Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 74 (1983)

Heft: 1

Artikel: Modifications chimiques des protéines alimentaires - Aspects analytiques = Chemical modifications of food proteins - Analytical aspects

Autor: Finot, P.A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982994

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. **74**, 15—22 (1983)

P. A. Finot, Société d'assistance technique pour produits Nestlé SA, La Tour-de-Peilz

Modifications chimiques des protéines alimentaires — Aspects analytiques

Chemical Modifications of Food Proteins — Analytical Aspects

Introduction

Au cours de la préparation des aliments ou de leur stockage, les protéines peuvent subir des modifications dues à des interactions avec d'autres composants alimentaires (sucres réducteurs, protéines, polyphénols, etc.) ou avec des additifs ou des contaminants (traitements alcalins, oxygène). Ces modifications qui changent la structure de certains acides aminés provoquent des modifications des propriétés nutritives des protéines. Ces changements doivent être quantifiés analytiquement et nutritionnellement afin d'obtenir des aliments qui ont conservé le maximum de leur valeur nutritive.

Traitements des aliments

Les denrées alimentaires sont traitées à l'échelle ménagère, artisanale ou industrielle dans le but de les cuire, de les conserver ou de leur conférer des propriétés fonctionnelles. Les procédés utilisées font appel à des traitement physiques (chaleur, modification de pH), chimiques (traitements alcalins, SO_2, H_2O_2) ou biologiques (hydrolyse enzymatique, fermentation). Au cours de ces traitements, ainsi qu'au cours du stockage des aliments, des modifications chimiques de la chaîne latérale de certains acides aminés peuvent se produire; elles modifient la valeur nutritive des protéines par réduction de la digestibilité globale de toute la protéine et de la disponibilité biologique des acides aminés modifiés. On distingue différents types d'interactions qui modifient spécifiquement seulement certains de tous les acides aminés.

Types d'interactions et acides aminés impliqués

Les types d'interactions impliquant les protéines alimentaires dépendent de la nature des aliments, c'est-à-dire des autres composants alimentaires qui accom-

pagnent les protéines ainsi que des conditions de traitement (température, temps, taux d'humidité, pH, etc.).

Interactions protéine/protéine

Formation de lysinoalanine et de lanthionine

La cystine, la cystéine ou la sérine-phosphate peuvent former par une réaction de béta-élimination, une molécule très réactive, la déhydroalanine. Celle-ci se fixe soit sur le groupement epsilon-aminé de la lysine pour donner la lysinoalanine [*Bohak* (1)], soit sur le radical sulfhydryl de la cystéine pour donner la lanthionine [*Horn* (2)].

La cystine et la cystéine forment la lysinoalanine et la lanthionine à pH alcalin (pH > 10). La sérine-phosphate forme la lysinoalanine par traitement thermique simple (stérilisation conventionelle des laits) comme l'ont montré *Fritsch* et *Klostermeyer* (3).

Formation d'isopeptides

La glutamine et l'asparagine peuvent réagir avec la lysine par une réaction de transamidation pour donner l'ε-(γ-glutamyl)-lysine et l'ε-(β-aspartyl)-lysine. Selon *Bjarnason* et *Carpenter* (4) cette réaction se produit au cours du chauffage à températures élevées en l'absence d'humidité.

Interactions protéine/sucres réducteurs

La réaction des groupements aminés avec les sucres réducteurs, appelée «Réaction de Maillard» [*Hodge* (5)] évolue en deux étapes distinctes:

- Réaction «early» Maillard; c'est celle qui conduit à la fixation du sucre sur le groupement aminé, sous la forme d'un dérivé stable (désoxy-cétose amino acide) appelé produit d'Amadori.
- Réactions «advanced» Maillard; ce sont celles qui résultent de la décomposition du produit d'Amadori en composés insaturés (prémélanoïdines) qui polymérisent en brunissant (mélanoïdines).

Dans les protéines alimentaires, la lysine par la présence de son groupement ε-aminé, est très sensible à cette réaction. Elle forme l'ε-fructose-lysine (produit d'Amadori) puis des polymères bruns. Le tryptophane peut être aussi détruit au cours de la réaction de Maillard; selon *Finot* et al. (6) son groupement indole ne réagit pas avec les sucres réducteurs mais réagit avec les produits «advanced» Maillard.

Oxydation de certains acides aminés

Sous l'effet d'oxydant (H_2O_2) ou d'enzymes (lipoxydases, polyphénoloxydases) et lors de l'autoxydation des lipides, trois acides aminés peuvent être modifiés:

– la méthionine s'oxyde en méthionine sulfoxyde puis, plus difficilement, en méthionine sulfone [*Cuq* et al. (7)];
– la cystine et la cystéine s'oxydent en cystine monosulfoxyde, cystine monosulfone, acide cystéine sulfinique et acide cystéique [*Finley* et al. (8)];
– le tryptophane s'oxyde en dérivé oxyindol-alanine puis en formyl-cynurénine [*Savige* (9)].

Interactions protéine/polyphénols

Les polyphénols (orthodiphénol) du type acide caféique ou acide chlorogénique s'oxydent facilement en quinones sous l'effet de polyphénoloxydases à pH neutre, ou en présence d'oxygène à pH alcalin (pH >10). *Hurrell* et al. (10) ont montré que les quinones formées peuvent réagir avec le groupement epsilon-aminé de la lysine et oxyder la méthionine et le tryptophane. Ce type de réaction se produit au cours de l'extraction des protéines des graines de tournesol ou de feuilles, riches en polyphénols.

Evaluation analytique des modifications

Il apparaît que quatre acides aminés seulement sont chimiquement modifiés pendant les traitements des aliments ou pendant leur stockage: la lysine, la méthionine, la cystine et le tryptophane. Ces modifications sont responsables de la baisse de la valeur nutritive des protéines, due à la diminution de leur digestibilité et à la réduction de la disponibilité biologique des acides aminés modifiés. Différentes méthodes analytiques sont proposées qui permettent de contrôler la destruction des acides aminés, leur disponibilité biologique et la formation de nouveaux dérivés.

Acides aminés résiduels – Evaluation de leur destruction

La destruction des acides aminés est contrôlée par la diminution de leur proportion dans la protéine au moyen de l'analyse classique après hydrolyse acide (HCl 6n, ébullition pendant 24 heures) et séparation par chromatographie sur échangeur d'ions selon *Spackman* et al. (11). Cette méthode permet de contrôler tous les acides aminés sauf la cystine et le tryptophane. La cystine ne peut être dosée précisément que comme acide cystéique après oxydation performique suivie de l'hydrolyse dans HCl 6n, comme l'a proposé *Hirs* (12) ou après hydrolyse en présence de diméthylsulfoxyde selon *Spencer* et *Wold* (13). Dans le cas de la lysine soumise à la réaction de Maillard, la lysine ainsi mesurée (lysine totale) ne reflète pas la lysine résiduelle car une partie importante du dérivé lysine-sucre (produit d'Amadori) régénère selon *Finot* et *Mauron* (14) la lysine à l'hydrolyse.

Evaluation des nouveaux dérivés formés

Dérivés stables à l'hydrolyse acide

C'est le cas de la lysinoalanine, de la lanthionine et de la méthionine sulfone. Ces acides aminés sont dosés par chromatographie sur échangeur d'ions en même temps que les acides aminés naturels. La lysinoalanine est éluée avant la lysine, la lanthionine avec la glycine et la méthionine sulfone avant l'acide aspartique [*Mauron* (15)].

Dérivés instables à l'hydrolyse acide

Leur évaluation peut être faite par d'autres moyens:

- les isopeptides sont libérés par hydrolyse enzymatique et dosés par chromatographie sur échangeur d'ions [*Otterburn* et al. (16)];
- la méthionine sulfoxyde est stable à l'hydrolyse alcaline et est éluée avec les acides aminés acides;
- les produits d'Amadori de la lysine régénèrent au cours de l'hydrolyse 40% de lysine et 32% de furosine. *Finot* et al. (17) ont démontré que ce nouvel acide aminé, élué après l'arginine, permet de contrôler la présence de fructoselysine et de calculer son taux dans les protéines maillardisées.

Evaluation nutritionnelle des protéines — Disponibilité des acides aminés

Les modifications nutritionnelles sont évaluées par des tests sur animaux qui répondent à la valeur globale des protéines (PER, bilan azoté) ou par la mesure de la disponibilité des acides aminés modifiés.

Test de croissance PER

Dans ce test, des rats reçoivent la protéine à tester au taux de 10%. Leur croissance et leur ingéré protéique sont mesurés et comparés aux réponses données par un régime contenant 10% de caséine. Le rapport croissance/protéine ingérée (ou Protéin Efficiency Ratio: PER) est fonction du taux de l'acide aminé limitant de la protéine. Ce test a été longuement discuté par *Jacquot* et *Peret* (18).

Bilan azoté — Net protein utilization (NPU)

Dans ce test qui a été revu par *Pellet* (19) les taux d'azote excrétés dans les féces et les urines permettent d'évaluer la digestibilité et la valeur biologique des protéines. En général, la formation de «cross-linkings» diminue la digestibilité. La modification d'un acide aminé essentiel réduit la valeur biologique.

Disponibilité biologique sur animaux

Des tests sur rats ou poulets ont été développés pour évaluer la disponibilité de la lysine [*Mottu* et *Mauron* (20)], de la méthionine [*Carpenter* et al. (21)] et du tryptophane [*Gupta* et *Elvehjem* (22)].

Tests microbiologiques

Ces tests utilisent des microorganismes qui ont besoin des mêmes acides aminés essentiels que l'homme pour se développer. *Shorrock* (23) utilise Tetrahymena pyriformis pour doser la lysine et la méthionine et *Boyne* et al. (24) Streptococcus zymogenes pour doser la méthionine et le tryptophane.

Digestion enzymatique «in vitro»

Dans ce test, les acides aminés libérés par voie enzymatique sont considérés comme disponibles. *Bujard* et al. (25) ont proposé ce test pour évaluer la disponibilité de la lysine, mais il peut être aussi adapté pour tous les acides aminés essentiels.

Lysine «réactive»

Le cas de la lysine peut être traité séparément; si l'on admet que la lysine disponible est celle qui a gardé son groupement ε-aminé libre, les tests utilisant des réactifs qui se fixent sur ce groupement donneront des valeurs de lysine «réactive» comparables à la lysine disponible. On a proposé les méthodes au fluorodinitrobenzène selon *Carpenter* (26), l'acide trinitrobenzène sulfonique, la guanidination, le «dye-binding». La spécificité de ces réactifs a été revue en détail par *Hurrell* et *Carpenter* (27).

Importances des modifications

Dans la pratique, quelques-unes seulement des modifications décrites ont une importance nutritionnelle. Beaucoup de modifications étudiées sur des modèles en laboratoire n'ont pas d'importance pratique. Les problèmes d'oxydation peuvent être négligés car le tryptophane est très résistant à l'oxydation et la méthionine sulfoxyde est presque aussi disponible que la méthionine.

Les réactions avec les polyphénols ne se produisent que dans des cas très particuliers et avec un faible effet nutritionnel. C'est la réaction de Maillard et les traitements alcalins qui induisent les modifications les plus importantes. Dans les laits par exemple, la lysine peut atteindre un blocage de l'ordre de 10 à 15% au cours de la stérilisation (17). Les traitements alcalins sont de moins en moins utilisés. Par contre, la formation de lysinoalanine reste un problème car elle induit chez le rat des modifications cytologiques au niveau du rein, phénomène dont le mécanisme reste inconnu. Cette question a été récemment revue par *Finot* (28).

Conclusions

Les multiples outils analytiques à disposition actuellement permettent d'évaluer quantitativement les modifications chimiques et nutritionnelles des protéines alimentaires pendant la préparation des aliments et leur stockage. Selon les cas, l'une ou l'autre des méthodes donne la réponse aux questions posées.

Résumé

Au cours de la préparation des aliments, des interactions de type protéine/protéine, protéine/sucres réducteurs, protéine/oxygène, protéine/polyphénols modifient la structure chimique de quatre acides aminés essentiels: la lysine, la méthionine, la cystine et le tryptophane. Il en résulte une réduction de la valeur nutritive des protéines. Des méthodes analytiques permettent de déterminer certains des nouveaux composés formés, ainsi que les pertes subies par les quatre acides aminés susmentionnés et leur disponibilité biologique.

Zusammenfassung

Während der Vorbereitung der Lebensmittel verändern die Wechselwirkungen zwischen Protein/Protein, Protein/reduzierbarer Zucker, Protein/Sauerstoff und Protein/Polyphenol die chemische Struktur von vier essentiellen Aminosäuren: Lysin, Methionin, Cystin und Tryptophan. Daraus ergibt sich eine Verminderung des Ernährungswertes der Proteine. Analytische Methoden erlauben die Bestimmung einiger neugebildeter Substanzen sowie die Ermittlung der biologischen Verfügbarkeit der vier oben erwähnten Aminosäuren und deren Verlust in den Lebensmitteln.

Summary

During the preparation of foods, interactions between proteins, between proteins and reducing sugars, proteins and oxygen, proteins and polyphenols have been described. They modify the chemical structure of four essential amino acids: lysine, methionine, cystine and tryptophan, resulting in a decrease of the nutritive value of proteins. Analytical methods have been developed to determine some of the new derivatives formed and both the loss and the biological availability of those amino acids.

Bibliographie

1. *Bohak, Z.:* N-ε-(DL-amino-2-carboxyethyl)-L-lysine: a new amino acid formed on alkaline treatment of protein. J. Biol. Chem. **239**, 2878–2887 (1964).
2. *Horn, M., Breese-Jones, D.* and *Ringel, S. J.:* Isolation of a new sulfur containing amino acid (lanthionine) from sodium carbonate treated wool. J. Biol. Chem. **138**, 141–149 (1941).
3. *Fritsch, R. J.* und *Klostermeyer, H.:* Bestandsaufnahme zum Vorkommen von Lysinoalanin in milcheiweißhaltigen Lebensmitteln. Z. Lebensm.-Unters. Forsch. **172**, 440–445 (1981).
4. *Bjarnason, J.* and *Carpenter, K. J.:* Metabolism of heat damage in proteins. Part 3: Studies with ε-(γ-L-glutamyl)-L-lysine. Br. J. Nutr. **24**, 313–329 (1970).
5. *Hodge, J. E.:* Chemistry of browning reactions in model systems. J. Agric. Food Chem. **1**, 928–943 (1953).
6. *Finot, P. A., Magnenat, E., Guignard, G.* and *Hurrell, R. F.:* The behaviour of tryptophan during «early» and «advanced» Maillard reactions. Int. J. Vit. Nutr. Res. **52**, 226 (1982).

7. *Cuq, J. L., Provansal, M., Guilleux, F.* and *Cheftel, J. C.:* Oxidation of methionine residues of casein by hydrogen peroxyde. Effects on in vitro digestibility. J. Food Sci. **38**, 11–13 (1973).
8. *Finley, J. W., Wheeler. E. L.* and *Witt, S. C.:* Oxidation of glutathione by hydrogen peroxide and other oxidizing agents. J. Agric. Food Chem. **29**, 404–407 (1981).
9. *Savige, W. E.:* New oxidation products of tryptophan. Aust. J. Chem. **28**, 2275–2287 (1975).
10. *Hurrell, R. F., Finot, P. A.* and *Cuq, J. L.:* Protein-polyphenol reactions: 1. Nutritional and metabolic aconsequences of the reaction between oxidized caffeic acid and lysine residues of casein. Br. J. Nutr. **47**, 191–211 (1982).
11. *Spackmann, D. H., Stein, W. H.* and *Moore, S.:* Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acids. Anal. Chem. **30**, 1190–1206 (1958).
12. *Hirs, C. H. W.:* Performic acid oxidation. Methods Enzymol. **11**, 197–199 (1967).
13. *Spencer, R. L.* and *Wold, F.:* A new convenient method for estimation of total cystine-cysteine in protein. Anal. Biochem. **32**, 185–190 (1969).
14. *Finot, P. A.* et *Mauron, J.:* Le blocage de la lysine par la réaction de Maillard. II. Propriétés chimiques des dérivés N-(désoxy-1-D-fructosyl-1) et N-(désoxy-1-D-lactulosyl-1) de la lysine. Helv. Chim. Acta **55**, 1153–1164 (1972).
15. *Mauron, J.:* Effects of processing on nutritive value of dood: protein. In: M. Rechcigl (ed.) Handbook of nutrition value of processed food. Vol. 1, pp. 429–471. CRC Press Inc. 1982.
16. *Otterburn, M., Healy, M.* and *Sinclair, W.:* The formation, isolation and importance of isopeptides in heated proteins. In: M. Friedman (ed.), Protein cross-linking, nutritional and medical consequences, vol. 86 B, pp. 239–262. Plenum Press, New York and London 1977.
17. *Finot, P. A., Deutsch, R.* and *Bujard E.:* The extend of the Maillard reaction during the processing of milk. Maillard Reaction in Food. Chemical, physiological and technological aspects. In: C. Eriksson (ed.), Progess in food and nutrition science vol. 5, pp. 345–355. Pergamon Press, Oxford and New York 1981.
18. *Jacquot, R.* and *Peret, J.:* Protein efficiency ratio and related methods. In: E. J. Bigwood (ed.), International encyclopedia of food and nutrition, Vol. 11, pp. 317–346. Pergamon Press, Oxford and New York 1972.
19. *Pellett, P. L.:* Methods of protein evaluation with rats. In: J. W. G. Porter and B. A. Rolls (ed), Protein in human nutrition, pp. 225–244. Academic Press, London 1973.
20. *Mottu, F.* and *Mauron, J.:* The differential determination of lysine in heated milk. II. Comparison of the in vitro methods with the biological evaluation. J. Sci Food Agric. **18**, 57–62 (1967).
21. *Carpenter, K. J., McDonald, I.* and *Miller, W. S.:* Protein quality of feedingstuffs. 5. Collaborative studies on the biological value of available methionine using chicks. Br. J. Nutr. **27**, 7–17 (1972).
22. *Gupta, J. D.* and *Elvehjem, C. A.:* Bioavailability of tryptophan. J. Nutr. **62**, 313–324 (1957).
23. *Shorrock, C.:* An improved procedure for the assay of available lysine and methionine in feedstuffs using Tetrahymena pyriformis W. Br. J. Nutr. **35**, 333–341 (1976).
24. *Boyne, A. W., Ford, J. E., Hewitt, D.* and *Shrimpton, D. H.:* Protein quality of feedingstuffs. 7. Collaborative studies on the microbiological assay of available amino acids. Br. J. Nutr. **34**, 153–162 (1975).
25. *Bujard, E., Handwerck, V.* and *Mauron, J.:* The differential determination of lysine in heated milk. 1. In vitro methods. J. Sci. Food Agric. **18**, 52–57 (1967).

26. *Carpenter, K. J.:* The estimation of available lysine in animal protein food. Biochem. J. **77**, 604–610 (1960).
27. *Hurrell, R. F.* and *Carpenter, K. J.:* The estimation of available lysine in foodstuffs after Maillard reactions. In C. Eriksson (ed.), Progress in food and nutrition science. Maillard reactions in food, pp. 159–176. Pergamon Press, London, Oxford 1981.
28. *Finot, P. A.:* Lysinoalanine in food proteins. Nutr. Abstr. and Rev. Clin. Nutr. **53**, Nr 2 in press. (1983).

Dr P. A. Finot
Société d'assistance technique
pour produits Nestlé SA
Département de recherche
Case postale 88
CH-1814 La Tour-de-Peilz