

## 2.4 PROTIDES

### 2.4.1 Définition, propriétés nutritionnelles, sources

Définition: ensemble formé par [du plus simple au plus complexe]:

- acides aminés (et dérivés)
- polypeptides (associations d'acides aminés en nombre limité)
- protéines (parfois associées à des lipides, glucides, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

Importance nutritionnelle considérable:

- fonction constitution/entretien tissus et fonctions hormonales, enzymatiques, exigences à la fois quantitatives et qualitatives
- nutriments essentiels (acides aminés essentiels)
- secondairement, fonction calorique: 4 kcal (17 kJ/g) (identique aux glucides)
- maladies de l'apport insuffisant (généralement en relation avec la malnutrition générale/famine): MPE = malnutrition protéino-énergétique

Kwashiorkor: déficit protéinique plus marqué (ou autre étiologie ?), déficit pondéral mais oedèmes localisés de manière caractéristique [10 - 30, voire 50 % du poids corporel en eau], lésions cutanées (peau fragile), troubles de la chevelure (couleur rousse d'où le nom k. = garçon rouge)

marasme: déficit énergétique général, amaigrissement grave, poids inférieur à 60 % du poids normal, mais pas d'oedèmes

formes mixtes: Kwashiorkor marastique

conséquence grave des MPE: affaiblissement des défenses immunitaires: pneumopathies (tuberculose), infections ORL, gastro-entérites, rougeole (maladie aggrave la malnutrition et malnutrition aggrave l'évolution de la maladie) ...

Quantités requises: fonction de l'âge, activité, apport calorifique total

#### USA, GB

enfant mâle 1 an	30 g/jour	pour	1 200 kcal/jour
12-14 ans	66		2 640
adulte sédentaire	63		2 510
très actif	84		3 350
personne âgée (3 <sup>ème</sup> )	54		2 150

But difficile à atteindre dans certaines parties du tiers-monde, la politique agricole doit être orientée en fonction des besoins/rendements (sur un hectare, on peut produire env. 510 kg de protéines de soja contre seulement 21 kg de protéines de boeuf; rapport 20:1).

Qualités requises: sur une base expérimentale, paramètres définis pour mesurer l'efficacité des protéines:

- "biological value" (BV)(valeur biologique):

$BV = 100 \times \text{prot. utilisées/prot. absorbées}$

BV = 100 : utilisation optimale

- à corriger par "digestive value" (DV)(valeur digestive, potentiel d'absorption/rétention):

$DV = \text{prot. absorbées/prot. ingérées}$

DV contrôlée en partie par les modifications structurales ou chimiques qui interviennent lors du traitement des denrées (cf. réaction de Maillard, isopeptides)

- globalement: "net protein utilization" (NPU):  $NPU = BV \times DV$

- "protein efficiency ratio" (PER): mesure l'effet des protéines sur la croissance de l'individu (animal en croissance, enfant en croissance, mesuré dans des conditions bien définies):

$PER = \text{augmentation poids corporel/protéines ingérées}$

- facteur déterminant: distribution des acides aminés, particulièrement des acides aminés essentiels (voir plus loin)

Sources (avec leurs qualités):

<u>Denrée</u>	<u>Teneur (%)</u>	<u>BV (%)</u>	<u>PER (%)</u>
viande boeuf	16,5	82	(3,2)
porc	10,2	env. 80	
poulet	23,4	env. 80	
poisson (muscle)	12-14	79	
lait (caséine ...)	3,6	77	2,5 (2,1)
<b>oeuf</b>	12,9	<b>97</b>	<b>3,1</b> (3,8)
blé entier	13,3	<b>49</b>	0,4 (farine) (1,8 entier ?)
riz (sec, blanc)	6,7	67	(1,7)(cuit)
maïs	10	<b>50</b>	(1,2)
<b>soja</b> (sec, brut)	<b>34,1</b>	73	1,8 (0,5-2,3)(brut-cuit)
pois	6,3	64	(1,6)
haricots (secs, bruts)	22,3	56	(1,2)
graine de coton		67	(2,3)
tournesol		70	(2,1)

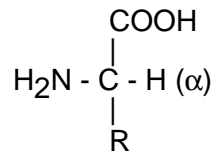
N.B.: sources "biotechnologiques" en cours d'évaluation (bactéries, levures, algues, etc.)

## 2.4.2 Description et propriétés nutritionnelles des constituants des protides

### 2.4.2.1..Acides aminés

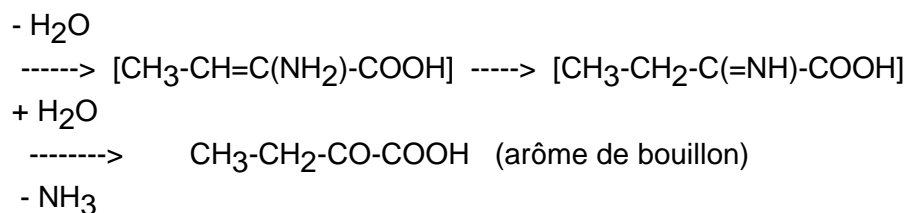
Définition: constituants des peptides/protéines, les acides aminés sont, en règle générale:

- acides α-aminés (à l'exception, par exemple de la β-alanine, constituant de l'acide pantothénique, facteur vitaminique qui intervient dans la structure du coenzyme A)
- optiquement actifs [sauf glycine, symétrique], forme L (2S), en principe la seule biologiquement exploitable:

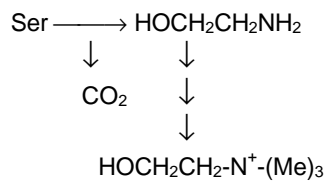
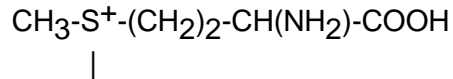


Classification et particularités: classification par R

<u>glycine</u> (Gly-G)	R = H-	protéines de structure, gélatine
<u>(α)-alanine</u> (Ala-A)	CH <sub>3</sub> -	
<u>valine</u> (essentiel) (Val-V)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	
<u>leucine</u> (Leu-L)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -	
<u>isoleucine</u> (Ile-I)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sup>*</sup> H(CH <sub>3</sub> )- (2S,3S)	
<u>sérine</u> (Ser-S)	HO-CH <sub>2</sub> -	support de phosphorylation, phosphoprotéines (caséine), lipoprotéines (cf. céphalines)
<u>thréonine</u> (Thr-T)	CH <sub>3</sub> -C <sup>*</sup> H(OH)- (2S,3R), <u>facteur limitant n° 2</u>	dans le blé, riz, mil, dégradée dans les hydrolysats de protéines en ac. α-cétobutyrique:

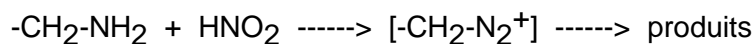


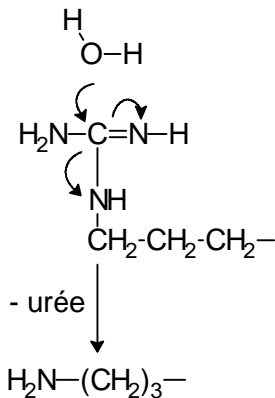
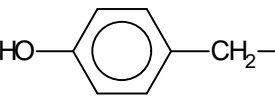
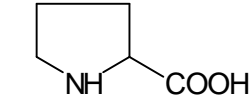
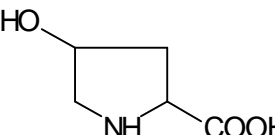
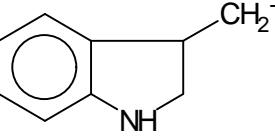
cystéine (Cys-C)	HS-CH <sub>2</sub> - - 2H   ↓↑   + 2H	protéines du lait, kératine (ongles, cheveux, laine)
cystine	S-CH <sub>2</sub> -   S-CH <sub>2</sub> -	système oxydo-réductionnel important (cf. permanente en coiffure)
<u>méthionine</u> (Met-M)	CH <sub>3</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	support biologique de <u>méthyle</u> sous la forme activée:



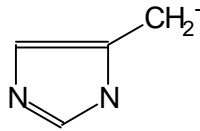
biosynthèse de la choline à partir  
de la sérine, essentielle pour le  
transport des acides gras  
(déficiency: dégénérescence  
graisseuse du foie)  
thermolabile, réactive dans la  
réaction de Maillard

ac. aspartique (Asp-D)	HOOC-CH <sub>2</sub> -	
asparagine (Asn-N)	H <sub>2</sub> N-CO-CH <sub>2</sub> -	stockage du N dans les protéines végétales (germes)
ac. glutamique (Glu-E)	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	protéines des <u>céréales</u> (40 % dans le <u>gluten</u> du blé), production industrielle très importante (blé, maïs, soja, mélasse de betterave sucrière) comme additif alimentaire <u>exhausteur de la saveur</u> (1979: 270 000 t)
glutamine (Gln-Q)	H <sub>2</sub> N-CO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	idem asparagine
<u>lysine</u> (Lys-K)	H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	<u>facteur limitant n° 1</u> dans le blé, maïs, riz, mil, très important, mais peu abondant dans les protéines végétales (céréales !), <u>thermolabile</u> , pertes à la cuisson des légumes (pois, lentilles, haricots, soja), partenaire aminé le plus réactif de la réaction de <u>Maillard</u> : pertes lors de la panification, au stockage du lait en poudre, farines, oeufs déshydratés), perte lors du traitement des viandes par les <u>nitrites</u> (ou nitrates, <u>salaison</u> ):



<u>arginine</u> (Arg-R)	 <p>(ornithine) <math>\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-</math></p>	<u>semi-essentiel</u> (dans certaines conditions métaboliques) protéines du poisson  (cf. amines biogènes)
<u>phénylalanine</u> (Phe-F)	$\text{Ph}-\text{CH}_2-$	très répandu
tyrosine (Tyr-Y)		très répandu, important <u>précurseur</u> d'hormones: adrénaline (surrénale, partie médullaire) et thyroxine (thyroïde), via <u>ioduration</u>
proline (Pro-P)		fonction amine <u>secondaire</u> , dans les protéines de céréales (prolamines, notamment), substrat de choix pour la N-nitrosation (voir plus loin)
hydroxy-proline	<p>↓ vit. C</p> 	très caractéristique des tissus <u>conjonctifs</u> (collagène, cartilages), dosée dans les préparations de viandes (charcuterie, proportion de couenne/cartilage), la conversion proline - hydroxy-proline fait intervenir la vitamine C (cicatrisation)
<u>tryptophane</u> (Trp-W)		précurseur du facteur vitaminique PP (anti-pellagre, ac. nicotinique), essentiel pour la biosynthèse de l'hémoglobine (insuffisance: anémie), <u>facteur limitant n° 2</u> dans le maïs, dégradé lors de l'hydrolyse <u>acide</u> des protéines, la dégradation bactérienne forme des composés tels que l'indole, le scatole (méthyl-3, odeur !), l'indoxyle (hydroxy-3)

histidine  
(His-H)



essentiel seulement pour  
nourrisson (enfant)  
protéines de certains poissons  
(thon, notamment): problèmes !

Relation entre distribution des acides aminés dans les protéines et valeurs biologique des protéines des diverses sources animales/végétales: (voir tableau ci-dessous)

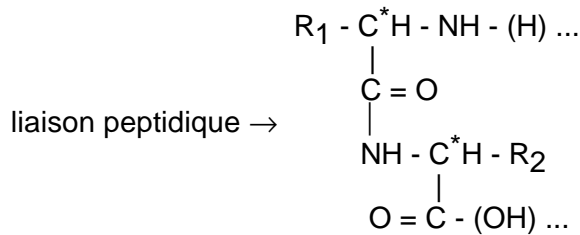
Dans certains pays où l'alimentation ne couvre pas les besoins en acides aminés essentiels, des stratégies de correction (complémentation, incorporation d'acides aminés) sont nécessaires.

Teneurs en acides aminés essentiels des protéines des denrées alimentaires  
en mg/g N

<u>Sources</u>	<u>trp</u>	<u>phe</u>	<u>met</u>	<u>lys</u>	<u>thr</u>	<u>leu</u>	<u>ile</u>	<u>val</u>
<b>FAO/OMS</b>	<b>90</b>	<b>180</b>	<b>140</b>	<b>270</b>	<b>180</b>	<b>300</b>	<b>270</b>	<b>270</b>
viande	80	260	150	510	280	490	320	330
oeuf	110	330	190	420	330	560	360	450
lait	90	310	150	490	290	630	400	440
blé	80	290	100	170	180	400	240	270
maïs	50	300	130	190	260	750	250	350
riz	90	320	140	220	240	510	270	370
petit pois	50	320	80	420	240	450	350	350
pomme de terre	65	220	160	230	160	290	370	270
soja	80	300	80	390	240	480	330	320
arachide	70	310	70	220	160	400	210	260
coton		340	80	270	190	360	210	290
tournesol		300	150	230	230	400	270	320
colza	70	150	80	230	170	260	170	210
Saccharomyces	90	320	90	530	320	500	400	350
bact. méthane	190	330	150	400	310	530	310	430

### 2.4.2.2 Polypeptides

formés de l'association d'un petit nombre d'acides aminés par la robuste liaison peptidique:



Cette liaison peut être rompue de 3 manières:

- hydrolyse acide: HCl 6N à temp. sup. de 100° de 10 à 100 heures pour le démontage complet.

Inconvénients: TRY, SER, THR, CYS sont plus ou moins dégradés

- hydrolyse alcaline: NaOH 2-4N env. 100°, qq heures

Inconvénients: ARG, CYS, CYS-CYS sont dégradés et racémisation totale

- hydrolyse enzymatique par enzymes spécifiques ou non (pepsine, trypsine, papaïne), opération lente

### 2.4.2.3 Protéines

formées de l'association de plusieurs centaines d'acides aminés. On distingue entre:

- protéines simples (acides aminés seulement)

- albumines: solubles dans l'eau  
ovalbumine (blanc d'oeuf), lactalbumine (lait)

- globulines: insolubles dans l'eau mais solubles dans les solutions salées  
lactoglobuline (lait), myosine, actine (viande)

- prolamines: solubles dans l'éthanol à 70%, riches en proline  
dans les céréales: gliadine du blé

- gluténines: insolubles dans l'eau, part. solubles dans les acides et bases dilués  
aussi dans les céréales: gluténines du blé

Dans le blé, gliadine + gluténine = gluten (85% de la quantité des protéines du blé), facteur de la panification.

- protamines: riches en ARG, His..., dans les poissons

- histones: riches en histidine

- scléroprotéines: protéines du tissu conjonctif (collagène, kératines..), insolubles dans l'eau, indigestes

- protéines composées ou conjuguées (acides aminés + substrat = groupe prosthétique)  
selon la nature du groupe prosthétique, on distingue:

- les phosphoprotéines: protéine + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dont les plus importantes sont

l'ovovitelline (protéine du jaune d'oeuf, liée à des lécithines) et la caséine du lait (phosphocaseinate de Ca)

- les nucléoprotéines: protéines + acides nucléiques
- les glycoprotéines: protéines + glucides (protéines des muqueuses)
- les chromoprotéines: protéines + pigment (myoglobine du muscle, hémoglobine du sang)

### 2.4.3 Dégradation des protides

#### 2.3.4.1 Dégradations de nature chimique

Diverses dégradations (altérations) des protides peuvent se produire au cours des processus technologiques ou de la préparation culinaire:

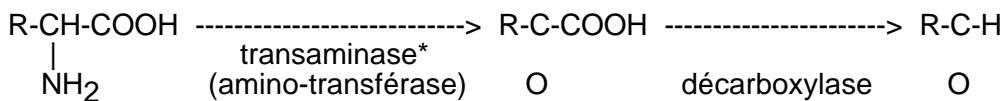
a. formation d'isopeptides: formation par chauffage de ponts intra- ou intermoléculaires entre les fonctions amine terminal de la lysine et acide terminal de la glutamine/asparagine. Conséquences: pertes de digestibilité.

b. formation de lysinoalanine: par substitution de la fonction OH de la sérine ou SH de la cystéine par la fonction amine terminal de la lysine par chauffage en milieu basique (blanc d'oeuf cuit, lait condensé)  
Conséquences: formation acides aminés anormaux donc diminution de la valeur nutritive.

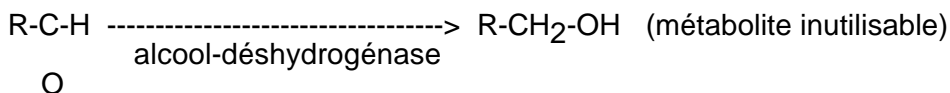
c. par la réaction de Maillard (voir chapitre Glucides).

#### 2.3.4.2 Dégradations de nature enzymatique

a. Formation des "alcools supérieurs": processus enzymatique qui intervient lors de la fermentation alcoolique des fruits, céréales, pommes de terre, etc., pour la production des eaux-de-vie, les levures utilisent les ac. aminés comme source de N:

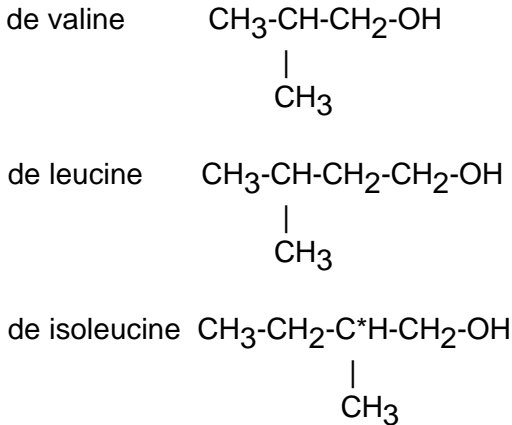


\* groupe prosthétique: pyridoxal/pyridoxamine = vitamine B<sub>6</sub>  
pyridoxine (pyridoxol)



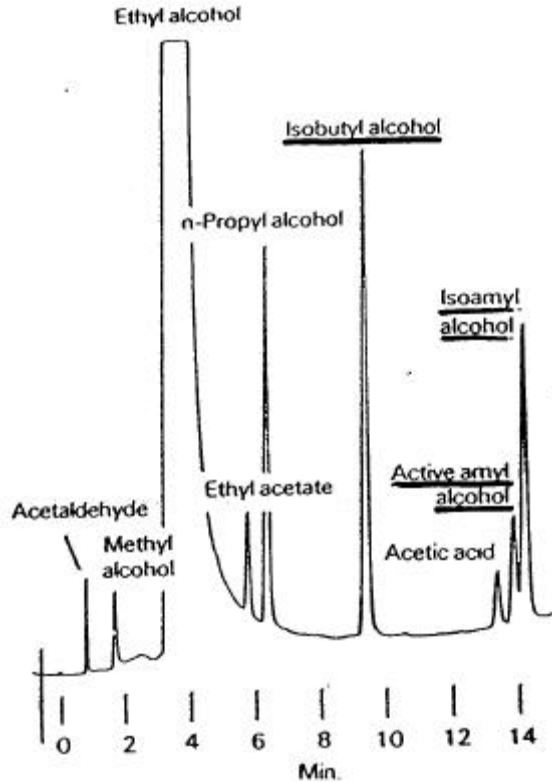
La distribution des "alcools supérieurs" formés est en partie une image de la distribution des acides aminés disponibles. Ils interviennent dans la fraction aromatique des eaux-de-vie, et sont analysés (GC) pour l'authentification des eaux-de-vie:

Exemples:



Analyse: par GC sur colonne carbopack (support particulier) /carbowax 20M (polyéthylène-glycol):

Exemple: whisky écossais

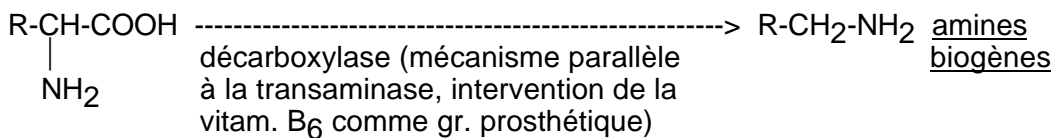


b. Formation des amines biogènes:

- lors de la dégradation microbienne des denrées riches en protéines (putréfaction des viandes/poissons, maturation des fromages, fermentations diverses), sous l'effet de diverses bactéries [*Escherichia coli*, streptocoques du groupe D = entérocoques, *Clostridia* spp., certaines levures, ...]

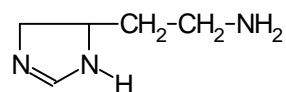
- lors de la vinification (processus parasite lors de la rétrogradation malo-lactique par bactéries telles que *Pediococcus cerevisiae*, à pH trop élevé)

par décarboxylation de certains acides aminés:

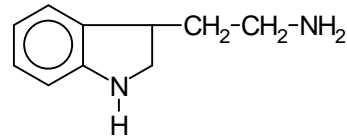


Principalement:

histidine -----> histamine



tryptophane -----> tryptamine



lysine -----> cadavérine

H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> odeur !

arginine -----> ornithine  
- urée ↓

putrescine

H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> odeur !

sérine -----> éthanolamine

H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  
précurseur de la choline

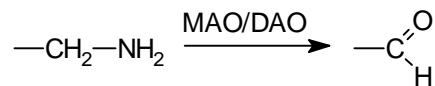
cystéine -----> mercaptoéthylamine

H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH  
élément constitutif du  
coenzyme A

Problème toxicologique: histamine toxique, avec une latence de quelques minutes à env. 1 heure:

- rougeurs sur la peau (visage), manifestations d'urticaire, prurit
- manifestation d'asthme (spasmes des bronches)
- migraines
- chute de la pression sanguine (effet vasodilatateur)
- à la limite: choc anaphylactique

Effets analogues à ceux d'une allergie (histamine endogène libérée par l'effet de l'allergène). Symptômes aggravés par la prise de médicaments inhibiteurs de la monoamine-oxydase:



= tranquillisants du groupe des benzodiazépines, type "Valium" (cf. effets cumulés tranquillisants + vin [l'alcool induit la libération d'histamine endogène])

Doses:

- <= 50 mg: rien ou migraine
- >= 1500 mg: intoxications graves, éventuellement mortelles

Teneurs:

fromages	0-1300 mg/kg (selon <u>maturation</u> )
choucroute	6-200 (fermentation lactique)
vins	0-30 (CH: tol. 10 mg/l)
extraits de levures	260-2830
viandes fraîches	env. 10
viandes/poissons* putréfiés	jusqu'à 20 000 (CH: tol. 100 mg/kg valeur limite 500 mg/kg)

\* problème des poissons à chair foncée (thon, maquereau), très riches en histidine libre (0,6 à plus de 2 % contre 0,005-0,05 % pour les poissons à chair claire)

Exemple: amines biogènes dans du saumon

A = acceptable

B = début de décomposition (1. putrescine et 2. cadavérine augmentent)

C = décomposition avancée (1. et 2. très importants, aussi augmentation de 3. histamine, par contre diminution ? de 5. spermine)

