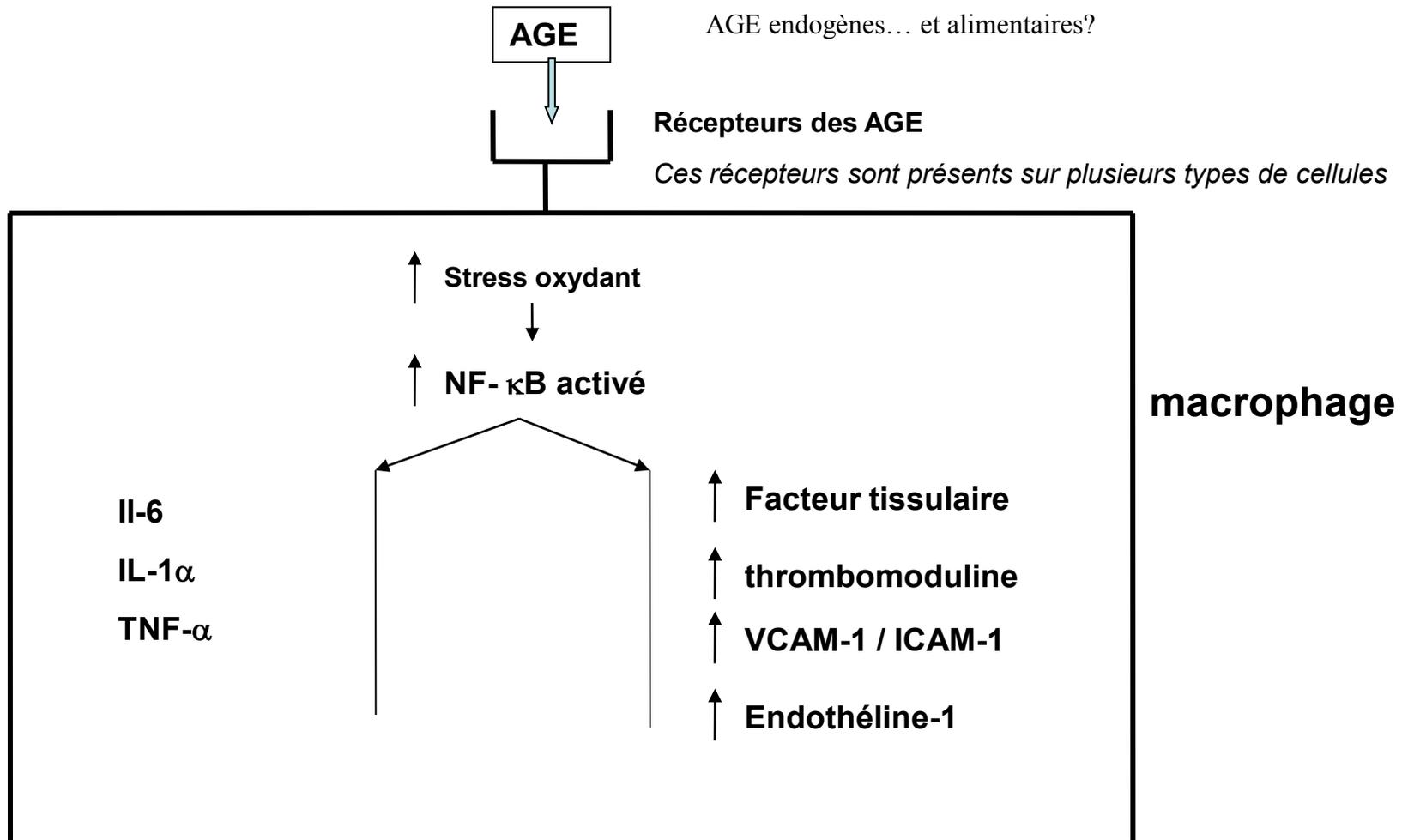
On trouve des collagènes dans la peau, dans la matrice protéique de l'os...

Pour mémoire, ces pontages altèrent les propriétés des fibres de collagène...

### Note

Des travaux sont effectués pour rechercher des substances qui diminueraient, in vivo, la synthèse des produits de Maillard (qui sont un facteur de vieillissement). La première réponse est de surveiller la consommation des glucides. Sinon, il existe quelques pistes intéressantes...

# Les AGE : quelques effets physiologiques



**Interaction des AGE avec les récepteurs des macrophages**

**AGE = advanced glycation end products = PTG produits terminaux de la glycation**

**VCAM = vascular cell adhesion molecule-1**

**ICAM = intracellular adhesion molecule-1**

# Acrylamide

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$  ou 2-propenamide

Ce composé est très répandu dans l'environnement essentiellement du fait de l'industrie chimique. Certains micro-organismes peuvent le synthétiser ou le dégrader.

Sa découverte dans les aliments a été fortuite...

**Sa synthèse se produit lors du chauffage d'une protéine en présence de sucre (réducteur) à une température supérieure à 120 C.**

**Les acides aminés impliqués** sont:

**-asparagine.** Cet acide aminé est le plus réactif

Dans une très faible mesure, d'autres acides aminés peuvent aussi être impliqués: l'alanine, arginine, acide aspartique, la cystéine, la glutamine, la méthionine, la thréonine et la valine.

L'acrylamide et son dérivé la glycinamide se fixent sur:

- les protéines au niveau de la cystéine, la lysine, l'histidine
- les ADN (adénine, guanine)

Ce composé a été classé comme potentiellement cancérigène par le CIRC.

Il est neurotoxique et provoque des tumeurs chez le rat.

Il est toxique pour l'homme dans les cas d'une exposition importante à ce composé du fait des activités professionnelles.

Il forme des adduits avec les protéines, en particulier avec l'hémoglobine (d'où un test pour évaluer l'exposition à ce composé).

Il n'existe pas de réglementation le concernant en alimentation humaine...

**Teneurs en acrylamide dans quelques aliments  
valeurs exprimées en µg/kg**

<b>Amandes grillées</b>	<b>260 µg/kg</b>
<b>Pain, cookies cakes</b>	<b>70-430</b>
<b>Biscuits, crackers</b>	<b>30-3200</b>
<b>Céréales, céréales de petits déjeuners</b>	<b>30-1400</b>
<b>Chocolat en poudre</b>	<b>15-90</b>
<b>Café en poudre</b>	<b>170-350</b>
<b>Graines de tournesol grillées</b>	<b>60-70</b>

<b>Viandes, poulet</b>	<b>34-70</b>
<b>poisson</b>	<b>30-40</b>
<b>Biscuits, crackers</b>	<b>30-3200</b>
<b>Pomme de terre bouillie</b>	<b>45-50</b>
<b>Pomme de terre-chips</b>	<b>170-3700</b>
<b>Pomme de terre frites</b>	<b>200-12000</b>
<b>Soja grillé</b>	<b>25</b>

## Les produits de pyrolyse

Ils apparaissent à la surface des aliments lorsque la température atteint ou dépasse 200 C (cuisson au barbecue). Il apparaît alors des molécules mutagènes (Test de Ames). Seule la surface sur très faible épaisseur est affectée...

Les acides aminés les plus affectés sont l'acide glutamique, la lysine, le tryptophane.

Les composés sont toxiques, mutagènes voire cancérigènes.

Ils pourraient modifier l'allergénicité des protéines. Les réactions induites par les thermiques peuvent modifier les épitopes impliqués dans les allergies mais ils peuvent aussi en créer de nouveaux. Ce problème se pose en particulier pour les produits issus de la pyrolyse des acides aminés (quinolines et autres).

Les quantités ingérées lors de la consommation de viandes et de poissons cuits au barbecue sont très faibles. Il faut rappeler toutefois que les carcinogènes ont des effets cumulatifs... Il convient d'éviter les excès...

Les produits dérivés se classent

graisse => hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)\*

exemple: le benzo(a)pyrène. Le potentiel cancérigène de cette molécules est augmenté par l'action du CYP 1A1 (cytochrome P450 1A1)

Protéines (acides aminés, créatine, sucre) => amines aromatiques hétérocycliques (HAAs)

\* Des produits naturels (certains fruits y compris les « bios », des poissons ayant vivant dans des milieux pollués par des hydrocarbures peuvent en contenir...

# Les produits de pyrolyse

Les composés néoformés sont classés en 5 groupes.

Groupe I : les pyrido-imidazoles ou indoles

Elles se forment à une température supérieure à 300 °C par pyrolyse en particulier du tryptophane et de l'acide glutamique

On ne peut les trouver que dans les aliments grillés ou calcinés

Groupe II : les quinolines

Groupes III : les quinoxalines appelées IQ

On les trouve dans les aliments contenant des protéines animales ou des systèmes contenant des acides aminés, de la créatine avec ou sans glucose.

Groupe IV : les pyridines

Ces composés sont des imidazopyridines, en général mutagènes

Groupe V : les furosidines

Elles sont présentes dans la viande.

Les facteurs pouvant moduler la synthèse de ces produits sont :

- la créatine (qui apparaît lors de l'hydrolyse de la créatine-P présente dans le muscle (le foie et les reins en contiennent peu
- les acides aminés libres. Ils apparaissent par protéolyse lors de la maturation de la viande. La synthèse des produits mutagènes est faible avec des protéines pures.

Le glucose à faible concentration pourrait être un activateur; à forte concentration il serait plutôt un inhibiteur. Les sucres lorsqu'ils sont à des faibles concentrations jouent un rôle dans la synthèse de ces composés.

Certains de ces composés sont fortement mutagènes. Utilisés dans des modèles sur des animaux certains se révèlent être cancérigènes.

## Les facteurs d'oxydation des protéines

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peroxyde d'hydrogène)

Ce composé a été utilisé pour désinfecter des emballages tels que les tetraPaks... Il réagit avec de nombreux acides aminés

### Les métaux de transition

Ils induisent l'oxydation des acides aminés chélateurs tels que l'histidine (formation d'oxo-histidine) et accessoirement de la Lys, Arg, Pro, Thr et conduisent à la formation de cétones et d'aldéhydes sur les chaînes latérales.

### L'hypochlorite de Na

Ce produit a été utilisé pour détoxifier les tourteaux d'arachide (destruction des aflatoxines qui sont des substances cancérigènes)

*HClO est synthétisé dans l'organisme (issu de l'action de la myéloperoxydase) . Il réagit avec Tyr, Trp, Lys, Met pour former, par exemple, de la chlorotyrosine, des chloramines, des aldéhydes, de la méthionine sulfoxyde...*

*La tyrosine libre en présence de HOCl se transforme en p-hydroxyphénylacétaldéhyde qui réagit avec les résidu lysyls des protéines.*

### Les polyphénols

Il existe dans les végétaux des polyphénoloxydases qui transforment les polyphénols en quinones qui peuvent réagir avec les acides aminés (réaction de Strecker).

### Les produits d'oxydation des acides gras

L'oxydation des lipides conduit à l'apparition d'hydroxynonéal (HNE), de malondialdéhyde, d'acroléine qui se lient de façon covalente avec Lys, His et Cys

### Rappel

L'oxydation des acides gras polyinsaturés se produit lors de la maturation, du stockage de la viande (au moins en surface) et plus rapidement pendant la cuisson...

<i>Modifications</i>	<i>Acides aminés impliqués</i>	<i>oxydant</i>
<b>Disulfures, glutathiolation</b>	<b>Cys</b>	<b>Tous, ONOO<sup>-</sup></b>
<b>Méthionine sulfoxyde</b>	<b>Met</b>	<b>Tous, ONOO<sup>-</sup></b>
<b>Carbonyls (aldéhydes, cétones)</b>	<b>Tous, Lys, Arg, Pro, Thr</b>	<b>tous</b>
<b>Oxo-histidine</b>	<b>His</b>	<b>Rayon-γ, MCO, <sup>1</sup>O<sub>2</sub></b>
<b>Dityrosine</b>	<b>Tyr</b>	<b>Rayon-γ, MCO, <sup>1</sup>O<sub>2</sub></b>
<b>Chlorotyrosine</b>	<b>Tyr</b>	<b>HOCl</b>
<b>Nitrotyrosine</b>	<b>Tyr</b>	<b>ONOO<sup>-</sup></b>
<b>Tryptophane (N-formyl)-Cynurénine</b>	<b>Trp</b>	<b>Rayon-γ</b>
<b>Dérivés hydro(péro)xy</b>	<b>Val, Leu, Tyr, Trp</b>	<b>Rayon-γ</b>
<b>Chloramine, désamination</b>	<b>Lys</b>	<b>HOCl</b>
<b>Adduits de lipides peroxydes, MDA, HNE,</b>	<b>Lys, Cys, His</b>	<b>Rayon-γ, MCO</b>
<b>Adduits acides aminés oxydés</b>	<b>Lys, Cys, His</b>	<b>HOCl</b>
<b>Adduits de glycoxydation</b>	<b>Lys</b>	<b>Glucose</b>
<b>Cross-links, agrégats</b>	<b>Plusieurs peptides</b>	<b>tous</b>
<b>MCO = oxydation catalysée par les métaux Fe<sup>++</sup>, Cu<sup>+</sup>...</b>		

Effets de quelques oxydants sur les acides aminés

## La détection des protéines carbonylées

Le dosage le plus fréquent est celui des dérivés carbonylés de la Pro, de l'Arg, de la Lys ou de la Thr. Ils sont stables. Leur concentration est de l'ordre de 1nm/mg de protéine soit 50 mM de carbonyl pour une protéine de 50 kDa ou encore un acide aminé carbonylé sur 3 000. Des augmentations de 2 à 8 fois peuvent être observées après un stress oxydatif.

Une méthode classique consiste à « dériver » la fonction carbonyl avec la dinitrophénylhydrazine (DNPH) ce qui entraîne la formation d'une dinitrophényl hydrazone qui absorbe à 370 nm (le coefficient d'extinction  $\epsilon = 22\ 000$ ). Il est possible de faire les rapports des absorbances à 280 et 370 nm.

Les autres techniques sont :

- l'hydrolyse de la protéine et le dosage des résidus par HPLC
- les méthodes immunologiques ELISA ( éventuellement une électrophorèse puis un ELISA)

### Note

Il existe dans l'organisme une méthionine sulfoxyde réductase qui permet la récupération de la méthionine. Dans les conditions d'oxydation plus sévères la méthionine peut être transformée en méthionine sulfone. Ce composé serait peut être toxique et l'organisme n'a pas la possibilité de le transformer en méthionine.

## Vitamines et traitements technologiques

Le dosage de la vitamine C a été très longtemps le critère biochimique permettant d'évaluer les effets néfastes des traitements technologiques et du stockage.

## Le vieillissement

L'ensemble des réactions impliquant les acides aminés et

- les sucres (avec une fonction aldéhyde ou cétone)

- les composés oxydants

se produisant dans les aliments lors des traitements existent dans l'organisme. La température corporelle est de 37 C, celles atteintes lors de la cuisson se situent entre 60 et 200 C et plus dans quelques cas (grillage).

Les produits néoformés lors des traitements amènent quelques questions:

- dans quelle mesure peuvent-ils passer la barrière intestinale?

- peuvent-ils accentuer les effets des produits terminaux de glycation naturellement synthétisés dans l'organismes?

- peuvent-ils interférer avec les mécanismes de défense de l'organisme contre ces produits?...

Dans la littérature scientifique on trouve des articles qui recommandent aux diabétiques de ne pas consommer des aliments contenant trop de produits de Maillard, on pourrait le proposer aux personnes souffrant d'une insuffisance rénale. Les produits de Maillard augmentent les taux d'excrétion urinaire des protéines...

Il demeure des problèmes avec quelques produits parmi lesquels, l'acroléine, l'acrylamide...

Pour mémoire

En plus des composés néoformés, il faudrait rajouter les contaminants dus aux procédés et au matériel...

Parmi les problèmes récurrents de contamination on peut citer

l'acide perfluorooctanoïque présent dans les revêtements anti-adhésifs des poèles

le bisphénol A présent dans les biberons et certains emballages...

consulter l'Afssa...