

ABRÉGÉ DE BIOCHIMIE APPLIQUÉE

Nouvelle édition

Abderrazak MAROUF
Gérard TREMBLIN

The logo for 'edp sciences' features the lowercase letters 'edp' in a stylized, interconnected font, followed by the word 'sciences' in a clean, sans-serif typeface.

17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A - France

Abrégé de biochimie appliquée - nouvelle édition

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur Sciences de la Vie de la Collection Grenoble Sciences d'EDP Sciences, qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par Jean BORNAREL, professeur émérite à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1.

Comité de lecture :

- Antoine DELON, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- Guy HERVÉ, Directeur de recherche émérite au CNRS, Paris
- Françoise MOREL, Professeur à la faculté de médecine de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- Philippe NORMAND, Directeur de recherche au CNRS, Lyon
- Jean PELMONT, Professeur honoraire à l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1
- Paulette VIGNAIS, Directeur de recherche honoraire au CNRS, Grenoble

Cet ouvrage a été suivi par Laura CAPOLO pour la partie scientifique et par Sylvie BORDAGE & Anne-Laure PASSAVANT du centre technique Grenoble Sciences pour sa réalisation pratique (figures et mise en page de la 1^{re} édition : Ariane MANDRAY et Valérie SZCZUPAL). L'illustration de couverture est l'œuvre d'Alice GIRAUD, d'après des éléments fournis par les auteurs.

Autres ouvrages labellisés sur des thèmes proches (chez le même éditeur)

Glossaire de biochimie environnementale (*J. Pelmont*) • Mémento technique, à l'usage des biologistes et des biochimistes (*A. Marouf & G. Tremblin*) • Biosphère et chimie (*R. Luft*) • Bactéries et environnement (*J. Pelmont*) • Respiration et photosynthèse (*C. Lance*) • Biodégradations et métabolismes (*J. Pelmont*) • Science expérimentale et connaissance du vivant (*P. Vignais*) • Histoire de la science des protéines (*J. Yon-Kahn*) • La biologie des origines à nos jours (*P. Vignais*) • Cinétique enzymatique (*A. Cornish-Bowden, M. Jamin & V. Saks*) • Enzymes (*J. Pelmont*) • Enzymologie moléculaire et cellulaire, tomes 1 et 2 (*J. Yon-Kahn & G. Hervé*) • Éléments de biologie à l'usage d'autres disciplines (*P. Tracqui & J. Demongeot*) • Rencontre de la science et de l'art (*J. Yon-Kahn*) • Chimie, le minimum à savoir (*J. Le Coarer*) • De l'atome à la réaction chimique (*R. Barlet et al.*) • Chimie organométallique et catalyse (*D. Astruc*) • Méthodes et techniques de la chimie organique (*D. Astruc, en collaboration avec l'Institut Universitaire de France*) • Electrochimie, concepts fondamentaux illustrés (*C. Lefrou, P. Fabry & J.-C. Poignet*) • Electrochimie des solides. Exercices corrigés avec rappel de cours (*A. Hammou & S. Georges*) • Electrochimie des solides (*C. Déportes et al.*) • Thermodynamique chimique (*M. Ali Oturan & M. Robert*) • Radiopharmaceutiques (*sous la direction de M. Comet & M. Vidal*) • Chemogénomique (*sous la direction de E. Maréchal, S. Roy & L. Lafanechère*) • Bioénergétique (*B. Guerin*) • Energie et environnement, les risques et les enjeux d'une crise annoncée (*B. Durand*) • L'énergie de demain (*Groupe Energie de la Société Française de Physique, sous la direction de J.-L. Bobin, E. Huffer & H. Nifenecker*) • Physique et biologie (*B. Jacrot*) • L'air et l'eau. Alizés, cyclones, Gulf Stream, tsunamis et tant d'autres curiosités naturelles (*R. Moreau*) • La plongée sous-marine (*P. Foster*) • Minimum Competence in Scientific English (*J. Upjonh et al.*)

Et d'autres titres sur le site internet :
<https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION

Une biochimie appliquée a existé sur un mode empirique depuis la nuit des temps, car il s'agissait de conserver des ressources alimentaires sous forme fermentée, ou encore de tirer de la nature des substances jugées utiles : médicaments, drogues diverses, fibres et matières colorantes. Dans un passé plus récent, la nécessité d'améliorer les procédés et leurs applications n'a fait que stimuler le développement de la chimie biologique moderne. Il est intéressant par exemple de constater que les premières connaissances sur le métabolisme cellulaire ont profité des efforts pour mieux connaître la fermentation de la levure au cours de la fabrication de la bière.

Il s'est établi en moins de deux siècles un immense va-et-vient entre les analyses à caractère fondamental et les recherches appliquées, les unes profitant des autres. Les connaissances sur le fonctionnement des êtres vivants se sont accrues à un rythme exponentiel. Elles ont tiré profit du perfectionnement des méthodes d'extraction, d'analyse et de purification des produits naturels, jusqu'à l'explosion actuelle de la biologie moléculaire et de la génomique. On assiste parallèlement à une vaste diversification des procédés qui concerne l'agriculture, la médecine, la science des matériaux et de façon générale tous les secteurs d'activité intéressés par les ressources du monde vivant. Les avancées des connaissances en biochimie fondamentale ont inspiré la découverte de nouveaux procédés dont beaucoup participent à l'essor économique. Inversement les laboratoires bénéficient souvent des subsides de l'industrie. À cela s'ajoute l'apport essentiel des méthodes physiques et d'une instrumentation perfectionnée : cristallographie, résonance magnétique nucléaire et spectroscopies variées pour n'en évoquer que quelques-unes.

L'ouvrage de MM. Marouf et Tremblin offre un panorama à la fois vaste et détaillé sur plusieurs grands secteurs de la biochimie appliquée. L'expérience des auteurs dans le domaine scientifique et ses applications leur a permis de rassembler de très nombreux exemples de procédés, dont certains ont une importance capitale dans l'industrie ou dans le secteur biomédical. L'objectif était vaste et a nécessité un travail considérable. On trouvera ici une grande quantité de points de repère, et pourquoi pas, des idées de travail. Il intéressera étudiants, chercheurs, techniciens et ingénieurs dans divers secteurs de recherche où les acteurs sont de plus en plus spécialisés et ont parfois du mal à se projeter au-dehors de leur sphère étroite. J'ai eu plaisir à m'instruire en parcourant cet ouvrage, il en sera sans doute de même pour tous les lecteurs intéressés par le secteur appliqué, et je ne peux que conseiller de le découvrir.

Jean PELMONT

AVANT-PROPOS

Ce livre de biochimie appliquée est une réédition revue et augmentée du précédent ouvrage paru en 2009, mais cette fois il est associé à un site WEB dédié. Comme le précédent, il doit :

- ▷ permettre au lecteur d'acquérir les connaissances les plus récentes sur les substances et les molécules naturelles exploitées par l'homme ;
- ▷ faire le lien entre la biochimie des substances naturelles et leurs applications dans des domaines variés comme l'agriculture, l'environnement, la production d'énergie, l'alimentation animale et humaine, la santé et de nombreux autres domaines plus proches du monde industriel (papeterie, cosmétique, agro-alimentaire, pharmacie, chimie...).

L'ouvrage est maintenant divisé en 6 parties et en 19 chapitres. Trois nouveaux chapitres ont été ajoutés : le premier, portant sur la gélatine (chap. 12), complète la partie III sur les substances d'origine animale, le deuxième, sur les polymères microbiens (chap. 15), abonde la partie IV sur la biochimie des substances d'origine microbienne et le troisième, sur les extrêmozymes (chap. 18), enrichit la partie V sur les applications de l'enzymologie. Le chapitre 8, sur les métabolites des microalgues et des cyanobactéries, a été complètement revu et mis à jour. D'autres données récentes ont été ajoutées ou actualisées, comme la glycomique dans le chapitre 1, la séparation et l'identification des lipides dans le chapitre 3, l'hémoglobine en biochimie médicale dans le chapitre 9 et les cultures de cellules animales dans le chapitre 19.

► Plus globalement, la première partie est consacrée aux substances issues du règne végétal (plantes terrestres). En effet, les plantes fournissent un nombre considérable de molécules comme les glucides, les protides, les corps gras, les pigments, les arômes et une grande partie des substances actives des médicaments. Celles-ci sont de nature à intéresser toutes sortes d'activités industrielles, pharmaceutique, agro-alimentaire, cosmétique... La pharmacopée traditionnelle a toujours exploité les « vertus » des plantes médicinales, sans toujours en connaître les principes actifs. La plupart de ces biomolécules sont maintenant bien identifiées et, par synthèse chimique, on est arrivé à en faire des « copies », souvent améliorées. Aujourd'hui, les substances naturelles sont privilégiées dans l'optique d'une utilisation raisonnée et durable des produits de la biosphère. Si les trois premiers chapitres traitent classiquement des glucides, des protides et des lipides végétaux, dans les trois chapitres suivants une attention particulière est portée aux huiles essentielles, à la lignine et aux lectines dont les applications sont de plus en plus nombreuses.

► La deuxième partie, divisée en deux chapitres traite, d'une part, des polysaccharides des parois des algues et de leurs applications, dominées par le secteur de l'alimentation

et de la santé, et d'autre part, des métabolites issus des microalgues et des cyanobactéries. Les potentialités d'utilisation des végétaux ou des biomolécules qui en sont extraites, purifiées et/ou modifiées par voie enzymatique et chimique, les font « sortir » du domaine agro-alimentaire vers d'autres nouveaux secteurs industriels comme la production de biocarburants. Les méthodes d'étude (procédés d'extraction, techniques de purification, de séparation et de dosage) sont également présentées.

- ▶ La valorisation des substances d'origine animale est passée en revue dans la troisième partie. Il s'agit notamment des dérivés sanguins, des sous-produits de l'industrie du lait et du fromage (lactosérum), des ovoproduits.
- ▶ Les produits issus des micro-organismes, représentés principalement par les protéines, les antibiotiques sont abordés dans la quatrième partie.
- ▶ L'utilisation des enzymes, secteur en plein essor, fait l'objet de la partie suivante. En raison de leurs rôles et de leurs applications technologiques bien caractérisées, les enzymes font l'objet d'études intensives et leurs modalités d'action sont de mieux en mieux connues. Par ailleurs, l'obtention de produits de qualité optimale suppose une bonne maîtrise de l'action de ces enzymes par la connaissance, non seulement de leur fonctionnement, mais aussi de l'influence de certains effecteurs physico-chimiques comme les conditions d'utilisation (température, pH, présence d'interférants...). Des procédés industriels basés totalement ou partiellement sur les enzymes ont été mis au point. Les enzymes sont devenues, de ce fait, des auxiliaires technologiques incontournables. Les répercussions sur les plans économique et environnemental ne sont plus à démontrer. Le génie génétique, le génie enzymatique, le génie métabolique aidant, il est actuellement possible de produire des souches de micro-organismes fabriquant des enzymes capables d'opérer dans les conditions très spécifiques de l'environnement industriel et/ou de synthétiser des métabolites originaux. Dans cette cinquième partie les enzymes immobilisées, leurs différentes applications dans la transformation des matériaux biologiques et leur utilisation de plus en plus fréquente en bio-analyse sont présentées. Les récents progrès dans le domaine des capteurs enzymatiques sont aussi passés en revue de même que leurs utilisations actuelles.
- ▶ Enfin, en raison de leur exploitation récente dans l'industrie et des perspectives économiques importantes, actuelles et à venir, les cultures de cellules végétales et animales, leurs contraintes et leurs applications sont présentées dans la dernière partie.
- ▶ Etant donné les développements très rapides et les innovations techniques continues dans le domaine de la biochimie appliquée, les références bibliographiques deviennent rapidement obsolètes. Nous avons d'abord essayé, dans la mesure du possible, d'intégrer les références les plus actuelles et les plus accessibles pour les étudiants, les lecteurs souhaitant trouver plus d'informations pourront consulter une webographie sur le site dédié.
- ▶ Le glossaire reprenant les définitions des principaux termes et concepts faisant l'objet du livre, largement abondé, reste placé à la fin de l'ouvrage papier pour en faciliter la consultation ; comme précédemment les termes en gras présent dans l'ouvrage sont définis dans ce glossaire.
- ▶ Un index des termes utilisés et des espèces citées dans le texte complète le livre.

Cet ouvrage, caractérisé par un traitement plus conséquent des métabolites du règne végétal, se démarque de la majorité des ouvrages de biochimie disponibles actuellement où très souvent le végétal est un peu le laissé pour compte, avec parfois un petit chapitre sur la photosynthèse et la biochimie spécifique du chloroplaste en négligeant le métabolisme secondaire (très important dans le règne végétal). Pour beaucoup, la biochimie est essentiellement animale, voire humaine, et cet ouvrage devrait leur ouvrir de nouveaux horizons. Ainsi, c'est volontairement que nous mettons en avant la biochimie du végétal et les nombreuses substances qui en sont extraites, pour certaines produites et, dans tous les cas, abondamment et depuis longtemps utilisées par l'homme.

Ce travail vient en complément de la biochimie fondamentale traitée dans d'autres ouvrages de la même collection et s'adresse principalement aux étudiants des cursus scientifiques (sciences de la nature et du vivant, écoles d'ingénieurs...), aux étudiants des licences et masters de biologie, de biochimie, de biotechnologie, aux étudiants des IUT et des BTS à orientation biologique et biochimique, aux étudiants des nombreuses et nouvelles licences professionnelles dont une partie de la formation porte sur les applications de la biologie et de la biochimie, enfin aux cadres et aux chercheurs des industries agro-alimentaires et des sciences pharmaceutiques.

La formation de ces lecteurs potentiels étant très disparate, nous avons volontairement placé au début de chaque chapitre quelques rappels des données générales de biochimie structurale et/ou métabolique indispensables pour comprendre la suite du document (évitant ainsi au lecteur le recours à un autre ouvrage plus général de biochimie). Toutefois quelques notions de base en biochimie structurale et métabolique sont malgré tout nécessaires, voire indispensables, pour aborder, sans peine, certaines parties de cet ouvrage. Par contre, certains sujets traités sont souvent difficiles d'accès, particulièrement en langue française. De ce fait, nous espérons que cet ouvrage comblera le manque dans ce domaine.

MODE D'EMPLOI

Le présent livre est un abrégé. Il est conçu pour diverses utilisations par le lecteur.

C'est un ouvrage qu'il faut cette fois consulter en ayant à sa disposition, soit un ordinateur, soit une tablette, voire même un smartphone, connecté à Internet.

En effet, les **encarts** sont maintenant sur le site WEB dédié, mais des renvois sont placés dans le texte pour signaler l'existence de ces compléments d'information. Plusieurs nouveaux encarts correspondant aux différents chapitres ont été placés sur le site dédié : les tanins, l'huile d'olive, une huile aux multiples vertus, l'huile d'argan, les oméga 3, la biotechnologie des microalgues et son développement, les principales caractéristiques des grands groupes taxonomiques de microalgues et de Cyanobactéries, une hémoglobine extraite de vers marins, le sang artificiel, les anticoagulants du futur, le lait maternel, les exopolysaccharides des bactéries lactiques, l'histoire de la gélatine, l'histoire des enzymes, les parfums, les compléments alimentaires. Les encarts précédemment présents dans l'ouvrage ont été transférés sur le site après mise à jour lorsque cela a été nécessaire.

Il s'agit de : le pouvoir sucrant, les interdépendances métaboliques dans le diabète, les fibres alimentaires, la maladie cœliaque, la réaction de Maillard, *Agrobacterium*, la stratégie de l'ARN antisens, le marquage radioactif en biochimie, la discrimination isotopique, l'intolérance au lactose, la résistance aux antibiotiques, les puces à ADN.

Le **lexique français-anglais** est lui aussi en ligne ainsi que les **annexes** portant sur les codes EC des enzymes et les additifs alimentaires cités dans le texte ainsi que sur les principaux groupes caractéristiques rencontrés dans les molécules organiques.

Enfin, la **section d'autoévaluation** pour chacun des chapitres est proposée de façon plus ludique au niveau du site WEB. Un accès aux réponses des questions à réponses ouvertes courtes (QROC) est proposé sous forme de mots ou de phrase clefs et les réponses au QCM sont elles aussi fournies. Elle est destinée à aider les étudiants à contrôler l'acquisition de leurs connaissances afin de mieux préparer leurs évaluations.

Comme dans la précédente édition, une lecture au fil du texte permettra d'acquérir une vision générale de la biochimie appliquée. Des rappels de biochimie structurale ou métabolique au début de chaque chapitre définissent les prérequis.

Un certain nombre d'éléments sont disponibles en appui pour le lecteur : liste d'abréviations, de symboles et acronymes ; glossaire de définition des principaux termes et concepts ; index de mots et d'espèces ; compléments d'information et annexes supplémentaires sur le site web.

Les outils précédents sont proposés pour une consultation ultérieure de l'ouvrage, ponctuelle ou plus structurée. Par exemple, un lecteur concerné par une technique et/ou une application trouvera dans l'*Abrégé* une première série d'informations qu'il pourra compléter lors de recherches plus poussées dans les ouvrages cités dans la bibliographie ou dans d'autres ouvrages. Si son étude ultérieure utilise le web, la webographie fournie et le lexique anglais-français lui feront gagner un temps précieux.

De nombreux appareils ou instruments couramment utilisés dans les laboratoires sont cités dans cet ouvrage; il est possible à chaque fois de trouver un complément d'information dans le précédent ouvrage des mêmes auteurs, dans la même collection, *Mémento technique à l'usage des biologistes et des biochimistes*.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement les membres du comité d'édition qui, par leurs remarques et leur conseils, ont permis d'améliorer cette réédition et tout particulièrement M. Guy Hervé qui a revu l'ensemble avec beaucoup d'attention. C'est ensuite avec plaisir qu'ils remercient ici Monsieur Jean Bornarel, qui leur a proposé de rééditer cet ouvrage, et ses proches collaboratrices avec lesquelles ils ont toujours eu d'excellents contacts par mail ou par téléphone et dont l'efficacité et les compétences ne sont plus à prouver : Madame Laura Capolo et Mesdames Julie Ridard et Valérie Szczupal (pour la première édition) et Sylvie Bordage (pour cette nouvelle édition) ainsi que Anne-Laure Passavant pour l'élaboration du site web dédié.

Aderrazak Marouf remercie particulièrement Boucherit Kebir, professeur de biochimie au Centre Universitaire d'Ain Temouchent et Abdelkrim Cheriti, professeur de chimie à l'Université de Béchar, pour la relecture de certaines parties de l'ouvrage, ainsi que tous ses collègues biologistes et chimistes de l'Université d'Oran qui ont apporté leur grain de sel à ce travail par leurs critiques ou leurs suggestions. Il tient, enfin, à remercier son épouse dont la patience a été déjà mise à dure épreuve durant l'élaboration de la première édition et qui, loin de fléchir, a su aussi l'encourager et l'aider, par ses sacrifices incessants, tout au long des péripéties de cette deuxième édition.

Gérard Tremblin tient à remercier l'ensemble de ses collègues de l'équipe MMS (Mer, Molécules, Santé) qui, en continuant à l'accueillir en tant que professeur émérite dans les locaux de l'Université du Maine, lui permettent de poursuivre, entre autres, son activité de rédacteur d'ouvrages scientifiques. Un remerciement tout particulier au professeur Annick Morant-Manceau qui l'accueille dans son bureau et dans lequel il essaie de se faire tout petit et discret (ce qui n'est pas toujours facile). Il tient aussi à remercier son collègue, le professeur et coauteur Aderrazak Marouf qui lui a proposé, il y a une dizaine d'années, de collaborer à cet ouvrage, lui ouvrant ainsi des perspectives d'activités de fin de carrière qu'il n'avait pas envisagées. Cette collaboration a été fructueuse car, en dehors de cette réédition, un ouvrage commun est paru en 2013, *Mémento technique à l'usage des biologistes et des biochimistes*, et un autre est en préparation. Il tient enfin à remercier son épouse et ses cinq garçons à qui il dédie ce travail bien qu'aucun ne se soit intéressé à la Biologie et à la Biochimie et qui, de ce fait, ne liront pas cet ouvrage.

Les auteurs

Aderrazak Marouf - Gérard Tremblin

1 - LES GLUCIDES

1.1. INTRODUCTION

Anciennement appelés hydrates de carbone, saccharides ou plus communément sucres, les glucides représentent l'un des principaux composants de la matière vivante. Ils sont composés de carbone, hydrogène et d'oxygène, issus plus ou moins directement du dioxyde de carbone et de l'eau par **photosynthèse**.

L'importance des glucides pour les êtres humains est vitale. Nous les consommons directement sous forme d'aliments tels que le pain, la pomme de terre, le maïs, la betterave... et, indirectement, lorsque nous mangeons de la viande, des œufs puisque les animaux se sont eux-mêmes précédemment nourris de glucides contenus dans les végétaux.

L'**oxydation** des glucides fournit une part majeure de l'énergie (17 kJ/g) nécessaire à l'entretien de la vie animale et régénère en même temps le dioxyde de carbone utilisable à nouveau en photosynthèse par les plantes vertes. Idéalement, les glucides doivent constituer 50 à 55 % de l'apport calorique totale, soit 5 g de glucides/kg de poids/jour.

Au-delà de leur rôle alimentaire, les glucides, natifs ou modifiés, interviennent dans des secteurs industriels les plus divers, en tant que matière première pour l'élaboration d'autres produits à **valeur ajoutée** ou en tant qu'**additifs alimentaires**.

1.2. CLASSIFICATION STRUCTURALE

Les glucides sont des composés carbonylés, soit cétoniques (appelés « **cétooses** »), soit aldéhydiques polyhydroxylés (appelés aldoses). Si ces composés (fig. 1.1) sont sous forme d'unités simples non-hydrolysables, ils sont appelés oses ou monosaccharides, alors que si leurs molécules contiennent plus d'une unité, ils sont appelés osides ou saccharides : disaccharides, trisaccharides, et, en général, polysaccharides ou polyosides suivant leur nombre d'unités constitutives. Ces unités glucidiques ou **monomères** sont unis par des liaisons glycosidiques ou liaisons osidiques. Lors de l'**hydrolyse**, une molécule d'eau s'aditionne aux fragments obtenus par la rupture de cette liaison.

Les osides se subdivisent en deux types de corps : les holosides et les **hétérosides** ou glycosides. Les holosides donnent à l'hydrolyse uniquement des oses ; le nombre d'oses peut être limité (2-10), ce sont alors des oligosides ou oligosaccharides, si le nombre d'oses est supérieur à 10, on parle de polyosides ou polysaccharides. Les hétérosides donnent un ou plusieurs oses accompagnés d'une molécule non-glucidique : la génine ou aglycone.

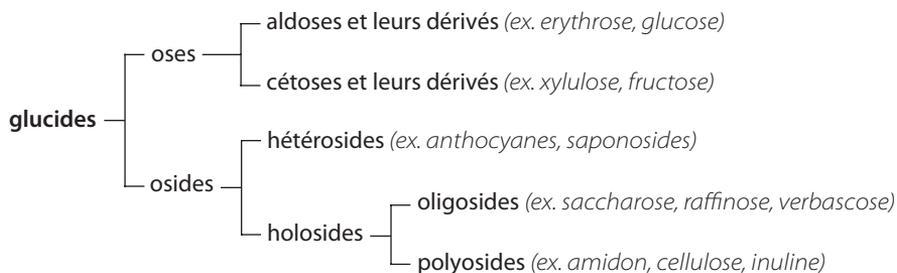


Figure 1.1 - Classification des glucides

1.3. OSES (syn. : monosaccharides, sucres simples)

Les oses sont des glucides simples dont la molécule est une chaîne d'atomes de carbone comportant plusieurs fonctions alcool et une fonction réductrice carbonyle qui est soit aldéhydique, soit cétonique (fig. 1.2) ce qui permet de les séparer, respectivement, en aldoses (ex. ribose, xylulose...) et cétooses (ex. ribulose, xylulose...).

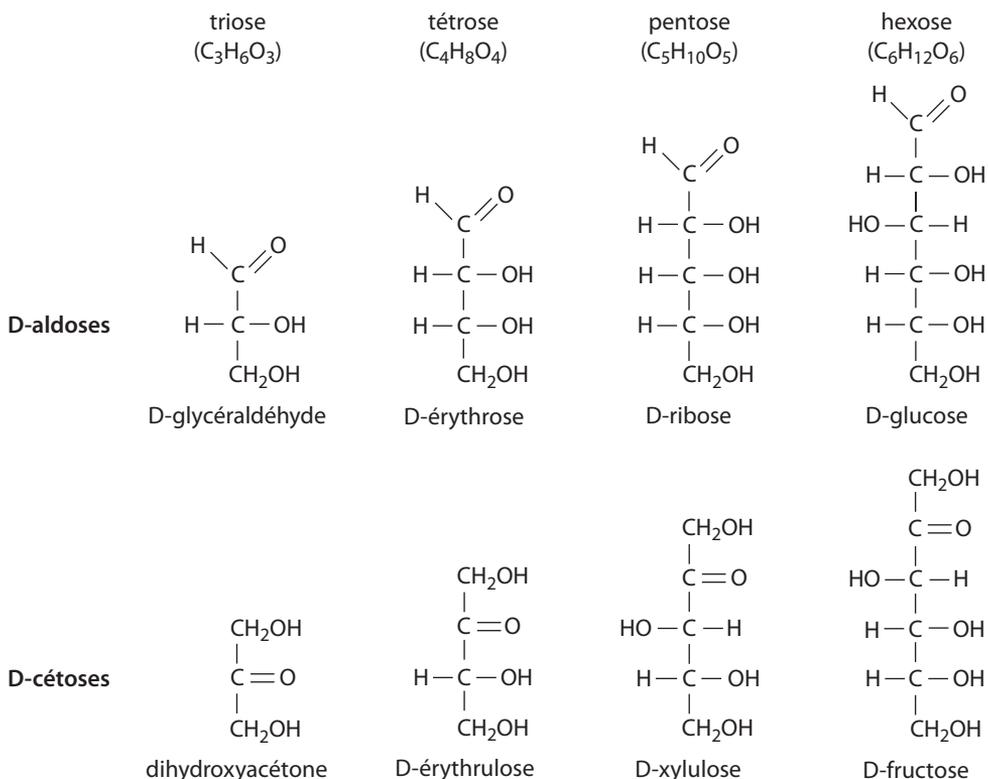


Figure 1.2 - Séries des aldoses et des cétooses

Les oses sont dénommés également, d'après le nombre d'atomes de carbone de leur molécule, en trioses, tétroses, pentoses, hexoses, heptoses... ayant respectivement 3, 4, 5, 6, 7... atomes de carbone.

Ces noms peuvent être combinés : on parle parfois d'aldopentoses ou de cétohexoses. Les aldopentoses et les aldohexoses sont les plus répandus des oses. Le glucose est l'aldohexose que l'on rencontre le plus souvent.

La numérotation des atomes de carbone se fait à partir du carbone aldéhydique ou, chez les cétooses, de telle façon que le carbone cétonique ait le numéro le plus bas.

Tous les oses (excepté le dihydroxyacétone) contiennent un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques. Les oses peuvent également se trouver sous forme cyclique en raison de l'interaction du groupe carbonyle avec le groupe **hydroxyle** sur le carbone C-4 (pour former un **furanose**) ou sur le carbone C-5 (pour former un **pyranose**) (fig. 1.3).

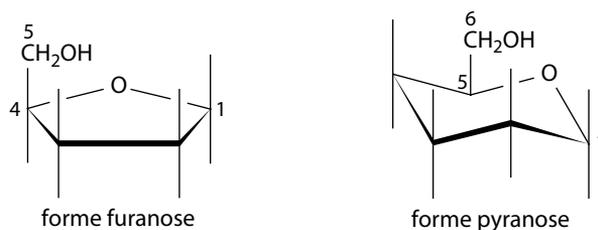


Figure 1.3 - Formes furanose et pyranose d'un ose

Le nom des oses est souvent précédé d'une lettre **D** ou **L** : ce préfixe indique que l'hydroxyle porté par l'un des atomes de carbone, le carbone C-5 dans les hexoses, est orienté, à droite (**D = dextrogyre**) ou à gauche (**L = lévogyre**) de la molécule écrite selon la représentation de Fisher (fig. 1.4). La grande majorité des oses naturels appartient à la série **D** ; la **configuration L** est assez rare chez les sucres (L-rhamnose, L-fucose et L-arabinose).

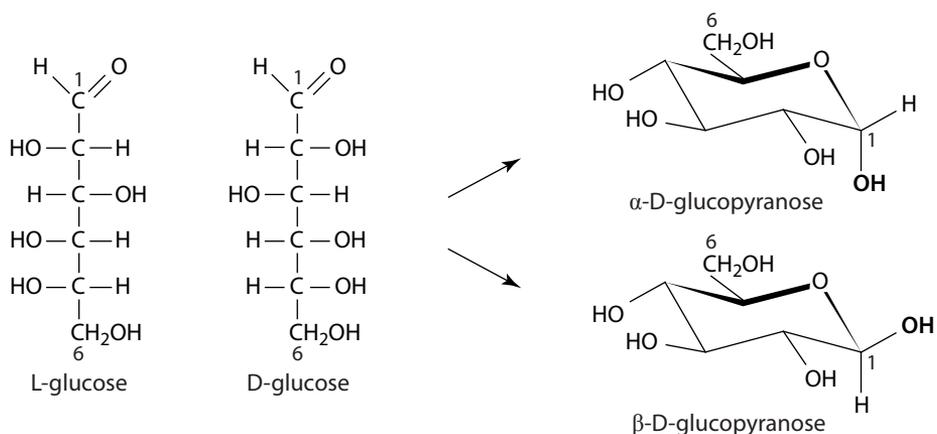


Figure 1.4 - Les deux formes D et L du glucose (représentation de Fischer, à gauche) et les deux isomères α et β (représentation de Haworth, à droite) du D-glucose

La structure cyclique conduit à deux formes **isomères**, α et β . Pour un D-ose, la forme α est celle où l'hydroxyle anomérique se trouve en dessous du cycle et la forme β est celle où cet hydroxyle se situe au-dessus du plan cyclique.

Le tableau 1.1 recense les principaux oses et dérivés d'oses rencontrés chez les plantes.

Tableau 1.1 - Principaux monosaccharides et leurs dérivés rencontrés chez les plantes

Groupe	Sous-groupe	Exemples	Formule brute
trioses		D-glycéraldéhyde • dihydroxyacétone	$C_3H_6O_3$
tétroses		D-érythrose • D-érythulose • D-thréose	$C_4H_8O_4$
pentoses pentuloses		L-arabinose • D-xylose • D-ribose D-xylulose • D-ribulose	$C_5H_{10}O_5$
hexoses hexuloses		D-glucose • D-mannose • D-galactose L-sorbose • D-fructose • D-tagatose	$C_6H_{12}O_6$
heptuloses		D-sédoheptulose	$C_7H_{14}O_7$
octuloses		D-glycéro-D-manno-octulose • D-glycéro-D-galacto-octulose	$C_8H_{16}O_8$
nonuloses		D-érythro-L-gluco-nonulose • D-érythro-L-galacto-nonulose	$C_9H_{18}O_9$
acides uroniques		acide D-glucuronique • acide galacturonique • acide mannuronique	$C_6H_{10}O_7$
polyols	pentitols	ribitol • D-xylitol	$C_5H_{12}O_4$
	hexitols	D-glucitol • D-mannitol • D-sorbitol	$C_6H_{14}O_6$
	heptitols	Perseitol	$C_7H_{16}O_8$
désoxy-oses	6-désoxy-hexoses	L-rhamnose • L-fucose • D-quinovose • D-désoxyribose	$C_6H_{12}O_5$
	2,6-didésoxyoses	D-digitoxose	$C_6H_{12}O_4$
oses aminés	hexosamines	glucosamine • galactosamine	$C_6H_{13}O_5N$
	N-acétylhexosamine	N-acétyl-glucosamine N-acétyl-galactosamine	$C_8H_{15}O_6N$

Les deux trioses, le glycéraldéhyde et le dihydroxyacétone sont des intermédiaires de la glycolyse et du cycle de Calvin.

Dans la catégorie des tétroses, l'érythrose-4-phosphate est un intermédiaire essentiel dans la synthèse des composés **aromatiques** ou aromagenèse.

Les pentoses les plus importants, le ribose et le désoxyribose rentrent dans la constitution des **acides nucléiques**.

L'exemple de l'hexose le plus important et le plus commun dans la nature est le glucose. Les autres hexoses les plus courants sont le fructose, le galactose et le mannose. On les rencontre dans des structures polysaccharidiques (glucose dans l'amidon et la cellulose ; glucose, galactose et mannose dans les hémicelluloses), dans des structures hétérosidiques (glucose, galactose) et aussi à l'état libre dans de nombreux fruits et légumes (fructose, glucose) mais leur taux dépend de l'état de maturité et du mode de conservation du produit qui les contient.

Les désoxy-oses sont une autre catégorie d'oses que l'on rencontre surtout chez les végétaux et dans lesquels une ou deux fonctions alcool sont éliminées par **réduction**. On distingue (fig. 1.5) :

- ▶ les 6-désoxy-hexoses, comme le L-rhamnose (= 6-désoxy-L-mannose) qui est très répandu, puisqu'il rentre dans la constitution de polysaccharides hétérogènes et de très nombreux **hétérosides** ;
- ▶ les 2,6-didésoxy-hexoses, comme le D-digitoxose (= 2,6-didésoxy-D-allose), constituant de certains hétérosides cardiotoniques.

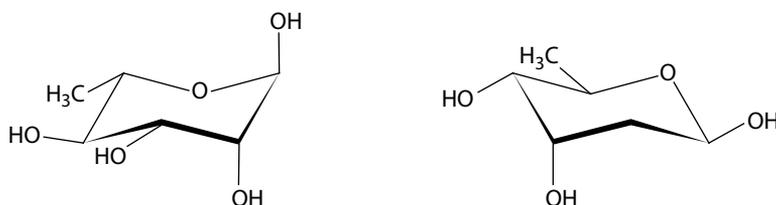


Figure 1.5 - Structure de deux désoxy-oses : L-rhamnose (à gauche) et D-digitoxose (à droite)

Pour illustrer ce groupe de composés glucidiques, nous retiendrons ici un hexose d'une extrême importance, le glucose, qui servira de modèle pour la série des aldohexoses.

GLUCOSE

Le glucose est l'un des premiers éléments de la synthèse des glucides dans les feuilles des végétaux lors de la **photosynthèse** et constitue la source d'énergie majeure dans le **métabolisme** cellulaire. Cette énergie est libérée tout au long d'une chaîne de réactions de dégradation faisant intervenir de nombreux corps intermédiaires, dont l'adénosine triphosphate (ATP).

Universellement présent dans le monde vivant, très abondant dans les fruits mûrs et le miel à côté de son isomère, le fructose, il rentre dans la constitution de nombreux oligosides (saccharose, maltose...) et polysaccharides (cellulose, amidon) des végétaux. C'est notamment l'ose le plus abondant des **parois cellulaires**. Il est souvent lié à divers **principes actifs** sous forme de glucosides (ou hétérosides).

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS

Le glucose, de formule $C_6H_{12}O_6$, est un composé extrêmement soluble dans l'eau. On le trouve principalement sous forme dextrogyre (D-glucose). En solution aqueuse, le

glucose peut exister sous la forme linéaire (dite aldéhydique), mais dans la plupart des cas, cet aldohexose existe sous deux formes cycliques (dites hémiacétaliques) principales et donc deux stéréoisomères : α -D-glucofuranose et β -D-glucofuranose différant uniquement par la **configuration** du carbone asymétrique créé, le carbone C-1 et où un atome d'oxygène relie les carbones 1 et 5 (notons que, de façon usuelle, les différents atomes de carbone du glucose sont numérotés dans le sens des aiguilles d'une montre. Ainsi, le carbone anomère est noté 1 et celui en position exocyclique porte le numéro 6). Ces deux structures (α et β) diffèrent par la position des groupements -H et -OH liés à un atome de carbone particulier de la molécule, le carbone C-1. Elles sont appelées formes anomères (le carbone C-1 est également appelé un carbone anomère).

APPLICATIONS

Industriellement, le glucose est obtenu par **hydrolyse** acide ou hydrolyse enzymatique (action conjuguée de l' α -amylase et d'amyloglucosidase) de l'amidon.

Il conduit, par **fermentation**, à l'éthanol, à certains acides organiques (lactate, succinate, propionate, acétate, butyrate...) et à d'autres produits dérivés. La nature du produit final de la fermentation dépend du micro-organisme impliqué et des conditions du milieu.

Sa déshydratation en milieu acide (qui conduit à l'hydroxyméthylfurfural, voir fig. 1.17), s'accompagne de la formation de nombreux sous-produits. Son **isomérisation** enzymatique (glucose isomérase **immobilisée** de *Streptomyces*) en fructose est utilisée à l'échelle industrielle (aux Etats-Unis, principalement) pour produire des sirops enrichis en fructose à partir de jus glucosés de maïs (HFCS, *High Fructose Corn Syrups*). Ils contiennent 42 à 90 % de fructose. Les HFCS-42 et HFCS-55 sont employés par les industries **agro-alimentaires** comme **édulcorants** dans les préparations liquides (boissons gazeuses, produits laitiers, crèmes glacées, pâtisserie, produits de boulangerie...). Les HFCS-90 sont utilisés en pâtisserie et dans les aliments à faible pouvoir calorifique.

Directement assimilable, le glucose est un aliment énergétique important. Lors de traitements médicaux, il est injecté sous forme de soluté isotonique (5 %) ou hypertonique (10 à 50 %). Les solutions injectables (à 5 et 10 %) sont utilisées notamment pour prévenir des déshydratations. Les solutions injectables hypertoniques (à 15, 20, 30 et 50 %) sont destinées à la nutrition parentérale (apport calorique) et au traitement de l'**hypoglycémie**.

1.4. DIHOLOSIDES OU DISACCHARIDES

Groupe de glucides constitués de deux oses unis par une liaison glycosidique, de formule générale $C_{12}H_{22}O_{11}$. Deux types de diholosides peuvent être distingués : les diholosides **réducteurs** et les non-réducteurs. Chez les premiers, la fonction réductrice d'un seul ose est impliquée dans la liaison osidique, alors que chez les seconds, cette dernière se fait entre les fonctions réductrices des deux oses. Un seul diholoside non-réducteur a une importance industrielle : le saccharose.

SACCHAROSE

C'est le plus important des diholosides du règne végétal et le principal composé organique produit à l'état pur à grande échelle. On le trouve dans toutes les plantes qui font de la photosynthèse où il sert de source de carbone réduit et d'énergie facilement transportables.

Ce glucide, le premier composé non-**phosphorylé** produit à la suite de la photosynthèse, constitue le squelette carboné à l'origine de tous les composés organiques retrouvés dans la plante. Ainsi, ses propriétés physico-chimiques, en particulier sa neutralité électrochimique, son inertie chimique et sa grande **solubilité** en milieu aqueux, en font un composé facilement exporté des feuilles où il est produit vers les autres organes de la plante. Il constitue, en effet, de loin, l'espèce moléculaire la plus abondante de la **sève** élaborée transportée dans les cellules vivantes du phloème.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS

Le saccharose de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$, de poids moléculaire 342, très **hydrophile**, est d'autant plus soluble dans l'eau que la température augmente. À 25 °C, la solubilité du saccharose est de l'ordre de 1,8 à 2 kg/L d'eau pure ; à 100 °C, elle atteint près de 5 kg de sucre pour la même quantité d'eau. Son **hydrolyse** est catalysée par les acides ou par une des deux osidases : l' α -glucosidase et la β -fructofuranosidase. Cette dernière **enzyme**, appelée communément invertase, donne un mélange équimolaire des deux oses dont il est constitué : le D-glucose et le D-fructose (fig 1.6). Son nom scientifique le précise mieux : α -D-glucopyranosyl (1-2) β -D-fructofuranoside.

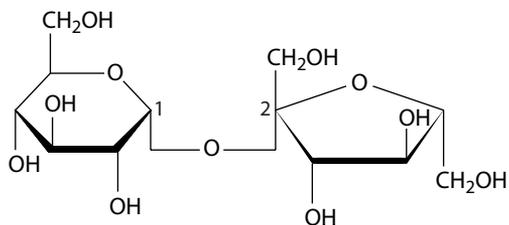


Figure 1.6 - Structure du saccharose

Le nom d'invertase vient du fait que l'hydrolyse du saccharose s'accompagne d'une inversion du signe du pouvoir rotatoire (fig. 1.7).

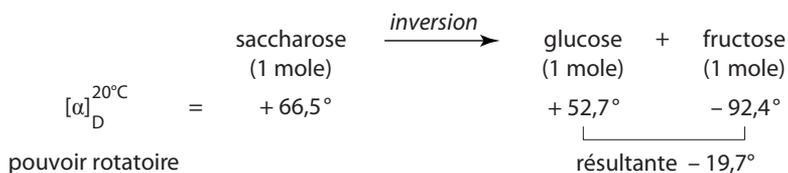


Figure 1.7 - Inversion du pouvoir rotatoire lors de l'hydrolyse du saccharose

APPLICATIONS

Commercialement, il est produit principalement à partir des tiges de la canne à sucre (*Saccharum officinarum*, Poacées vivaces) dont le jus en contient entre 13 et 20 % ou des racines tubérisées de la betterave sucrière (*Beta vulgaris*, Chenopodiacées) dont le jus contient de 14 à 20 % de saccharose. Une troisième source de saccharose, de moindre importance au plan industriel, est constituée par la **sève** de l'érable à sucre (*Acer saccharum*, Aceracées), arbre nord-américain dont la sève brute se charge au printemps de saccharose, par suite de l'**hydrolyse** des **polymères** de réserve des parenchymes ligneux. La production mondiale de saccharose est actuellement voisine de 140 millions de tonnes, un tiers environ provenant de la betterave, deux tiers de la canne à sucre.

L'**extraction** du sucre est effectuée selon des procédés industriels dans les sucreries. Le principe de l'extraction du sucre, qu'il s'agisse de canne à sucre ou de betterave, est quasi-identique et consiste à isoler le saccharose en éliminant, par étapes successives, les autres constituants de la plante : extraction du sucre des cellules végétales, séparation des impuretés (autres matières organiques et minérales), élimination de l'eau dans laquelle il est en solution, et enfin, **crystallisation**. On obtient ainsi du sucre blanc. Le sirop restant est soumis à de nouvelles cuissons qui donneront du sucre plus coloré, blond ou roux, du fait de réactions de caramélisation.

Extraction à partir de la canne à sucre

Les tiges de la canne à sucre sont découpées en morceaux de 100 mm de longueur et 4 mm de section puis exprimées dans des moulins à cylindres horizontaux tournant lentement. Le jus obtenu (le **vesou**) est épuré de ses impuretés par **filtration**, débarrassé de ses protéines par chauffage et ensuite soumis à la **défécation** par la chaux (ou **chaulage**). L'addition de la chaux coagule la majeure partie des impuretés odorantes et colorées. Dans ce jus chaulé, on fait barboter du dioxyde de carbone : c'est la «carbonatation», qui provoque la **précipitation** de la chaux (sous forme de carbonate de calcium), entraînant avec elle les impuretés. Le jus est ensuite filtré afin d'éliminer les impuretés résiduelles, concentré par évaporation à pression réduite jusqu'à cristallisation (sucre cristallisé roux) puis séché. Un **raffinage** permet d'éliminer les impuretés résiduelles (sels minéraux, matières organiques) par refonte dans l'eau chaude, addition de chaux et de CO₂, filtration et recristallisation (sucre blanc cristallisé). Le liquide visqueux résiduel qui contient encore du saccharose et une petite quantité de sucres non-cristallisables, constitue la **mélasse**. Le **rendement** moyen est voisin de 115 kg de saccharose et 250-300 kg de **bagasse** par tonne de canne à sucre.

Extraction à partir de la betterave

Les racines de betterave sont râpées ou coupées en rondelles ou en fines lanières (**cossettes**) de 1 à 2 mm d'épaisseur puis soumises à un jet d'eau chaude (70-80 °C) qui extrait le jus par **diffusion** (principale différence avec la canne à sucre). Le jus sucré est purifié par chaulage, pour précipiter les impuretés, suivi d'un traitement par le dioxyde de carbone pour précipiter l'excès d'hydroxyde de calcium partiellement dissous. Après filtration, le jus épuré est concentré par évaporation sous vide pour donner un sirop contenant 65 à 70 % de saccharose. Une purification supplémentaire, permettant d'atteindre un taux de sursaturation nécessaire à la croissance des cristaux existants, suivie d'un essorage et d'un séchage, aboutit à l'obtention du sucre blanc cristallisé (à 99,8 %). Le rendement moyen est voisin de 130 kg de saccharose et de 35-40 kg de mélasse à 48 % de saccharose par tonne de betterave.