

MAST-Bio-81/01

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
scientifique



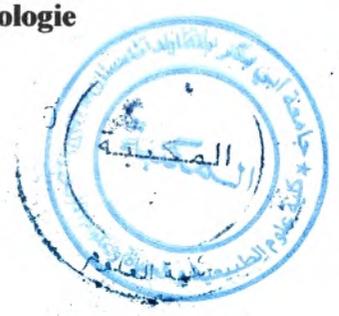
Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
et des Sciences de la Terre et de l'Univers

Département de Biologie

Inscrit Sous le n° 1820
Date: 24/01/2011
Com:

Mémoire de Fin d'études
Pour l'obtention du Diplôme de Master en Biologie

OPTION
SCIENCES DES ALIMENTS
Présenté par
Mr BENHADJI SERRADJ Mohamed



Thème

L'amélioration de la qualité organoleptique des boissons gazeuses
par addition des dérivés de la bêta-cyclodextrine

Soutenu le 16/12/2010 devant le jury composé de :

- | | | |
|-------------------------|---|-------------------|
| Mme BELARBI M. | Professeur (Univ A.B.Tlemcen) | Présidente |
| Mr BENAMMAR CH. | Maître de conférences (Univ A.B.Tlemcen) | Examineur |
| Mr LAZZOUNI H A. | Maître de conférences (Univ A.B.Tlemcen) | Examineur |
| Mr MANSRI Ali. | Professeur (Univ A.B.Tlemcen) | Promoteur |
| Mr HALFAOUI A. | Responsable de la qualité (Exquise) | Invité |



Année universitaire 2010-2011

LABORATOIRE D'APPLICATION DES ELECTROLYTES ET DES
POLYELECTROLYTES ORGANIQUES (LAEPO)

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents que j'ai toujours trouvé à mes cotés et qui m'ont aidé à surmonter toutes les difficultés.

A mon frère Djamel

A ma sœur Hafsa

A tout mes amis, surtout Abdelhak, Zaki, Seif-eddine, et Youcef.



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire d'application des électrolytes et des poly électrolytes organiques (LAEPO)

J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur le Professeur Ali Mansri, pour le choix judicieux du thème de ce mémoire et qui n'a cessé de me conseiller et de m'orienter durant tout mon travail de recherche.

Je remercie Pr Belarbi, Mr Benammar et Mr Lazzouni qui ont accepté d'être les membres du jury.

Je remercie aussi tout le personnel de l'entreprise de fabrication des boissons gazeuses (L'EXQUISE) et à leur tête Mr Rahmoun O , sans oublier Mr Halfaoui A. Responsable du laboratoire qui m'ont permis d'effectuer mes travaux de recherche.

J'adresse aussi mes remerciements, à tous mes enseignants des deux années du master pour leurs sollicitudes et leurs dévouements.

Liste des tableaux :

Partie I :

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques des principales CDs natives. p8

Tableau 2 Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de CDs dans divers domaines d'applications. p 13

Partie II :

Colorants autorisées, caractéristiques et utilisations p49 et 50

Partie IV :

Tableau (01) : Analyse physicochimique de l'eau de sondage.p63

Tableau (2) : Analyse physicochimique du sirop (contrôle de brix). P63

Tableau (3) Analyse physicochimique de la boisson gazeuse p64

Tableau (4) Analyse microbiologique de l'eau p64

Tableau (5) Analyse microbiologique du sirop p64

Tableau (6) Analyse microbiologique de la boisson gazeuse p65

Tableau n°1 présentation des résultats concernant le stabilisant (I) [(I) β -cyclodextrine] (- - -) très faible, (- -) moyennement faible, (-) faible, (0) pas de changement, (+) fort, (+ +) très fort, (+ + +) ultra fort. p66

Tableau n°2 présentation des résultats concernant le stabilisant (II) [(II) β -cyclodextrine modifié] (- - -) très faible, (- -) moyennement faible, (-) faible, (0) pas de changement, (+) fort, (+ +) très fort, (+ + +) ultra fort. p67

TABLE DES MATIERES

Introduction générale

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I- GENERALITES SUR LES CYCLODEXTRINE :

Introduction	5
I-1 Historique.....	5
I-2 Production, structure et caractéristiques physicochimiques	6
I-3 Propriétés des cyclodextrines et applications.....	9
I-4Toxicité.....	13

CHAPITRE II- GENERALITES SUR LES BOISSONS GAZEUSES :

II-1 Description des boissons gazeuses :

II-1-1 définitions.....	15
II-1-2 les principaux types de boissons gazeuses.....	15

II-2 Les arômes :

II-2-1 Définition et nature des arômes alimentaire.....	15
II-2-2 Extraits- Arômes naturelles – Arômes artificiels	25

II-3 Les colorants alimentaire :

II-3-1 Historique des colorants et classification.....	29
II-3-2 Les différentes analyses de la coloration.....	45
II-3-3 Qualités requise pour les colorants.....	45
II-3-4 Stabilité des colorants alimentaires	45
II-3-5 Aspects toxicologiques	47

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I- PROCEDES DE FABRICATION DES BOISSONS GAZEUSES ET LES TESTS EFFECTUES :

I -1 Préparation du sirop.....	52
I -2 Fabrication des boissons gazeuses au niveau de la ligne PET (polyéthylène).	52
I-3 Tests effectués :	
I-3-1 Analyses physicochimiques.....	56
I-3-2 Analyse microbiologique	57
I-3-3 Test d'amélioration de la qualité organoleptique par l'addition des stabilisants.....	60

CHAPITRE- II RESULTATS ET DISCUSSIONS :

II-1 Analyse physicochimique :	
II-1-1 Eau.....	63
II-1-2 Sirop	63
II-1-3 Boisson gazeuse.....	64
II-2 Analyse microbiologique :	
II-2-1 Eau.....	64
II-2-2 Sirop.....	64
II-2-3 Boisson gazeuse.....	65
II -3 Addition des stabilisants pour l'amélioration de la qualité organoleptique des boissons	66

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

Le but de notre travail est de trouver une solution au problème de la perte de la couleur jaune de la boisson gazeuse ananas. Cette boisson est sensible à la chaleur et aux rayons solaires. Ces facteurs influencent sur la qualité organoleptique et surtout la couleur qui vire du jaune vers le blanc avec un changement du goût. Pour régler ce problème nous proposons un additif alimentaire composé entre autre, d'une molécule soluble dans l'eau et qui joue le rôle de stabilisant.

Cet additif protège les molécules hydrophobes responsables de la coloration et du goût de la boisson, contre les rayons lumineux et la chaleur. Cet additif est composé des molécules non toxiques et habituellement utilisées dans le domaine alimentaire. Le principe actif dans cet additif possède des propriétés de solubilités et de dispersions adéquates. Par ailleurs, il a la capacité d'absorber les molécules de colorant agissant ainsi pour leur protection. Ce principe actif est obtenu à partir de la molécule alimentaire β -cyclodextrine, et autre macromolécule par simple modification n'utilisant aucun produit chimique non alimentaire.

Le principe actif obtenu est d'une nature macromoléculaire, hydrosoluble et comportant un faible taux de β -cyclodextrine comme agent de modification. Ses propriétés de solubilité sont bien ajustées pour répondre à la présente application.

La β -cyclodextrine, par sa cavité hydrophobe sert de matrice pour fixer les molécules de colorant possédant une partie hydrophobe d'une taille complémentaire à celle de la cavité de la β -cyclodextrine (6-6,5Å). La molécule active utilisée sert, par ailleurs à maintenir les colorants et les arômes en solution, malgré leurs caractères hydrophobes.

PARTIE THEORIQUE

I. GENERALITES SUR LES CYCLODEXTRINES :

Introduction :

Depuis leur découverte en 1891 par Villiers, les cyclodextrines (CDs) ont reçu une grande attention de la communauté scientifique. Obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon, les CDs sont des oligosaccharides cycliques qui possèdent au sein de leur structure une cavité hydrophobe. Celle-ci leur permet de former des complexes d'inclusion avec un grand nombre de molécules dont les propriétés physicochimiques sont alors modifiées : solubilité dans l'eau, réactivité, stabilité, etc.

De par cette propriété de complexation, les CDs sont utilisées dans l'industrie pharmaceutique pour améliorer la biodisponibilité des principes actifs, diminuer leurs effets secondaires, etc. mais aussi dans les industries cosmétique ou Agroalimentaire pour stabiliser des produits volatils ou oxydables, masquer des odeurs indésirables, etc.

De plus, les CDs possèdent la capacité de distinguer les composés structurellement proches tels que les isomères, les homologues et surtout, les énantiomères. C'est la raison pour laquelle les CDs sont couramment utilisées en chimie analytique dans diverses méthodes séparatives telles que la chromatographie ou l'électrophorèse capillaire. Afin de modifier leurs propriétés physicochimiques ou celles des complexes formés, les CDs peuvent être modifiées par substitution des nombreux groupes hydroxyles présents sur la molécule. De nombreux dérivés ont ainsi été synthétisés pour différentes applications.

I.1. Historique :

L'histoire des cyclodextrines (CDs) a commencé il y a plus d'un siècle et depuis, de nombreux chercheurs ont apporté leur contribution à l'étude de ces molécules. C'est à eux que nous devons la connaissance des différents aspects des CDs : leur production, leur structure et caractéristiques physicochimiques ainsi que leurs propriétés. En 1891, Villiers rapporte l'obtention de 3 g d'une substance cristalline après digestion bactérienne de 1000 g d'amidon [1]. Il détermine la composition de ce produit comme étant $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$ et lui donne le nom de « cellulose » car certaines de ses propriétés sont similaires à celles de la cellulose (résistance à l'hydrolyse acide et absence de propriétés réductrices). Il observe déjà deux formes cristallines différentes, probablement l' α -CD et la β -CD. En 1904, Schardinger isole la souche bactérienne *Bacillus Macerans* (règne bactéria, sous règne Firmicutes, classe bacilli, ordre des bacillales, famille des bacillaceae, genre bacillus, espèce bacillus macérans) responsable de la formation de ces produits cristallins [2, 3]. En

1911, il distingue les 2 formes produites, désignées « α -dextrine » et « β -dextrine » (les dextrines étant les produits de la dégradation partielle de l'amidon) grâce à la couleur de leurs complexes avec l'iode [4]. Vers 1930, Pringsheim *et al*, malgré des expériences entachées d'erreurs, découvrent que ces dextrines cristallines ont une forte tendance à former des complexes avec divers composés organiques [5, 6].

C'est à la fin des années 1930 que la structure des CDs commence à être élucidée. En effet, c'est à cette époque que Freudenberg *et al* arrivent à la conclusion que les « dextrines de Schardinger » sont composées d'unités maltose et qu'elles ne contiennent que des liaisons glycosidiques α -1,4 [7-9]. Ils décrivent le premier schéma d'isolement de fractions pures et homogènes et font l'hypothèse que ces dextrines cristallines ont une structure cyclique [10]. En 1948, ils découvrent la γ - CD et élucident sa structure [11]. En 1953, Freudenberg, Cramer et Plieninger déposent un brevet couvrant les aspects les plus importants des CDs dans la formulation pharmaceutique [12]. Ils y démontrent que la complexation par les CDs permet la protection de substances facilement oxydables par l'oxygène de l'air, l'augmentation de la solubilité dans l'eau de composés peu solubles, la réduction des pertes de substances très volatiles, etc. En 1957, French rapporte l'existence de CDs plus grandes et publie la première revue sur les CDs [13]. A la fin des années 1960, la préparation des CDs, leurs structures, leurs propriétés physicochimiques ainsi que leur capacité à former des complexes d'inclusion ont été élucidées. Après que des études toxicologiques aient prouvé que la toxicité attribuée initialement aux CDs provenait en fait d'impuretés complexées, de voies d'administration inadéquates ou de surdosages.

I.2. Production, structure et caractéristiques physicochimiques :

-I.2.1. Production :

Les CDs sont des oligosaccharides cycliques obtenus par dégradation enzymatique de l'amidon, ou plus précisément de l'amylose. L'enzyme impliquée, la cyclodextrine glycosyl transférase (CGTase) est produite par différents microorganismes comme *Bacillus macerans*, *Klebsiella oxytoca*, etc. [14]. L'amidon est mis en solution aqueuse à haute température et partiellement hydrolysé pour réduire la viscosité. La CGTase est ensuite ajoutée au mélange. Au cours de la réaction, la structure hélicoïdale de l'amylose est détruite au profit d'une structure cyclique. Les spires que forme naturellement cette macromolécule en solution aqueuse est reliée par transfert de liaisons pour donner des oligosaccharides cycliques [16] Les principales CDs ainsi obtenues sont l' α -CD, la β -CD et la γ -CD,

constituées respectivement de 6, 7 et 8 unités glucose. Il est possible de favoriser la formation d'une CD donnée en ajoutant au milieu réactionnel un solvant formant avec elle un complexe insoluble. Ainsi, l'ajout de toluène entraîne la formation d'un complexe β -CD - toluène qui est immédiatement éliminé par filtration, ce qui permet d'orienter la réaction en faveur de la β -CD [14]. De même, les proportions relatives des différentes CDs obtenues varient selon les microorganismes à l'origine de la CGT ase utilisée. Après séparation des complexes par filtration, les solvants utilisés pour la formation de ces complexes sont éliminés par distillation ou extraction. Suivent alors plusieurs étapes de purification (traitement sur charbon actif, filtration, cristallisation) au terme desquelles les CDs sont obtenues avec une pureté généralement supérieure à 99%.

1.2.2. Structure :

Les CDs sont des oligosaccharides cycliques constitués d'unités α -Dglucopyranose. Les principales CDs sont l' α -CD (6 unités glucopyranose), la β -CD (7 unités) et la γ -CD (8 unités). Ces unités glucopyranose, en conformation chaise, sont reliées entre elles par des liaisons glycosidiques α -1,4. Cet arrangement est à l'origine de la forme des CDs, celle d'un cône tronqué (ou d'un abat-jour) possédant une cavité centrale (figure 1) dont les ouvertures sont bordées de groupes hydroxyle [15].

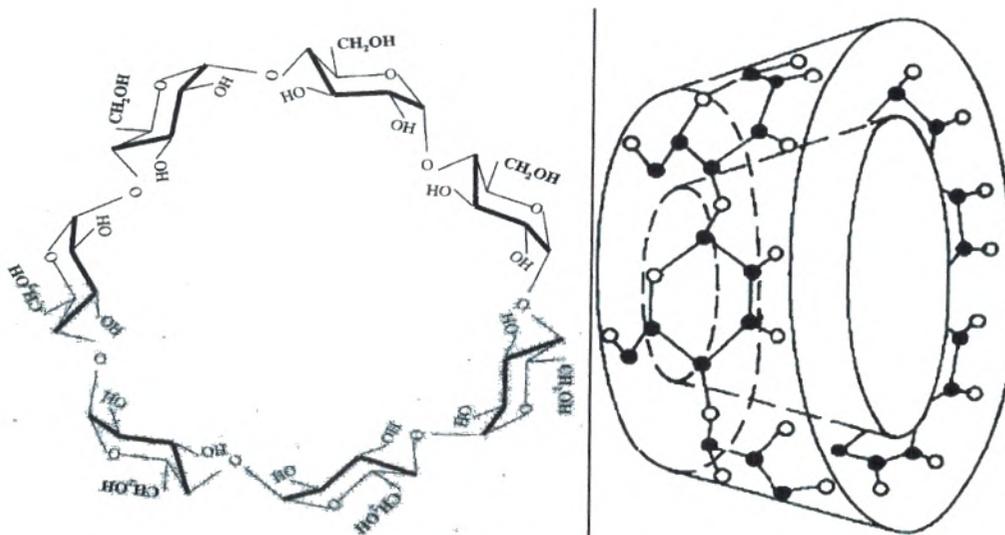


Figure 1. Structure de la b-CD

Les groupes hydroxyle secondaires des unités glucopyranose, portés par les carbones C2 et C3, sont situés autour de l'entrée la plus large de la cavité et on parle souvent de « face secondaire ». La formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle situés sur les carbones C2 et C3 de deux unités adjacentes augmente la rigidité de la structure des CDs. Les groupes hydroxyle primaires, portés par les carbones C6, sont localisés autour de l'autre ouverture (« face primaire »), rendue plus étroite par leur libre rotation. Ces nombreux groupes hydroxyle procurent à l'extérieur des CDs un caractère hydrophile [15]. La paroi de la cavité centrale est constituée d'atomes de carbone, d'hydrogène et de liaisons étheroxydes. Les doublets non-liants des atomes d'oxygène formant les liaisons glycosidiques sont dirigés vers l'intérieur de la cavité où la densité.

-1.2.3. Caractéristiques physicochimiques :

Les trois principales CDs natives sont des composés cristallins, homogènes et non hygroscopiques. Leurs principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau 1.

	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unités glucopyranose	6	7	8
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Diamètre externe (nm)	$1,46 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,04$	$1,75 \pm 0,04$
Hauteur (nm)	$0,79 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$
Diamètre de la cavité (nm)	0,47 – 0,53	0,60 – 0,65	0,75 – 0,83
Volume de la cavité (nm ³)	0,174	0,262	0,472
Solubilité dans l'eau (g/L à 25°C)	145	18,5	232
pKa à 25°C	12,3	12,2	12,1
$[\alpha]_D$ à 25°C	$150 \pm 0,5$	$162,5 \pm 0,5$	$177,4 \pm 0,5$

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques des principales CDs natives.

D'après [14].

La hauteur de ces trois molécules est la même mais les autres dimensions varient avec le nombre d'unités glucopyranose. Ainsi, le diamètre externe et le volume de la cavité augmentent de l' α -CD à la γ -CD. De par la taille de sa cavité, la β -CD est celle qui complexe le plus grand nombre de composés et elle et ses dérivés sont les plus utilisées de toutes les CDs [17]. La solubilité dans l'eau varie de façon plus inattendue. En effet, la β -CD, bien que possédant un nombre d'unités glucopyranose intermédiaire entre l' α -CD et la γ -CD, possède

la solubilité la plus faible. Ceci peut s'expliquer par les liaisons hydrogène intramoléculaires qui s'établissent entre les fonctions hydroxyles secondaires [15]. Au sein de la β -CD, une ceinture complète de ces liaisons est formée, ce qui lui confère une structure relativement rigide et une plus faible solubilité dans l'eau. Dans l' α -CD, cette ceinture est incomplète car l'une des unités glucopyranose est dans une position distordue. La γ -CD, non planaire et plus flexible, possède la plus grande solubilité dans l'eau. La β -CD étant la plus intéressante du point de vue de la complexation, plusieurs méthodes ont été développées pour améliorer sa solubilité en solution. L'une d'elles consiste en l'addition de solvants organiques. Il a été montré que l'acétonitrile et l'éthanol permettent d'augmenter cette solubilité, contrairement au méthanol [18, 19]. Une autre méthode consiste à substituer les groupes hydroxyle par divers autres groupes fonctionnels, ce qui fera l'objet du paragraphe I.4. Notons enfin que les CDs sont biodégradables, ce qui, ajouté au fait qu'elles sont produites à partir d'une ressource renouvelable, constitue une autre caractéristique encourageant leur utilisation.

I.3- Propriétés des cyclodextrines et applications :

De par leur structure cyclique et leur cavité, les CDs peuvent former des complexes d'inclusion avec un grand nombre de molécules (neutres, chargées, polaires ou apolaires). Cette propriété, mise en évidence dans les années 1930 [5, 6] et largement acceptée à partir des années 1950 [12, 13], est à l'origine de la plupart des applications industrielles des CDs.

I.3.1. Généralités sur la complexation :

Un complexe d'inclusion est une association d'au moins deux molécules (figure 2) dont l'une, le substrat (ou « invité ») est encapsulée de façon totale ou partielle par l'autre, le récepteur (ou « hôte ») sous l'effet d'interactions faibles [16]. Aucune liaison covalente n'est créée, ce qui permet une dissociation aisée et douce du complexe formé. Les CDs, ainsi que d'autres types de molécules comme les éthers couronnes, les calixarènes, etc. peuvent jouer le rôle de molécule hôte.

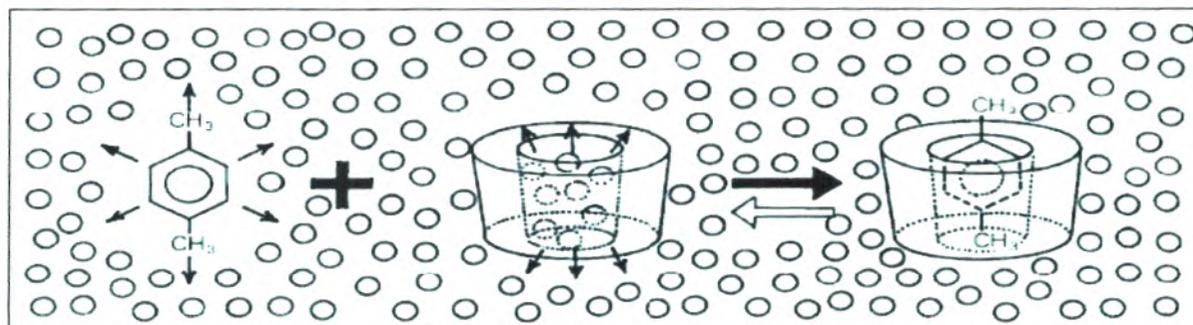


Figure 2. Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion CD - xylène et de sa dissociation.

Les petits cercles représentent les molécules d'eau. D'après [14]. L'association d'une CD et d'une molécule invitée S, ainsi que la dissociation du complexe formé CD - S, est gouvernée par un équilibre thermodynamique de la forme [20] :



La stabilité du complexe peut être exprimée par la constante de stabilité K_S ou la constante de dissociation K_D :

$K_S = 1 / K_D = ([CD-S]) / ([CD][S])$ où $[CD-S]$, $[CD]$ et $[S]$ sont les concentrations du complexe, de la CD et du soluté, respectivement. Les complexes CD - S formés sont généralement du type 1:1, comme celui décrit ci-dessus, c'est-à-dire qu'une CD complexe une molécule de soluté. Toutefois, il existe aussi des complexes du type 2:1, 1:2, 2:2 ou d'ordre supérieur [20].

I.3.2. Les « forces conductrices » de la complexation :

Le phénomène de complexation est la résultante de nombreuses interactions mettant en jeu la molécule hôte, la molécule invitée et le solvant et conduisant à l'état thermodynamique le plus stable. La nature et l'importance relative des différents phénomènes responsables de la formation d'un complexe CD-soluté sont encore mal connues et font toujours l'objet d'une controverse. Les « forces directrices » (traduction de l'expression couramment et improprement employée « driving forces ») les plus discutées sont les suivantes [21] :

- Interactions électrostatiques.
- Interactions de van der Waals.
- Interactions hydrophobes.
- Liaisons hydrogènes (qui sont en fait de nature électrostatique).
- Soulagement des contraintes de conformation de la CD (tension).
- Exclusion des molécules d'eau initialement présentes dans la cavité.

- Interactions de transfert de charges (type d'interaction de van der Waals).

Notons qu'il existe une ambiguïté attachée au terme d'interactions de van der Waals et les auteurs qui l'emploient ne désignent pas toujours les mêmes phénomènes. Dans le domaine des CDs, les chercheurs désignent généralement par ce terme soit la combinaison des forces d'induction (forces de Debye) et des forces de dispersion (forces de London), soit les forces de dispersion uniquement [20]. Les forces de Keesom sont implicitement incluses dans les interactions électrostatiques. Pour certains auteurs, le phénomène régissant la complexation serait la substitution des molécules d'eau présentes dans la cavité par la molécule invitée. Ces molécules d'eau se trouvent dans un état énergétique défavorable à cause des interactions polaire-apolaire et leur exclusion s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie [14]. Toutefois, d'autres auteurs avancent le fait que ces molécules d'eau doivent avoir un degré de liberté conformationnelle plus grand que celles présentes dans la solution et entretenant des liaisons hydrogène avec leurs voisines. Leur exclusion est donc un processus au cours duquel enthalpie et entropie se compensent et elle ne constitue pas un facteur déterminant lors de la complexation [20, 21]. De même, la modification des contraintes conformationnelles de la CD ne semble pas être déterminante mais permet par contre de maximiser les différentes interactions entre le soluté et la CD. Les interactions hydrophobes et de van der Waals semblent être les plus importantes [20, 21]. L'existence d'interactions hydrophobes est vérifiée par plusieurs observations : la complexation du soluté concerne généralement sa partie la plus apolaire et la complexation est corrélée à l'hydrophobie de celui-ci. De plus, elle diminue par ajout de solvant et est accrue par ajout de sels. Les interactions de van der Waals sont elles aussi suspectées d'intervenir comme le prouve le fait que l'on peut observer des complexes stables dans des solvants organiques comme le DMF, le DMSO ou l'heptane. De même, les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques faisant intervenir les fonctions hydroxyle ou leurs substituants seraient impliquées, en particulier, dans l'orientation relative des deux molécules [21]. Il existe donc plusieurs interactions pouvant s'établir entre la CD et le soluté, celles-ci dépendant de la nature des substituants de la CD et de la nature du soluté complexé. En plus des interactions discutées ci-dessus, la complexation fait intervenir des paramètres stériques, c'est-à-dire les dimensions et la géométrie des deux molécules qui interagissent [14]. La cavité doit être assez grande pour contenir la molécule invitée ou au moins une partie mais pas trop grande pour que cette molécule ne se contente pas de traverser la cavité sans y établir d'interactions. Nous avons vu au paragraphe 1.2.3 que les trois CDs natives ont des cavités de tailles différentes. Cela a pour conséquence que l' α -CD complexe d'avantage les molécules de faibles masses moléculaires ou ayant une chaîne aliphatique, la β -CD

complexe les molécules aromatiques ou hétérocycliques tandis que le γ -CD complexe les molécules plus grosses contenant plusieurs cycles comme le pyrène [17].

I.3.3. Conséquences de la complexation et applications :

L'inclusion des molécules invitées dans la cavité des CD constitue une encapsulation moléculaire et ces molécules voient leurs propriétés physicochimiques modifiées. Parmi ces modifications, on peut citer [15-17] :

- L'amélioration de la dissolution et de la solubilité du soluté et l'augmentation de sa biodisponibilité (dans le cas de principes actifs),
- La modification de ses propriétés spectrales (déplacements chimiques en RMN, longueur d'onde du maximum d'absorption en UV, intensité de la fluorescence, etc.)
- La modification de sa réactivité (en règle générale diminuée). Le soluté bénéficie ainsi d'une protection contre la dégradation thermique ou photochimique, l'oxydation, l'hydrolyse et voit sa stabilité accrue,
- La diminution de sa diffusion, de sa volatilité et de sa sublimation. La propriété des CD à former ces complexes d'inclusion est utilisée dans différents domaines d'applications comme le montre la figure 3.

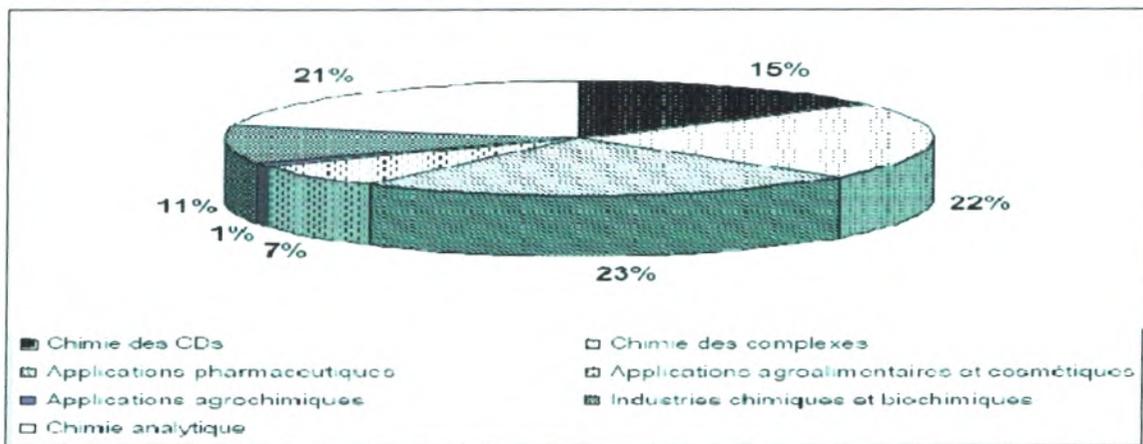


Figure 3. Répartition des publications concernant les CD par domaine de recherche en 2001. D'après [15].

Sur la totalité des publications concernant les CD et parues en 2001, environ 15% traitent des fondamentaux de la chimie des CD (production, propriétés physicochimiques, toxicologie, dérivés, etc.) et près de 22% sont dédiées à l'étude du phénomène de complexation (thermodynamique et cinétique de l'inclusion, analyse des complexes, étude des corrélations entre complexation et divers paramètres structuraux, etc.). Une grande

partie des publications restantes concerne l'application des CDs dans différentes industries. Avec 23% des publications, le domaine le plus étudié concerne les applications pharmaceutiques et plus précisément, la formulation. Grâce à l'absence de toxicité de certains dérivés et la diminution de leur prix, il existe de nos jours une trentaine de produits pharmaceutiques incorporant des CDs [15]. Toutefois, l'industrie pharmaceutique utilise moins de 10% de la quantité produite de CDs. Bien que le domaine des industries agroalimentaire et cosmétique ne soit pas très représenté dans la littérature (7% des publications), elles constituent les plus gros consommateurs de CDs (70% de la production). Le tableau 2 regroupe des exemples d'utilisation des CDs dans ces différents domaines d'applications.

Exemples de propriétés	Produits ou substances concernés
Applications pharmaceutiques	
Augmentation de la solubilité	Prostaglandines, vitamines A, D, E, K
Amélioration de la biodisponibilité	Indométacine
Diminution des effets secondaires	Phénylbutazone
Applications alimentaires	
Stabilité des produits volatils	Menthol, moutarde, confiseries
Extraction de composants indésirables	Cholestérol (beurre, lait, œuf)
Applications cosmétologiques	
Masquage d'odeurs désagréables	Mercaptans
Stabilité des parfums	Essence de citron
Applications agrochimiques	
Diminution de la toxicité	Herbicides, fongicides

Tableau 2 Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de CDs dans divers domaines d'applications. D'après [16].

Enfin, les CDs sont très étudiés dans le domaine de la chimie analytique où elles sont employées en tant qu'agents de séparation dans différentes techniques principalement séparatives.

I-4- Toxicité :

En général les cyclodextrines et leurs dérivés hydrophiles sont considérés comme pratiquement non-toxiques en administration par voie orale. En effet ces molécules ne diffusent quasiment pas au travers des membranes biologiques et ne sont pas absorbées lors du transit intestinal (DL50 oral, rat 18 800 mg/kg pour la β -cyclodextrine, d'après MSDS).

Ainsi dans un rapport de 1995, fondé sur celui de 1993, l'OMS (Joint FAO/WHO Expert committee, 1993, 1995), donnait une Dose Journalière Admissible de 5 mg par kg de masse corporelle pour la BCD, fondé sur une dose sans effet nocif (NOEL) de 1,25% dans le régime alimentaire chez le chien (coefficient de sécurité de 200). La FDA (Food and Drugs Agency) autorise son utilisation comme additif alimentaire à hauteur de 0,5 à 2% selon les produits. La BCD est ainsi utilisée dans l'industrie agro-alimentaire comme additif alimentaire (E459).[15]

CHAPITRE II- GENERALITES SUR LES BOISSONS GAZEUSES :

II-1 Description des boissons gazeuses :

II-1-1 Définitions :

La dénomination boisson gazeuse englobe tout produit obtenu par mélange, avant conditionnement, de sirop et d'eau potable, laquelle est généralement d'une eau potable gazéifiée. Ces boissons sont colorées ou non, sucrées, limpides, aromatisées et éventuellement acidulées.

Une autre définition fut donnée par Jacobs comme étant des boissons généralement sucrées, parfumées, acidulées, quelques fois artificiellement chargées avec du CO₂ et ne contenant pas d'alcool. [22]

II-1-2 les principaux types de boissons gazeuses :

La décision interministérielle N° 50301 du 22/10/1986 définit les différents types de boissons gazeuses comme suit :

- le soda est une boisson gazéifiée, sucrée, additionnée d'arômes de fruit, d'arômes de végétaux ou de jus de fruits et éventuellement acidulée au moyen d'acide citrique, malique ou lactique ou de citrate de sodium.
- Une limonade est une boisson gazéifiée, sucrée, limpide et incolore additionnée de matières aromatiques ou sapides provenant du citron et éventuellement d'autres hespéridés, acidulées dans les mêmes conditions que précédemment.
- Le cola est une boisson qui se différencie des sodas par l'addition de cola, de caramel, caféine et d'acide phosphorique.
- Le bitter est une variété de soda dont l'amertume est due à l'addition d'extrait d'agrumes.
- Le tonic est une variété de soda pouvant être trouble ou limpide et dont l'amertume est due à des extraits amers [22]

II-2 Les arômes :

II-2-1 Définition et nature des arômes alimentaires :

1 Différence entre odeur et arôme :

1.1.- Définitions:

Arôme. *sm*, Principe odorant agréable de certaines substances végétales.

Odeur, *sf*, Impression particulière que certains corps produisent sur l'organe de l'odorat par leurs émanations volatiles.

Goût, *sm*, Celui des sens par lequel l'homme et les animaux perçoivent les saveurs. Par abus, odeur. Un goût de renfermé. [23]

Saveur, *sf*, Qualité qui est perçue par le sens du goût.

1.2.- Définitions physiologiques :

Quand nous flairons un produit alimentaire, nous aspirons par le nez une portion d'air qui environne le produit et se trouve ainsi chargé en composés odorants; la perception recueillie par l'épithélium olfactif est assez différente de celle obtenue lorsque l'aliment est placé dans la bouche où le produit alimentaire est porté à la température de la cavité buccale et subit une mastication, source de réactions enzymatiques. En fait, la composition de la phase gazeuse à l'intérieur de la cavité buccale se trouve modifiée par rapport à celle de l'air environnant le même produit non ingéré. Ces deux atmosphères gazeuses, quand elles atteignent l'épithélium olfactif par voie directe lors du flairage ou par voie indirecte, dite rétronasale, lors de l'ingestion de l'aliment donnent naissance à deux perceptions différentes : l'**odeur** dans le premier cas et l'**arôme** dans le second. Notons que l'arôme est une des perceptions olfacto-gustatives, dont l'ensemble est désigné sous le nom de **flaveur**, terme qui regroupe la saveur, l'astringence, la pseudo-chaueur et l'arôme.

Le mot arôme désigne également l'ensemble des composés organiques volatils responsables de la perception d'arôme, alors que dans le cas des odeurs, on parlera de parfum. Somme toute, un parfum et un arôme sont tous deux des compositions volatiles; la seule chose qui les différencie est que le parfum est respiré et l'arôme ingéré, ce qui implique des normes plus rigoureuses [23]

2.- Nature des arômes :

Les constituants des arômes sont des molécules simples, de faible masse moléculaire ($M < 400$ daltons) et dont la tension de vapeur à la pression atmosphérique et à la température ambiante est suffisamment élevée pour qu'elles se retrouvent en partie à l'état de vapeur dans l'atmosphère gazeuse et puissent au contact de la muqueuse olfactive provoquer un stimulus.

Tous les constituants volatils appartiennent aux différentes classes de la chimie organique; ce sont des hydrocarbures, généralement de nature terpéniques, des composés possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels (alcool, éther ou oxyde, aldéhyde, cétone, ester,

amine, amide) et divers hétérocycles. Ils n'apportent aucune contribution nutritive à l'aliment dans lequel ils se trouvent. Sur les figures 2 à 7 sont regroupées quelques molécules caractéristiques d'odeurs ou d'arômes typiques. Les constituants d'arôme sont parfois sensibles à la chaleur et à la lumière qui provoquent leur dégradation, aussi est-il préférable de les protéger et de les conserver à l'abri de la lumière et de l'humidité, c'est-à-dire dans des récipients opaques et dans des endroits secs et frais. [23]

3.- Les composés caractéristiques d'un arôme :

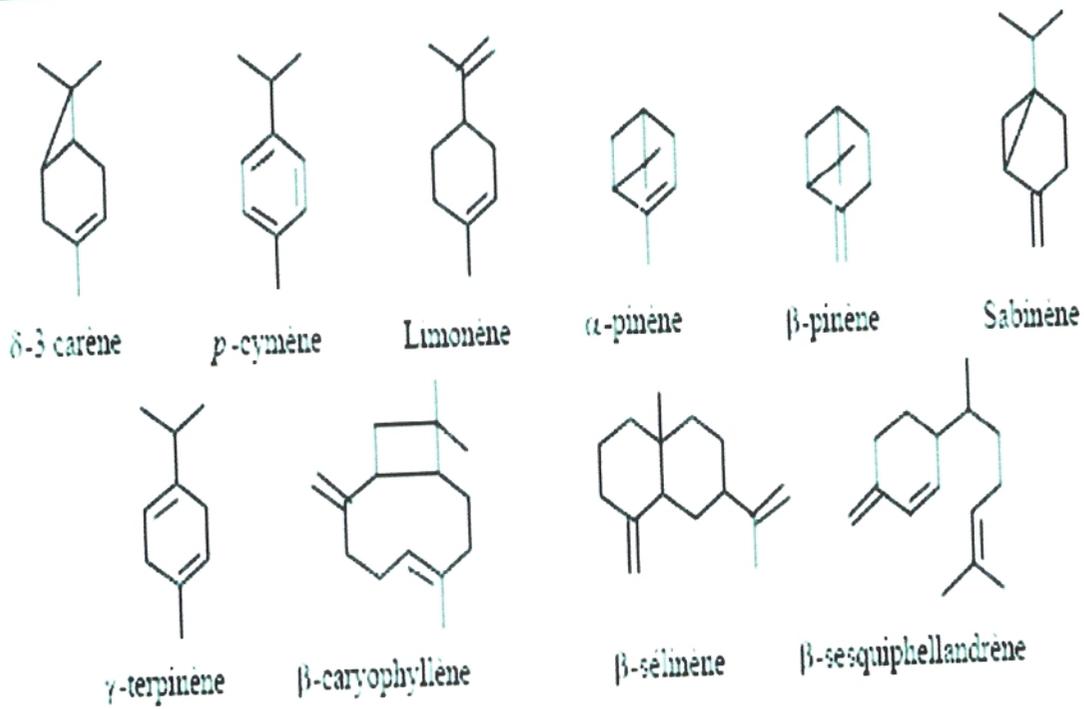
Un arôme naturel est constitué de plusieurs centaines de composés volatils dont la plupart ont été identifiés. Grâce aux puissants moyens analytiques modernes, chaque jour la liste des constituants identifiés s'accroît. Dans l'arôme du café, on compte plus de 650 composés connus qui se répartissent de la façon suivante:

- 148 composés aliphatiques, dont 27 hydrocarbures, 19 alcools et cétoalcools, 17 aldéhydes, 1 acétal, 38 cétones, et dicétones, 1 thiocétone, 13 esters et éthers, 19 acides carboxyliques, 9 composés soufrés et 4 composés aminés,
- 55 composés aromatiques, dont 20 hydrocarbures, 11 phénols, 11 éthers et esters, 11 alcools, aldéhydes et cétones et 2 thioéthers,
- 21 composés alicycliques
- 317 hétérocycles, dont 92 de nature furannique

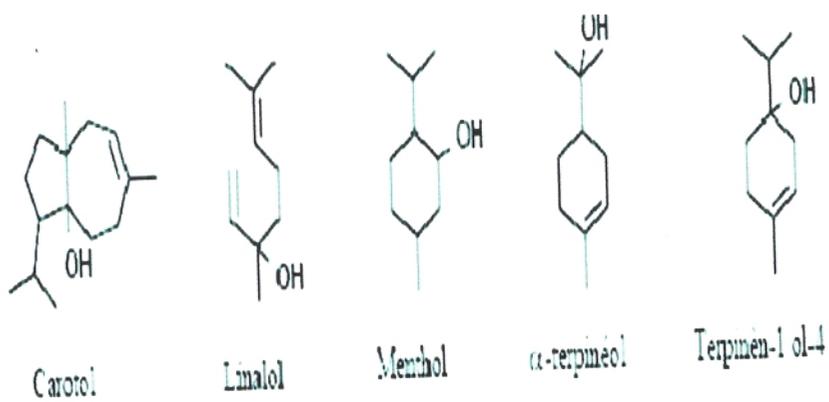
Parmi cette multitude de constituants, certains jouent un rôle privilégié, car ils représentent à eux seuls la note olfactive du produit alimentaire, ce sont les "composés caractéristiques de l'arôme du produit" ou "character impact compounds" en anglais.

Selon la nature de l'aliment, trois situations peuvent être décrites :

1.- Un seul composé donne la note aromatique typique du produit alimentaire, ou apporte une odeur indésirable (off-flavor en anglais) : *l*-menthol de la menthe poivrée, *l*-carvone de la menthe crépue, eugénol du clou de girofle, *trans*-2,*cis*-4-décadiénoate d'éthyle de la poire, cuminaldéhyde du cumin, anéthole de l'anis, du fenouil ou de la badiane, benzaldéhyde de l'amande amère, cinnamaldéhyde de la cannelle, vanilline de la vanille, estragole de l'estragon responsable de la note anisée de cet aromate, géosmine typique de l'odeur désagréable de terre que l'on retrouve dans la betterave, scatole et son odeur fécale, trichloro-2,2,4-anisole à odeur de moisi, etc... [23]



Hydrocarbures terpéniques



Alcohols

Aldéhydes et cétones

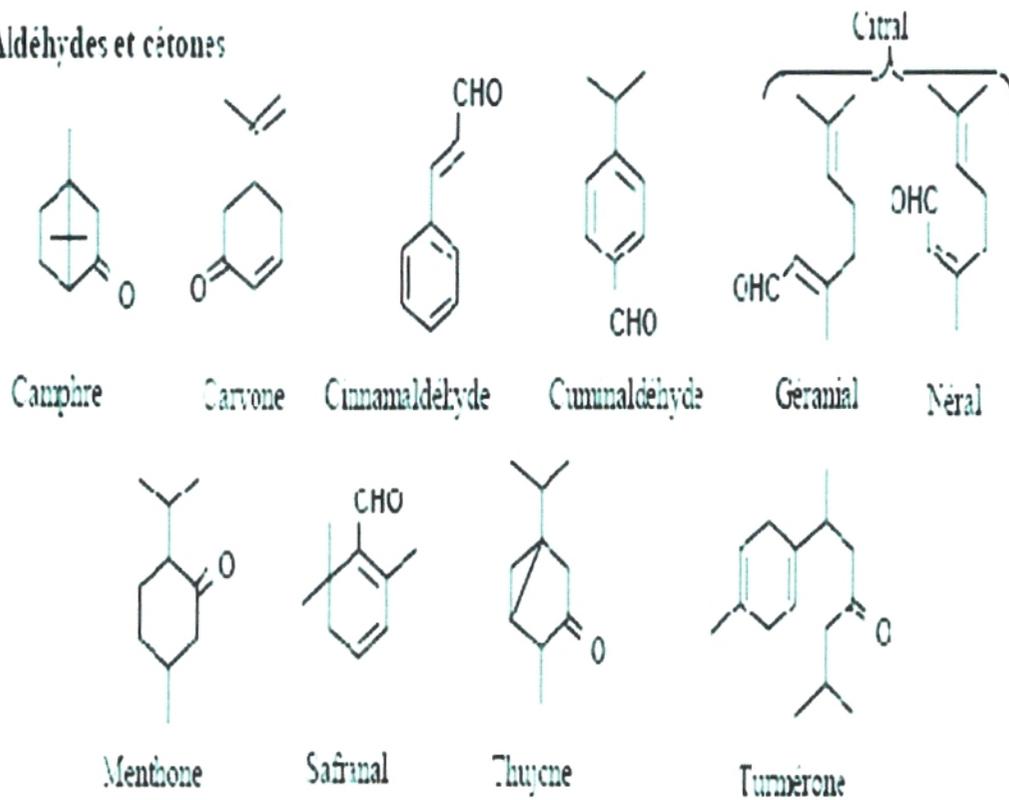


Figure 1.- Quelques composés d'arôme

2.- Plusieurs composés peuvent reproduire ou donner l'illusion de l'aliment :

- soit un petit nombre comme dans le cas de l'arôme de pomme avec le 2-éthylbutyrate de méthyle, l'hexanal et le *trans*-2-hexène
- soit un grand nombre comme dans le cas de la pêche avec les γ -lactones en C6, C8 et C10, la δ -lactone en C10, divers esters, alcools, acides et le benzaldéhyde.

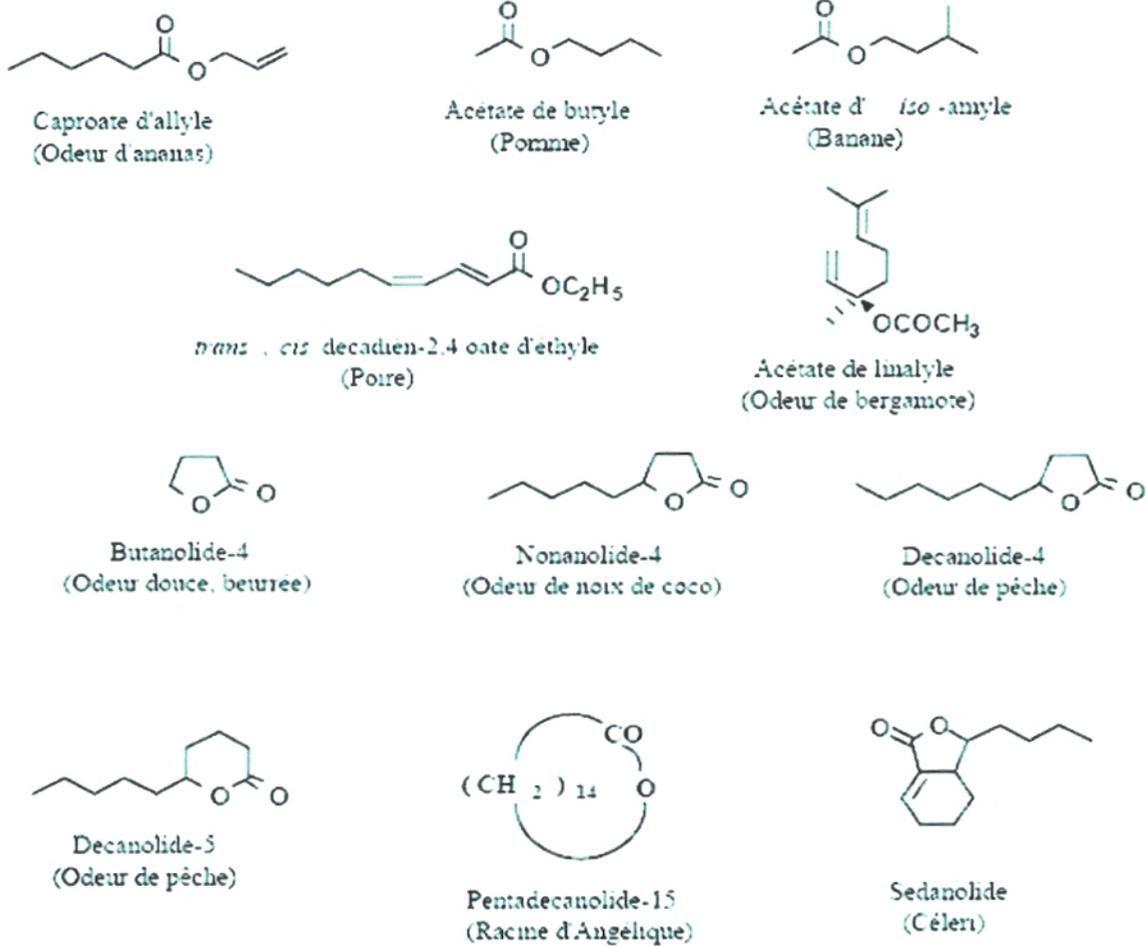


Figure 2 -Quelques esters et lactones

3.- Aucun des composés chimiques volatils identifiés dans un produit ne semble participer à la note caractéristique. En fait, c'est la conjonction de tous les composés qui donne la perception aromatique complète du produit. Tels sont les cas du poivre et des arômes de Maillard; ce qui ne veut pas dire que nous ne trouverons pas dans un avenir proche un composé jouant un rôle clef dans ces saveurs [23]

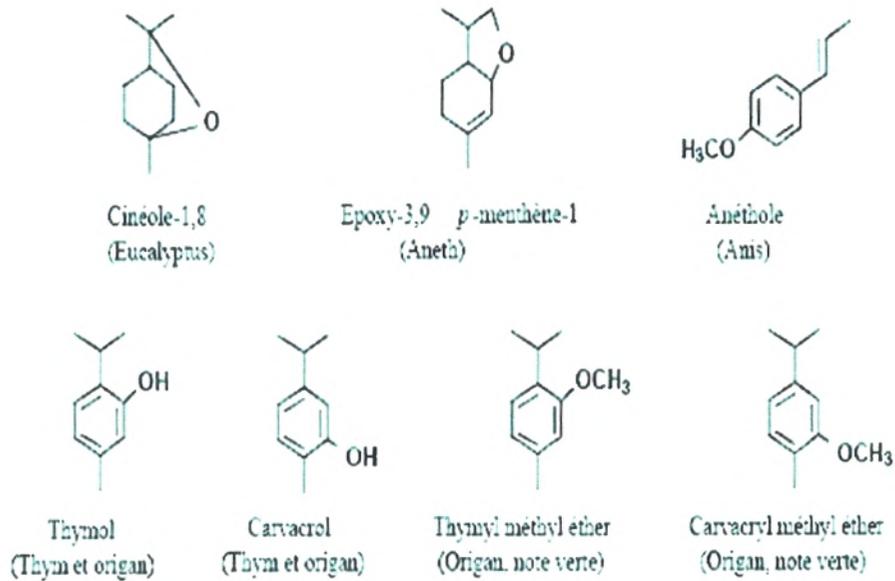


Figure 3 - Quelques éthers et phénols

Citons quelques exemples d'arômes complexes:

L'Arôme de viande. La viande crue n'a pratiquement pas d'odeur, ce sont les diverses formes de cuisson qui provoquent le développement des arômes à partir de précurseurs (peptides, acides aminés, oses et osides et lipides). Signalons les composés soufrés qui jouent un rôle important dans les notes de viande cuite :

- Méthional
- 2-formyl thiophène
- 5-thiométhylfurfural
- 3,5-diméthyl 1, 2,4-trithiolane

L'Arôme de fraise. Cet arôme ne peut être reproduit de façon satisfaisante à partir de ses constituants naturels identifiés.

L'Arôme de céleri. Les phtalides et dihydrophtalides sont caractéristiques des notes céleri (3 à 10% dans l'huile essentielle).

L'Arôme de raifort. Le 4-méthyl-thio-*trans*-3-butényl-isothiocyanate produit à partir des glucosinolates est un composé clef.

L'Arôme d'oignons et d'aux. Citons les alkylsulfonates dans l'oignon frais, les disulfures de propyle et de propenyle dans l'oignon cuit, les diméthylthiophènes dans les oignons frits et le diallylthiosulfinate et le disulfure de diallyle pour l'ail. [23]

L'Arôme de concombre. Deux composés jouent un rôle clef dans l'arôme : *cis*-3-*cis*-6-nonadienal et *trans*-2-*cis*-6-nonadienal.

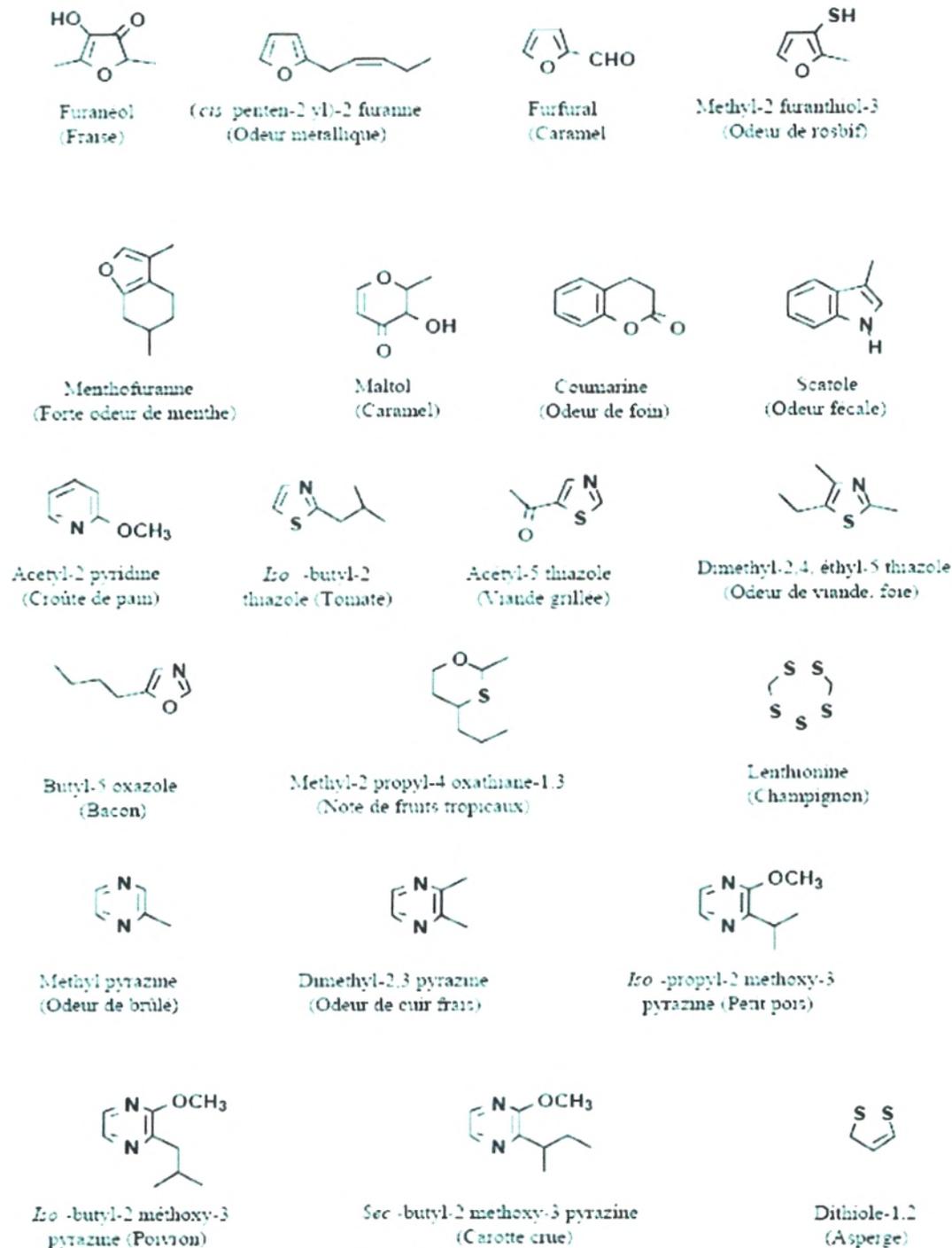


Figure 4- Quelques hétérocycles

L'arôme de fromage. Les notes caractéristiques sont données par des composés suivants : l'oct-1-en-3-ol (champignon), le 2-phényléthanol et le phénylacétaldéhyde (note florale), le 1,6-diméthoxybenzène et l'ester méthylique de l'acide cinnamique (note de noisette), le 2,4-dithiapentane, le 2,4,5-trithiahexane et le 3-méthylthio-2,4-dithiapentane (note alliacée), le sulfure de méthyle, le disulfure de méthyle, le 3-méthylthiopropional et le

méthanethiol (Epoisse, Vacherin, Pont-l'Evêque, Limburger), parfois l'indole et l'acide propionique et le diacétyl (Swiss cheese).

On peut également noter quelques odeurs indésirables de certains fromages : le 2-mercapto-2-méthylpentan-4-one (odeur de pipi de chat), le *trans*-1,3-pentadiène (odeur de kérosène), le 2-méthoxy-3-isopropylpyrazine (odeur de pomme de terre). [23]

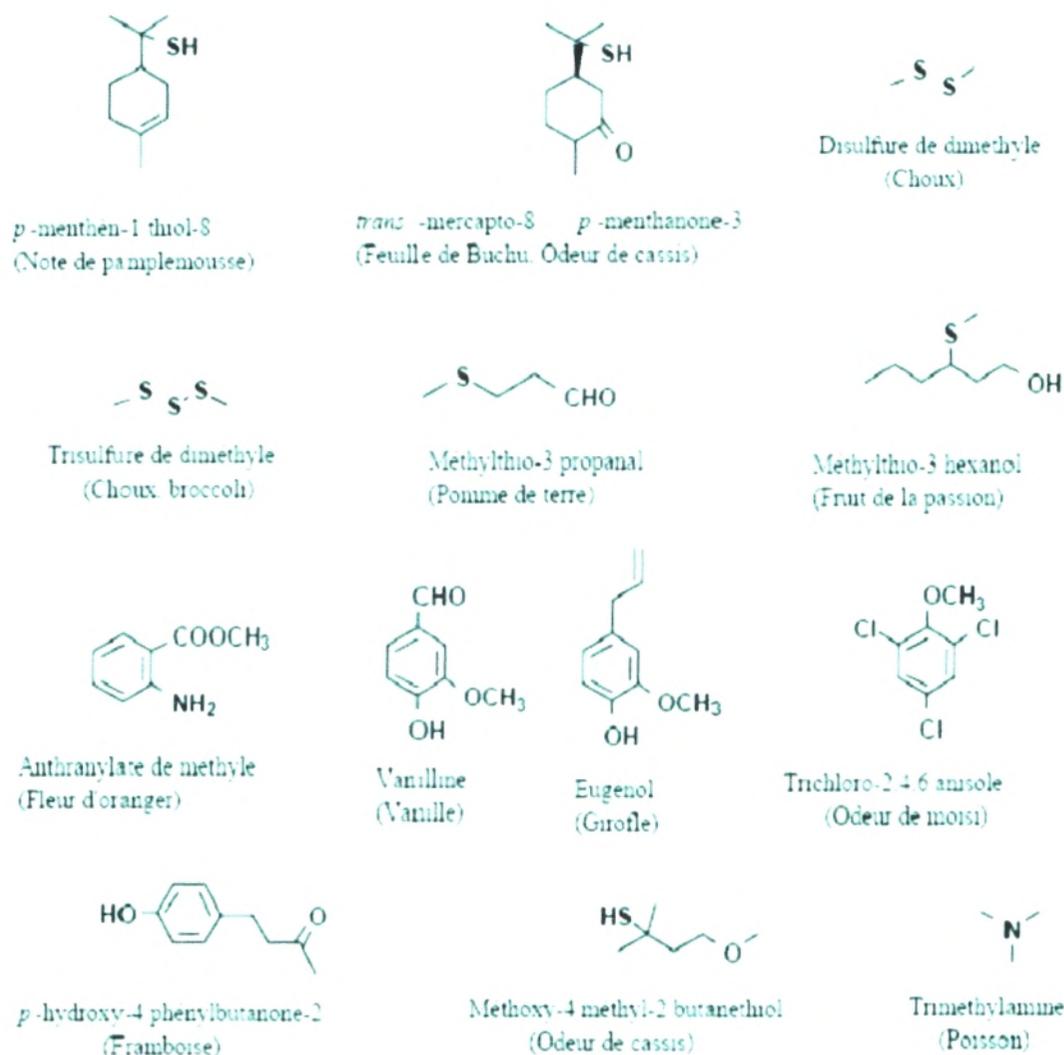


Figure 5-Quelques composés divers

4.- Une sensation, la pseudo-chaleur :

Cette sensation d'un changement de température dans la bouche est un phénomène important bien connu; c'est l'impression de fraîcheur provoquée par le menthol contenu dans la menthe; c'est encore l'effet de feu occasionné par la capsaïcine du piment enragé, ou le côté piquant donné par les glucosinolates de la moutarde.

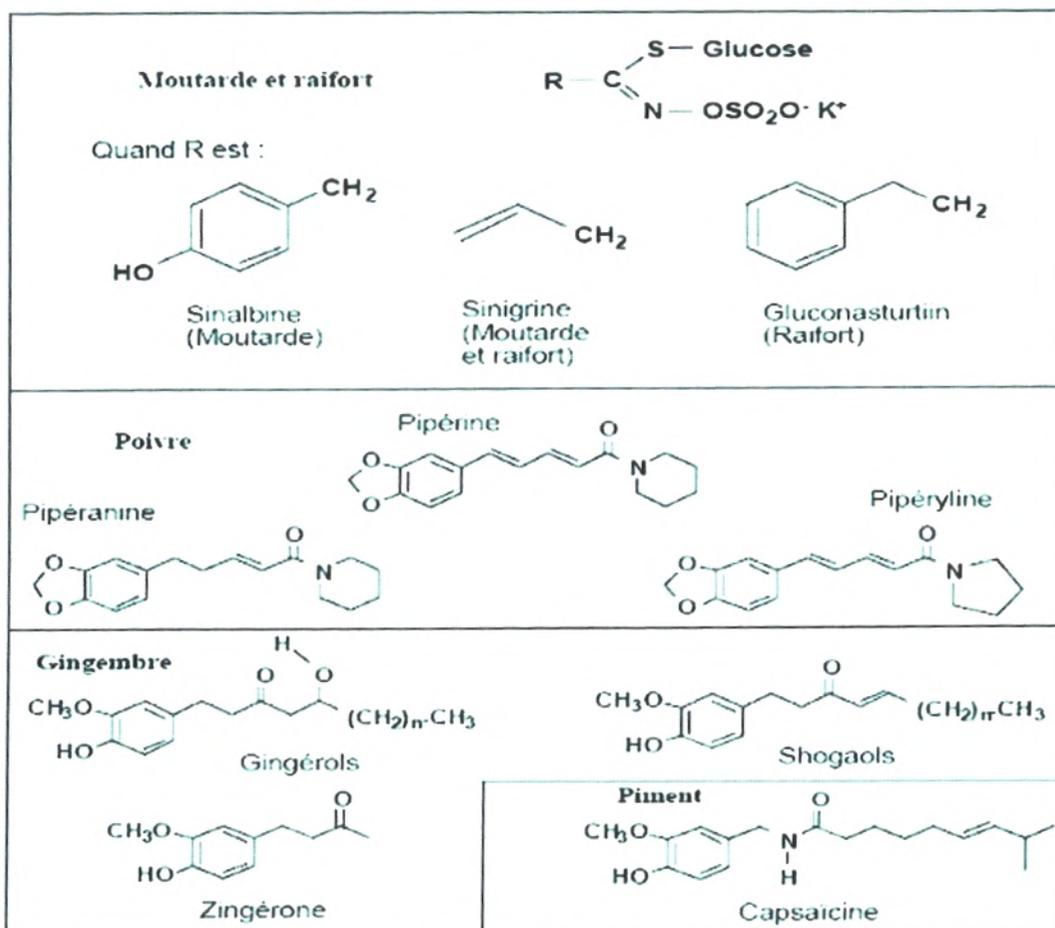


Figure 6 –Quelques composés responsables de pseudo chaleur

5.- Les arômes de réaction :

Dans cette catégorie, on retrouve toutes les préparations aromatiques obtenues par traitement thermique d'un mélange de précurseurs ou de produits du bois. Ce sont donc des arômes résultant de réactions de Maillard ou de réactions de caramélisation ou de réactions de pyrolyse (arôme de fumée). Selon les précurseurs et les conditions opératoires, on pourra fabriquer une infinité d'arômes de composition plus ou moins bien connue. Signalons que la littérature scientifique regorge de brevets sur la production d'arômes de viande à partir de réactions de Maillard. La grande majorité des composés volatils qui constituent les arômes de Maillard sont des hétérocycles, à un ou plusieurs hétéroatomes : furannes, pyrroles, thiazoles, pyrazines, etc... Enfin à propos de ce type de réactions, soulignons qu'elles sont à

l'origine des arômes de café ou de cacao produits lors de la torréfaction des grains de café ou des fèves de cacao.[23]

6.- Les exhausteurs :

Mentionnons quelques exhausteurs de goût : le sel, le glutamate de sodium (il ne modifie pas l'arôme à la dose de 0,1 à 2%, améliore la rondeur et communique une légère saveur carnée et une note de bouillon), le maltol (l'addition de 5 à 75 ppm permet de diminuer de 15% la concentration en sucre dans une confiture), l'éthylmaltol (Artificiel, 4 à 5 fois plus puissant que maltol) et le furanéol ou 4-hydroxy-2,5-diméthyl-3-(2H)-furanone à l'odeur d'ananas brûlé. .[23]

7.- Les substances toxiques :

En fait, à part quelques substances dont la teneur maximale admissible dans les aliments est limitée (Tableau), la tradition veut que l'on puisse employer les arômes sans danger.

COMPOSES	DOSES LIMITEES A (mg/kg d'aliment)	COMPOSES	DOSES LIMITEES A (mg/kg d'aliment)
α - asarone	0,1	Coumarine	2
α et β- thujones	0,5	Safrole	1
Pulégone (boissons)	100	Pulégone (aliments)	25

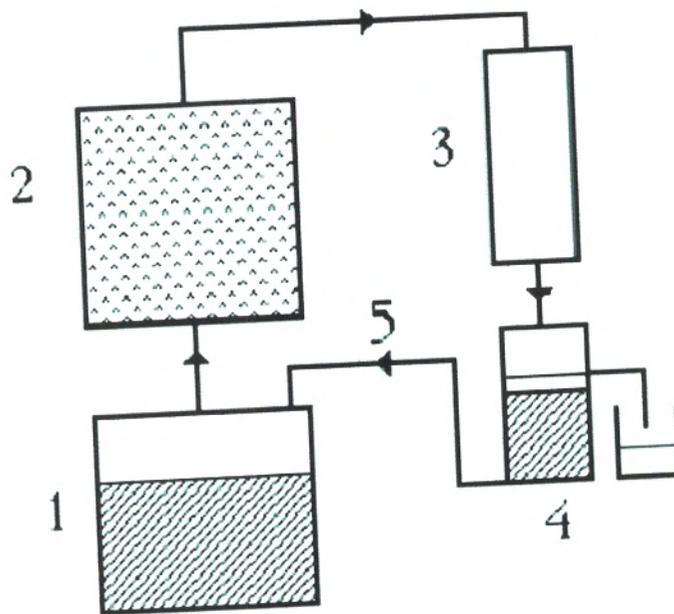
· Composés aromatiques potentiellement toxiques et dont la dose d'utilisation est limitée (exprimée en mg/kg d'aliment).

II-2-2 Extraits-Arômes naturelles –Arômes artificiels :

1- Arômes et substances aromatisantes naturelles :

Cette classe comprend les matières premières (les épices et aromates utilisés en l'état, mais aussi les extraits fabriqués par des moyens physico-chimiques :

- Les huiles essentielles obtenues par des moyens mécaniques ou par entraînement à la vapeur d'eau (100°C) (Figure 7).



Légende : 1: Chaudière; 2: Extracteur; 3: Réfrigérant;
4: Séparateur ou vase florentin; 5: Cohobage

Figure 7.- Schéma de l'entraînement à la vapeur

- Les Oléorésines, Concrètes et Résinoïdes, extraites au moyen de solvants organiques (Ether de pétrole, éther diéthylique, dioxyde de carbone etc...). En principe, les industriels doivent employer des solvants alimentaires, mais on tolère certains solvants peu dangereux, tel le dichlorométhane, à condition qu'il soit ultérieurement éliminé en totalité de l'extrait. (Figure 8).

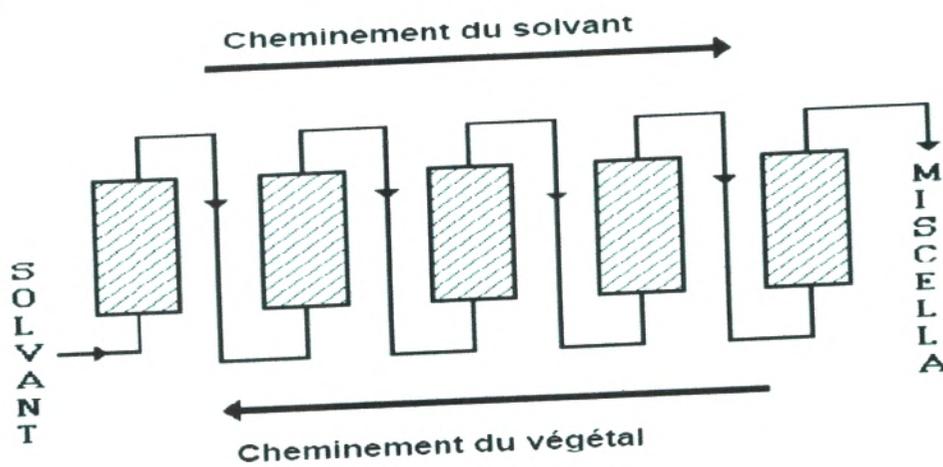


Figure 8.- Schéma de l'extraction par solvant

- Les produits de fractionnement obtenus à partir des huiles essentielles, et oléorésines soit par des méthodes d'extraction suivies de distillation sous pression réduite soit par des rectifications : huiles essentielles diterpénées ou disesquiterpénées, huiles essentielles rectifiées et absolues. . [23]
- Les concentrés ou extraits de fruits généralement pâteux préparés à partir d'une purée de fruit en éliminant la majeure partie de la phase aqueuse.
- Les compositions réalisées à partir de divers extraits naturels.
- Les préparations élaborées que sont les arômes en poudre obtenus soit par adsorption sur un support alimentaire (cellulose, maltodextrine, amidon, gommés et saccharose) soit par séchage, atomisation, cristallisation, les arômes dispersés par émulsion et les arômes microencapsulés.

L'intérêt de ces produits élaborés à partir d'huiles essentielles et d'oléorésines est lié à l'élimination d'un certain nombre d'inconvénients des épices traditionnelles :

- Variation de la puissance de l'arôme, selon la variété, l'origine, les lots,
- Grande contamination bactériologique,
- Contamination par des matières étrangères,
- Présence d'enzymes (hydrolases et lysoxygénases),
- Dégradation de l'arôme au cours du stockage ou au cours du séchage.

Ces produits plus faciles à disperser de façon homogène peuvent être standardisés, c'est-à-dire avoir une puissance aromatique constante d'un lot à l'autre. [23]

2- Les substances aromatisantes de synthèse :

On distingue deux types de substances, celles qui sont identiques à des composés d'arôme trouvés dans la nature et celles qui sont dites artificielles. Dans l'ancienne législation française, les substances "nature-identiques" bénéficiaient de la bienveillance générale à condition toutefois que soit mentionnée clairement leur utilisation sur l'étiquetage. Elles sont produites par voie de synthèse à partir de produits chimiques issus de produits naturels. Les moyens modernes puissants de purification et de contrôle analytique permettent d'obtenir des composés de très grande pureté, dont il est aisé de déterminer la toxicité. Ces substances sont généralement utilisées en renfort soit pour pallier à une perte d'arôme due au traitement technologique presque toujours de nature thermique, soit pour masquer l'apparition d'un défaut d'arômes. Elles peuvent aussi servir à élaborer des compositions complexes.

Les substances aromatisantes artificielles regroupent tous les produits fabriqués par voie de synthèse et utilisés pour leur propriété aromatique, mais qui n'ont jusqu'à ce jour pas été

décelées dans un produit naturel. C'est cette catégorie d'arôme qui inquiète le plus le consommateur. Ignorant, méfiant vis-à-vis de tout ce qui touche la chimie, qu'il associe à l'alchimie, à la sorcellerie et aux pratiques diaboliques, le consommateur moyen a une réaction de rejet de ces produits artificiels. Il ne fait pas confiance aux chimistes en blouse blanche travaillant dans des laboratoires aux paillasses garnies d'appareils inquiétants contenant des liquides suspects susceptibles de provoquer toutes sortes d'intoxications. Par contre, la nature possède une bonne image. Les groupements de consommateurs sont donc accrochés à la notion de "naturel". [23]

3- La législation - Son intérêt :

Les objectifs prioritaires d'une législation sur les arômes devraient dans l'ordre viser à informer clairement et honnêtement, contrôler les prix et enfin, protéger contre les risques de toxicité. Parmi les risques alimentaires, les additifs qui font pourtant si peur, sont bien moins dangereux que les microorganismes pathogènes, les toxines naturelles ou les contaminants (pesticides, herbicides etc...). Dans la classe des additifs, les arômes et matières aromatisantes naturelles ou artificielles, sont des produits utilisés en très faible quantité, à des doses homéopathiques et qui par conséquent ne présentent aucun danger. Certes, il est indispensable de s'assurer de l'absence de toxicité d'un nouveau produit, mais n'est-il pas exagéré de freiner le développement des produits de synthèse en imposant des procédures nécessitant des recherches fort onéreuses et souvent peu justifiées

Cas des fruits : Myrtille, cerise, framboise, fraise etc.

Fabriquer des arômes à partir de fruits est sur le plan économique un non-sens quand on connaît la très faible teneur en matières odorantes de ces produits. Actuellement, les arômes naturels renforcés, identiques aux naturels ou même les formulations contenant des arômes artificiels représentent la quasi-totalité de ces arômes, dont le côté naturel est souvent seulement apporté par le concentré de fruit peu aromatique qui les accompagne.

Cas des produits animaux : produits de la mer, fromages.

Ici, que le consommateur se rassure, tout est naturel. Et pour cause : le prix des matières premières, qui sont souvent des récupérations de déchets, est extrêmement favorable à l'élaboration d'arôme naturel.

- Arôme issus de réactions de Maillard et de Caramélisation

. Le fait de chauffer un glucide réducteur (ose ou oside) en présence ou non d'un catalyseur, acide aminé ou ammoniacal, entraîne la formation d'un nombre fantastique de composés d'arômes. Le choix des réactifs et du mode opératoire conduit à la formation de l'arôme désiré. [23]

II-3 Les colorants alimentaire :

La coloration est un facteur important, parfois même décisif, dans le choix d'un aliment.

La couleur est en effet un indice direct de qualité : on identifie la maturité d'un fruit, la qualité d'une charcuterie, à sa couleur. Bien sûr, il y a conditionnement du consommateur, dans la mesure où il y a association entre une couleur définie et un aliment donné. De manière très réelle, on note une corrélation étroite entre l'adéquation de la couleur et la perception, par le consommateur, des sensations gustatives et olfactives. Les aliments ayant le goût de fraise doivent être roses, ou rouges ; le chocolat est associé au marron ; la menthe au vert, etc. Quelque soit le souci du législateur ou des associations de consommateurs de limiter l'utilisation des colorants alimentaires, on s'aperçoit que le public est toujours, plus ou moins consciemment du reste, demandeur de produits colorés. [24]

II-3-1 Historique des colorants et classification :

1- Historique :

Le mélange de produits alimentaires ou l'incorporation de certaines épices ont été les moyens de colorer des mets depuis des temps reculés. Avant 1850, les colorants alimentaires étaient d'origine naturelle (safran, cochenille, caramel, curcuma, rouge de betterave). Les premiers colorants artificiels datent donc de la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, et sont, au départ, préparés à partir des produits de distillation de la houille.

Devant la multiplication des substances proposées, l'idée de la liste positive fait son chemin et est adoptée en France en 1912. De nombreux amendements viennent modifier cette liste, à cause de problèmes toxicologiques, qui entraînent notamment l'interdiction du jaune de beurre et du ponceau 3 M. En 1962, la CEE propose une liste de colorants qui est adoptée en France en 1963. Elle comporte 38 colorants d'origine variée mais dont la pureté est définie. En 1977, et sur recommandation de la CEE, neuf colorants sont retirés de la liste des additifs autorisés, pour cause de dossier toxicologique incomplet (chrysoïne S, jaune solide orange GGN, orseille, écarlate GN, ponceau 6 R, bleu anthraquinonique, noir 7984, terre d'ombre brûlée).

Depuis, la législation européenne a encore évolué. La dernière phase de proposition du Parlement Européen sur les colorants fut émaillée par le dépôt de plus de cent amendements en première lecture par les socialistes et les écologistes, réclamant des restrictions plus sévères sur l'emploi de ces substances et l'interdiction totale d'un certain

nombre d'entre eux. Sous la pression de l'industrie agro-alimentaire, la moitié des amendements fut supprimée. Mentionnons la position très inconfortable de la Grande-Bretagne qui, traditionnellement, est une grande utilisatrice de colorants dans l'industrie alimentaire. Finalement, la directive sur les colorants a été adoptée le 30 Juin 1993. [24]

2-Classification des colorants :

Le classement des colorants a toujours été une opération complexe. On peut le faire en les classant d'après leur couleur, qui est leur propriété essentielle. Il est également possible d'opérer à un classement par famille chimique, ce qui permet un rapprochement des substances selon quelques familles significatives. La distinction la plus aisée est sans doute de scinder leur étude entre colorants naturels et colorants synthétiques. Jusqu'en 1850, tous les colorants étaient d'origine naturelle, et ce avant l'essor de la chimie organique qui a travaillé en premier lieu sur les produits dérivés des goudrons de houille. Une troisième famille peut être créée avec les colorants minéraux à usage particulier qui sont inclassables dans l'une ou l'autre des précédentes rubriques.

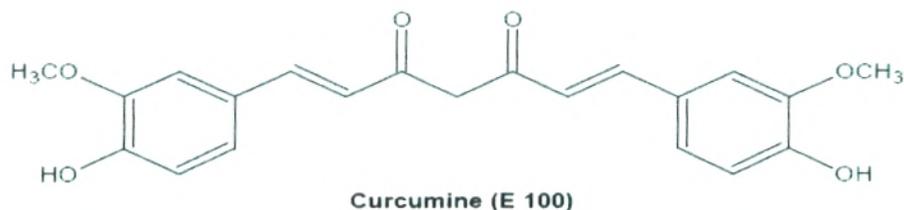
A noter que la législation n'a jamais établi de distinction entre colorants naturels et synthétiques. Quelle que soit leur nature, ils sont tous obligatoirement mentionnés sur les emballages sous la mention « colorant ». La seule latitude de distinction laissée au fabricant est de mentionner, par le nom complet de la substance, son origine naturelle. Celle-ci ne peut être revendiquée que si le colorant est uniquement d'origine extractive, à l'exclusion de produits dérivés chimiquement de substances naturelles. A noter qu'il existe aussi (et ils sont, bien sûr, difficiles à classer) des colorants synthétiques identiques au naturel (riboflavine, beta -carotène, etc.). [24]

2-1- Les colorants naturels :

Ils sont tous, à l'exception du carmin de cochenille, d'origine végétale. Ils se partagent entre composés purs et produits d'extraction. Les composés purs comme la riboflavine ou le β -carotène sont bien définis chimiquement et peuvent indifféremment être d'origine naturelle ou être des produits de synthèse, sans que cela n'affecte leur pureté. Les produits d'extraction sont, eux, issus de matières premières alimentaires et peuvent contenir de nombreuses impuretés. C'est pourquoi, paradoxalement, les colorants naturels sont souvent issus de la synthèse chimique. [24]

***Curcumine (E 100)**

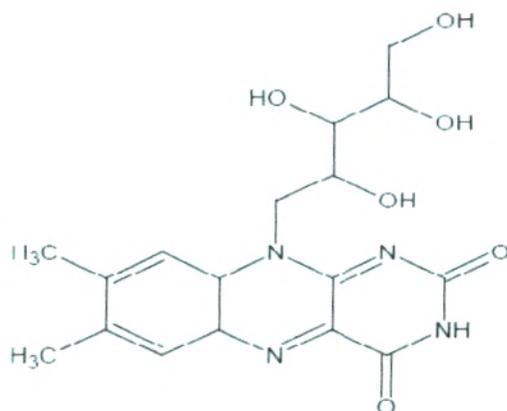
La curcumine est un des constituants du curry et est extraite de *Curcuma longa*, ou safran, cultivée en Extrême-Orient et à Madagascar.



Le produit, de couleur jaune orangé brunâtre, est soluble dans l'éthanol et l'acide acétique glacial (couleur jaune clair), dans les bases (couleur rouge brun).

***Riboflavine (E 101 i) et phosphate 5' de riboflavine (E 101 ii)**

La riboflavine (ou lactoflavine, ou vitamine B2) est obtenue à partir de sources naturelles (levures, germes de blé, oeufs, foies d'animaux), ou, plus souvent, par synthèse.



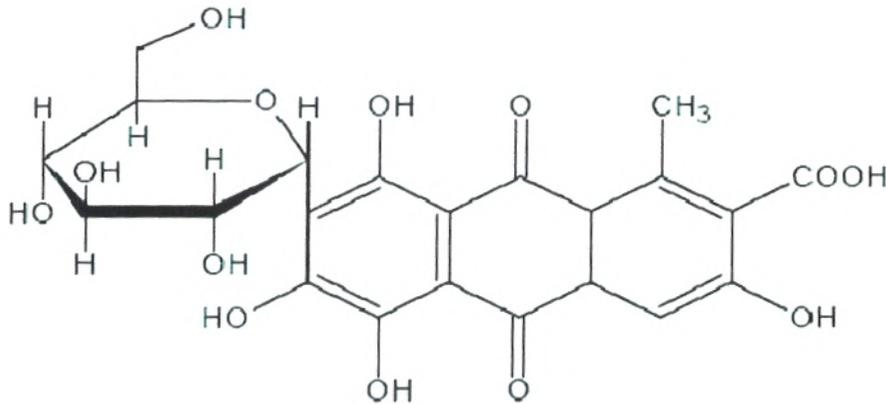
Riboflavine (E 101 i)

Le produit, jaune orangé, est soluble dans les alcools. Les solutions aqueuses sont jaunes. Le produit est dégradé par la lumière, à cause de son noyau isoalloxazine, et par la température. Son rôle physiologique, en tant que vitamine, n'est pas négligeable. Néanmoins, il semble s'agir là d'une vitamine particulièrement bien tolérée. Elle est également utilisée sous forme de phosphate.

***Cochenille (E 120)**

La cochenille (acide carminique) est obtenue à partir des corps desséchés des femelles de l'insecte *Coccus cacti*, renfermant surtout des oeufs et de jeunes larves. Il faut 15000

insectes pour obtenir 100 g d'un produit renfermant 10 à 15 % d'acide carminique, qui est la matière colorante d'un rouge très vif.



Cochenille (E 120) ou acide carminique

L'acide carminique est soluble dans l'eau, la colorant en rouge en milieu neutre, en jaune/violet en milieu acide.

***Chlorophylles (E 140 (i))**

Les chlorophylles sont les pigments verts des plantes. La chlorophylle commerciale est soluble dans l'eau, l'éthanol et l'huile, avec une coloration vert foncé.

Il existe deux variétés de chlorophylle :

- la chlorophylle a: $\text{CH}_3\text{OCO} - (\text{MgC}_32\text{H}_{30}\text{ON}_4) - \text{COOC}_2\text{H}_3$,
- la chlorophylle b: $\text{CH}_3\text{OCO} - (\text{MgC}_32\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4) - \text{COOC}_2\text{H}_3$

***Chlorophyllines (E 140 (ii))**

Les sels basiques des chlorophyllines sont obtenus par saponification des chlorophylles.

***Complexes cuivriques des chlorophylles (E 141 (i))**

Les chlorophylles cuivriques sont obtenues par réaction d'un sel de cuivre avec les chlorophylles naturelles. Le cuivre substitue le magnésium dans ces combinaisons.

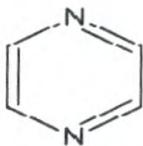
***Complexes cuivriques des chlorophyllines (E 141 (ii))**

Ces produits sont obtenus par addition de cuivre aux produits de saponification des chlorophylles naturelles. D'une manière générale, les dérivés cuivriques des chlorophylles sont très peu utilisés en France. A noter que ces dérivés cuivriques ne sont pas *stricto sensu* des produits naturels.

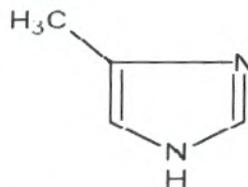
***Caramel (E 150 a →d)**

Le caramel est un colorant culinaire brun connu depuis fort longtemps, puisque son usage comme colorant remonte à 1840. Les caramels colorants se présentent sous forme de fluides ou de solides de couleur brune plus ou moins foncée. Ils sont obtenus par chauffage de sucres alimentaires : glucose, sirop de glucose, saccharose, sucres invertis, fructose (température critique : 170°C). Il est possible de régulariser le brunissage des sucres par addition de petites quantités d'ammoniaque, de carbonate alcalin, ou d'acide minéral. Ils sont solubles dans l'eau et les solutions hydroalcooliques. Leur goût légèrement amer est particulièrement agréable, et leur odeur caractéristique l'est tout autant. La place des caramels dans la liste des additifs est justifiée surtout pour les préparations ammoniacales, dans lesquelles on trouve des traces de méthyl-4 imidazole, réputé avoir produits des convulsions chez diverses espèces animales à la dose de 360 mg/kg poids corporel.

La structure chimique des caramels est mal connue, car correspondant à un mélange complexe de produits de cyclisation et de polymérisation. L'arôme provient sans doute de la formation de pyrazines, parfois déviée, comme déjà mentionnée, vers la formation de Me-4-imidazole. D'une façon générale, les caramels colorants sont reconnus comme inoffensifs, mais la directive 95/45/CE prévoit une teneur maximale de 250 g/kg pour le Me-4-imidazole.



Pyrazine (noyau)



Méthyl-4 Imidazole

Les directives 94/36/CE et 94/45/CE classent les caramels en quatre catégories :

- Caramel colorant E 150a, ou caramel ordinaire
- Caramel colorant E 150b ou caramel de sulfite caustique, obtenu en présence de composés sulfitiques (SO₂, K₂SO₃, KHSO₃)
- Caramel colorant E 150c ou caramel ammoniacal, obtenu par chauffage en présence de sels d'ammonium (sauf sulfites et dérivés)
- Caramel colorant E 150d ou caramel au sulfite d'ammonium, préparé en présence de (NH₄)₂SO₃ ou NH₄HSO₃.

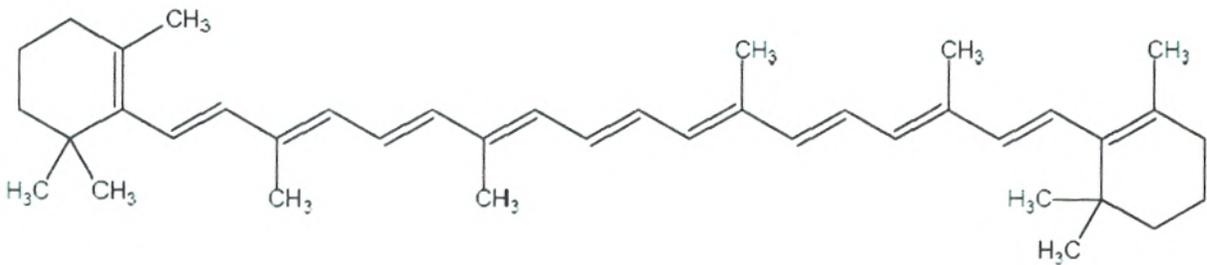
***Carbo medicinalis vegetalis (E 153)**

Le carbo medicinalis vegetalis est préparé à partir du charbon de bois de grande pureté. C'est une poudre noire assimilable au charbon actif.

***Caroténoïdes (E 160a à E 160f)**

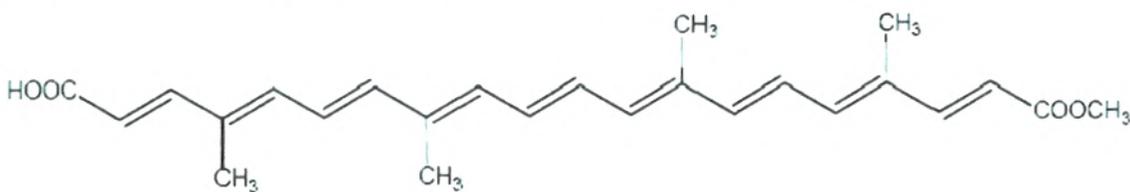
Les caroténoïdes sont des pigments naturels, très largement répandus dans la nature, et possédant des teintes brillantes : jaune, orange, rouge de nombreux fruits comestibles (citrons, pêches, abricots, oranges, fraises, cerises, tomates...), de légumes (carottes), de champignons (girolles), d'animaux (œufs, homards, langoustes, poissons divers...).

Le *beta-carotène* est sans doute le plus connu de tous les caroténoïdes. Il est insoluble dans l'eau, l'éthanol, légèrement soluble dans les graisses végétales. Il a une activité vitaminique A.

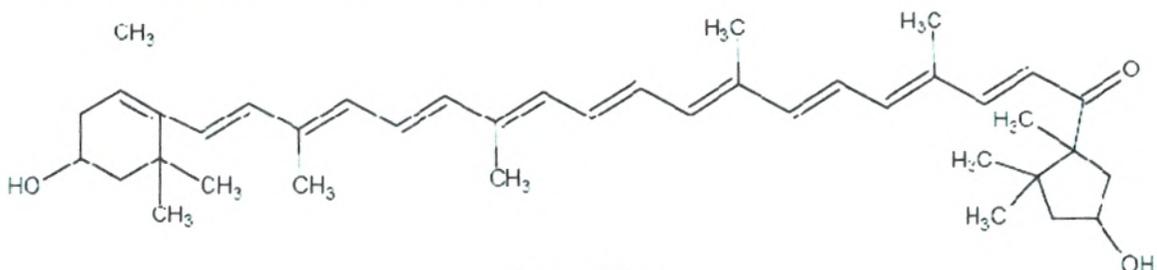
**β- carotène**

Le β- carotène est sensible à l'air, la chaleur et l'humidité. Ses isomères (alpha, Gama carotène) présentent des caractéristiques colorantes et physico-chimiques à peu près semblables.

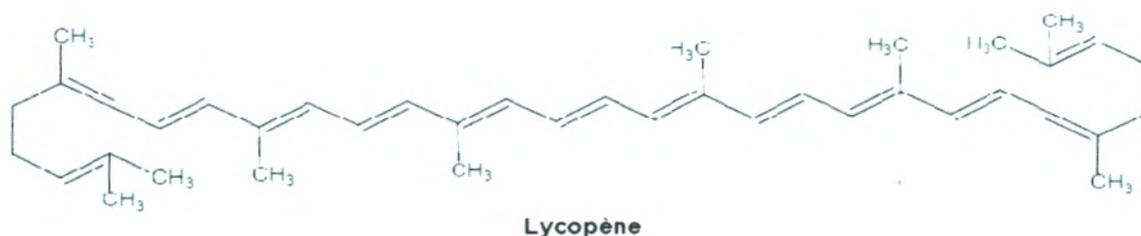
La *bixine*, aussi appelée *rocou* est un des constituants colorés de l'enveloppe des graines de rocou. Le rocouyer (*Bixa orellana*) est cultivé sous les tropiques. La bixine est soluble dans les huiles et les graisses. Elle est thermostable jusqu'à 100°C.

**Bixine**

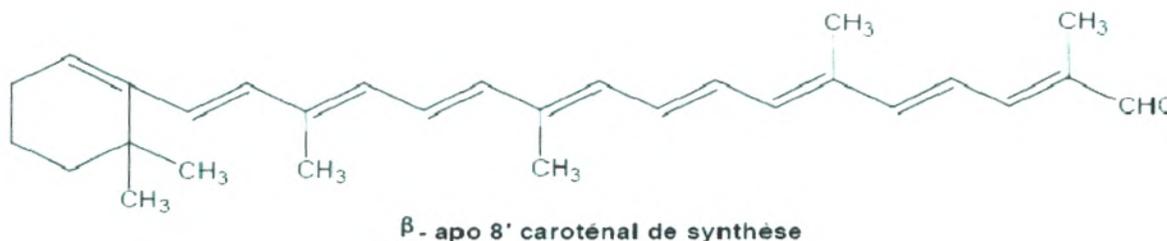
La *capsantéine* (capsorubine, capsanthine) est un pigment rouge, extrait du paprika *Capsicum annum*, piment doux comestible.

**Capsantéine**

Le *lycopène* est le colorant rouge des fruits mûrs, spécialement de la tomate. Il est soluble dans le chloroforme et le benzène, pratiquement insoluble dans les alcools.



Citons pour finir quelques caroténoïdes de synthèse, de structure proche des composés naturels, tels le *beta-apo 8' caroténal*, et *l'ester éthylique dérivé de l'acide beta-apocaroténique-8'*.



La classification CEE de ces produits est la suivante :

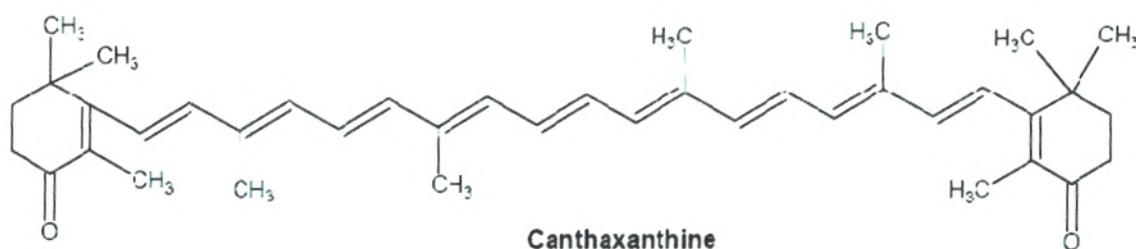
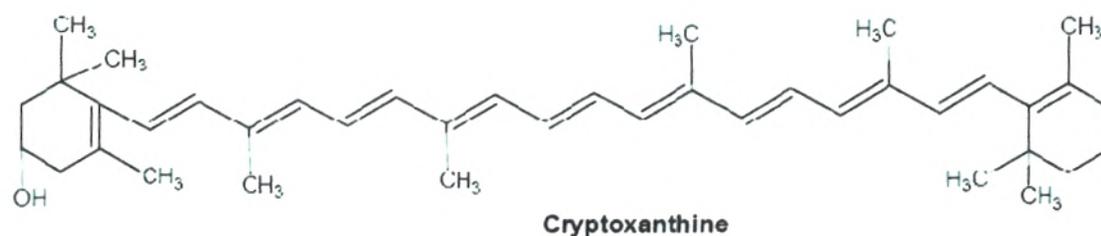
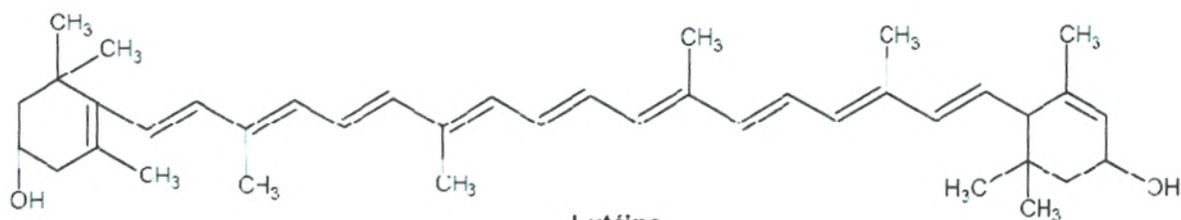
E 160a	Caroténoïdes (i) Caroténoïdes mélangés (ii) β - carotène
E 160b	Rouge bixine, norbixine
E 160c	Extrait de paprika, capsanthine, capsorubine
E 160d	Lycopène
E 160e	β -apocaroténal-8'
E 160f	Ester éthylique de l'acide β -apocaroténique-8'

*Xanthophylles (E 161)

La famille des *xanthophylles* est proche de celle des caroténoïdes. La différence réside en la présence de fonctions hydroxyliques ou cétoniques sur le noyau, avec pour effet une solubilité plus grande dans l'éthanol que pour les caroténoïdes. Leur utilisation a été assez importante par le passé. Toutefois, des études toxicologiques assez peu favorables ont été à l'origine d'une recommandation communautaire d'Avril 1988 visant à limiter l'emploi dans les Etats Membres de la canthaxanthine et de l'interdire dans les fruits et légumes transformés, soupes en sachet, produits boulangers et boissons. Ces composés sont, le plus souvent, extraits de végétaux très divers, où ils constituent une part importante de la matière colorante. La classification des xanthophylles est la suivante :

E 161a	Flavoxanthine
E 161b	Lutéine (souvent mentionnée comme « extrait de tagète »)
E 161c	Cryptoxanthine
E 161d	Rubixanthine
E 161e	Violoxanthine
E 161f	Rhodoxanthine
E 161g	Canthaxanthine

Citons, et illustrons, quelques représentants, parmi les plus significatifs :



*Rouge de betterave (E 162)

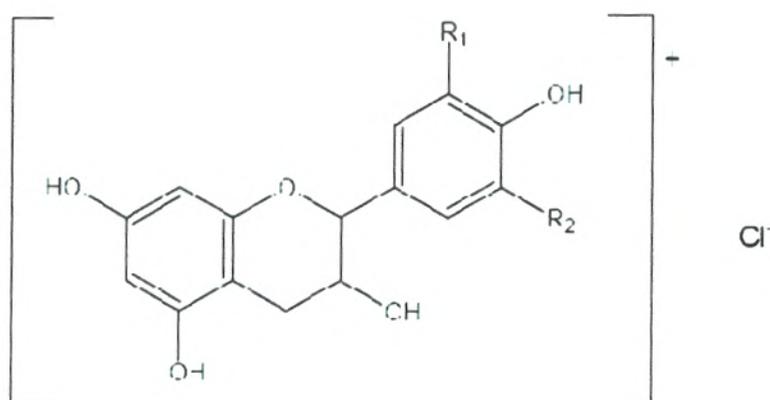
Le rouge de betterave et la bétanine sont des colorants d'usage très ancien extraits de la betterave alimentaire (*Beta vulgaris*). La structure chimique de la totalité des constituants extraits n'est pas élucidée. On sait toutefois que ceux-ci peuvent être séparés en deux groupes :

- des bétalaïnes rouges (bétanine, bétadine, prébétadine)
- des bétaxanthines jaunes (vulgaxanthine I et II).

Il s'agit donc de colorants rouges (ou jaunes), dont le principal avantage est sans doute la grande tolérance vis-à-vis du pH.

***Anthocyanes (E 163)**

Les anthocyanes constituent un important groupe de pigments hydrosolubles de coloration rouge, bleue ou violette, présents dans de nombreuses fleurs ou feuilles jeunes. A l'état naturel, les anthocyanes sont des glucosides de sels de phényl-2 benzopyrilium. La partie aglycone renferme les anthocyanidines suivantes : pélagonidine, cyanidine, péonidine, delphinidine, pétunidine, malvidine. Ces anthocyanidines dérivent toutes du noyau de base suivant :



Selon la nature de R₁ et R₂, on est en présence des composés suivants :

Anthocyanidines	R ₁	R ₂
Pélagonidine	H	H
Cyanidine	OH	H
Péonidine	OCH ₃	H
Delphinidine	OH	OH
Pétunidine	OCH ₃	OH
Malvidine	OCH ₃	OCH ₃

Les anthocyanes utilisées dans l'alimentation ne peuvent être obtenues qu'à partir de fruits ou de légumes comestibles, tels les fraises, mûres, framboises, cerises, prunes, cassis, groseilles, choux rouges, aubergines, myrtilles, raisins, sureaux... Les anthocyanes sont très sensibles au pH du milieu : rouges en milieu acide, elles virent au violet, puis au bleu foncé en milieu alcalin. Leur sensibilité est grande également aux oxydants et à l'élévation de la température. Ils nécessitent assez souvent une stabilisation.[24]

***Nouveaux colorants naturels, non autorisés dans l'Union européenne**

Le succès auprès du consommateur du terme « naturel » fait que l'industrie s'est mis en quête de substances colorantes pouvant mériter cette mention. Cette approche, paradoxalement, peut être contestable dans la mesure où presque nécessairement, elle fait

appel à des substances ou des végétaux dont la toxicité a freiné l'usage ancestral. Citons, parmi les pistes explorées :

- *Le bois de santal*, surtout utilisé comme parfum, mais qui possède une structure de flavonoïde. Il est de couleur rouge orangé, stable en milieu acide jusqu'à pH 5. Sa stabilité thermique semble très bonne. Il pourrait être utilisé dans les jus de fruits, les sorbets, les liqueurs, les sauce tomate et les confitures.
- *La roselle* (*hibiscus sabdariffa L.*) est un arbuste dont les fleurs sont particulièrement riches en anthocyanes, dérivés de la cyanidine et de la delphinidine. La coloration rouge ainsi extraite est utilisable dans les préparations à base de fruits.
- *Les spirullines* sont des micro-algues qui renferment un pigment bleu, mais aussi des caroténoïdes et des chlorophylles.
- *Le monascus* est un pigment d'origine fongique, produit par un champignon microscopique (*Monascus sp.*) se développant sur du riz cuit à la vapeur. Les pigments formés sont de couleur jaune ou orangée, et se montrent stables tout autant à la chaleur qu'aux variations de pH. Ce pigment est utilisé au Japon pour la coloration du surimi. Il est toutefois interdit en Europe, car *Monascus purpureus* produit aussi des substances antibiotiques.[24]

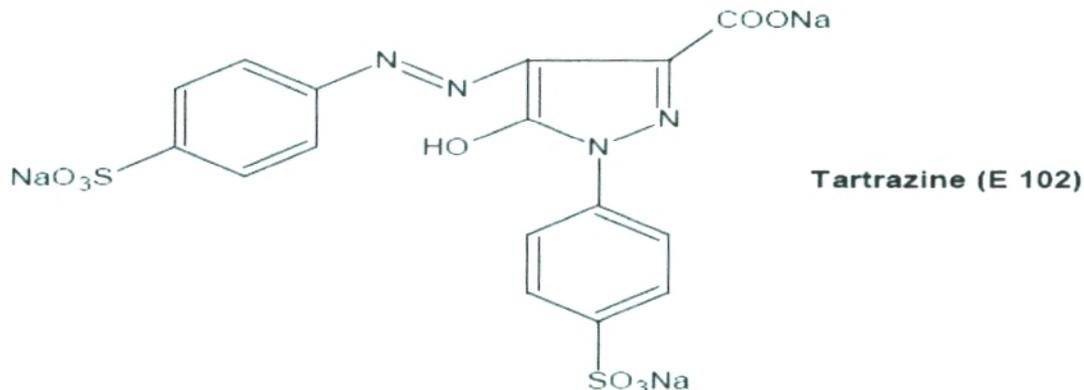
2-2 Les colorants de synthèse :

Ces colorants se sont développés à partir de la seconde moitié du 19^e siècle. Leur stratégie de fabrication repose sur deux principes simples :

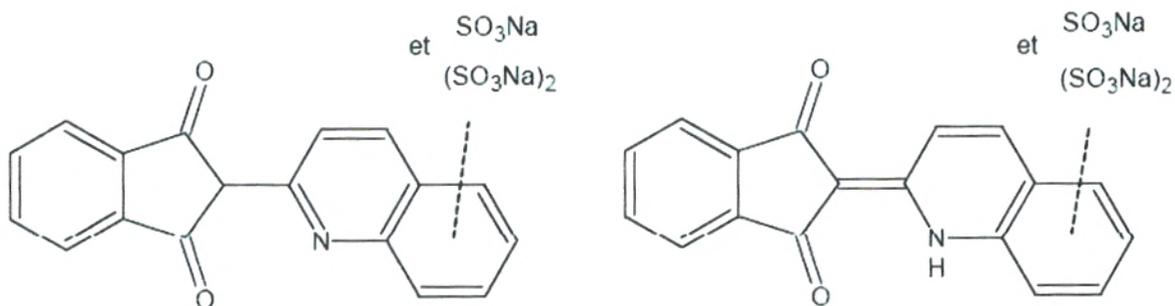
- La **conjugaison** des doubles liaisons qui doit être aussi large que possible, c'est à dire concerner autant de liaisons doubles (ou de cycles aromatiques) que faire se peut. C'est la seule méthode existant pour permettre aux transitions énergétiques les plus probables de se situer dans un domaine optique appartenant au visible, et non à l'ultraviolet.
- La **solubilité** dans l'eau est très souvent un paramètre important. *A priori* difficile à atteindre, dans la mesure où la recherche de fortes conjugaisons irait plutôt dans le sens de la production d'une molécule lipophile, mais résolu par adjonction de groupements ionisés sur la molécule.
- L'**innocuité** relative, qui doit prendre en compte la toxicité élevée de certains produits de métabolisation (tout particulièrement les dérivés de l'aniline C₆H₅NH₂). Paradoxalement, ce sont le plus souvent de très anciens colorants. Ils appartiennent à des séries chimiques variées, dans lesquelles prédominent les azoïques incluant le groupement – N = N –, ou les dérivés du triphényl méthane. Leur structure et leur degré de pureté sont, bien sûr, parfaitement définis. [24]

***Tartrazine (E 102)**

La tartrazine (E 102) est un colorant jaune à noyau pyrazole soluble dans l'eau. Elle est suspectée de présenter des risques d'allergie, tout particulièrement en association avec d'autres substances (dont l'aspirine et les substances à noyau pyrazole). Ceci ne l'empêche pas d'être un colorant synthétique parmi les plus utilisés, surtout à cause de son excellente stabilité.

***Jaune de quinoléine (E 104)**

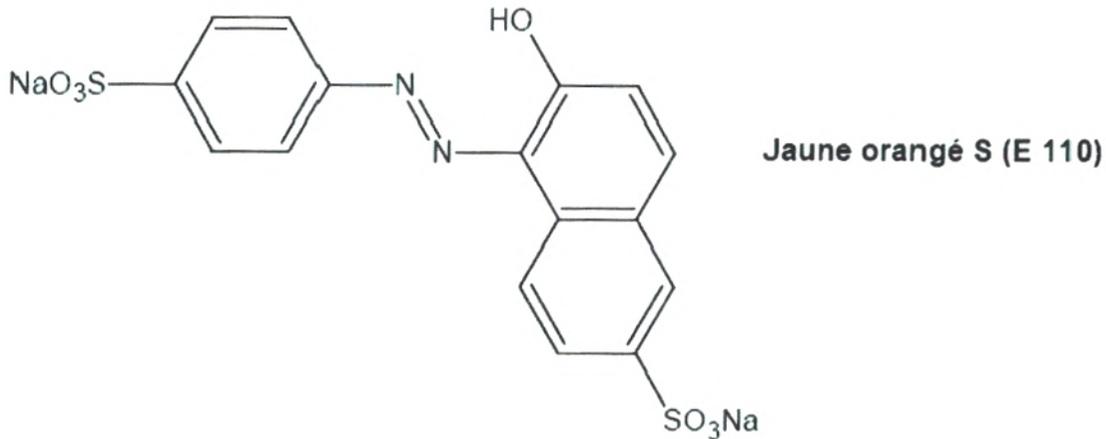
Le jaune de quinoléine est un très ancien colorant, puisque découvert en 1882. C'est en fait un mélange d'isomères. Son champ d'application est identique à celui de la tartrazine :



Jaune de quinoléine (E 104)

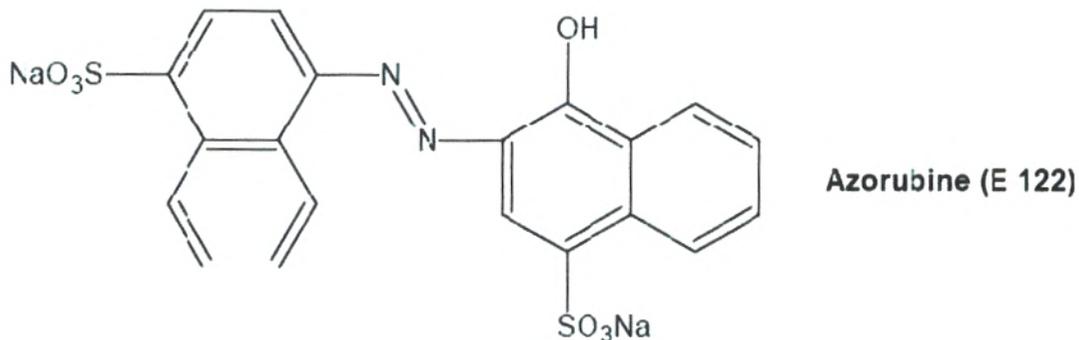
***Jaune orangé S (E 110)**

Le jaune orangé S (E 110) est un colorant azoïque jaune, très soluble dans l'eau. Il est stable jusqu'à 130°C. Ses applications sont proches de celles de la tartrazine.



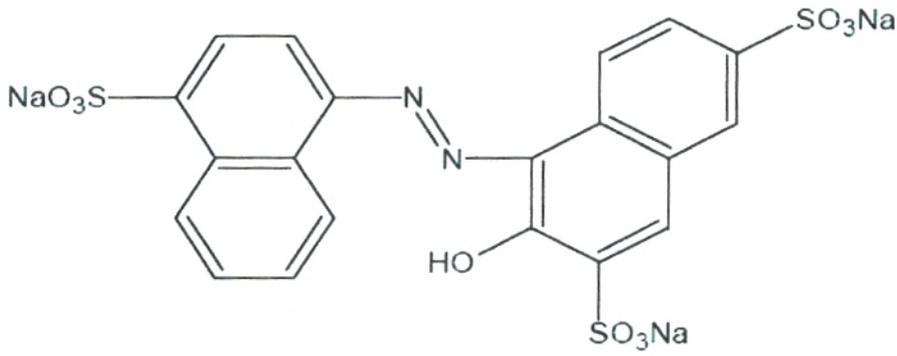
*Azorubine (E 122)

L'azorubine (E 122) a été découverte au siècle dernier. C'est un colorant rouge largement utilisé en teinturerie/imprimerie. C'est lui aussi un diazoïque.



*Amarante (E 123)

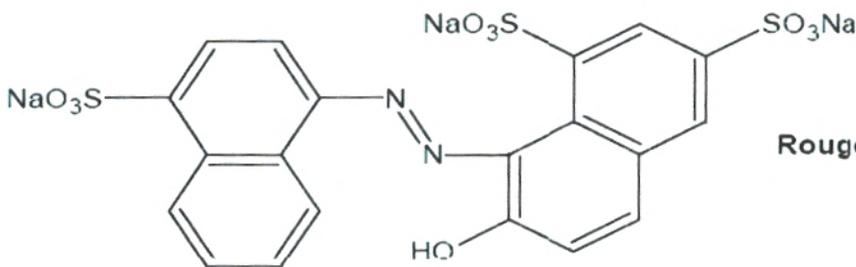
- L'amarante (E 123) est un colorant "célèbre", moins à cause de ses qualités - c'est un banal colorant rouge foncé, soluble dans l'eau - qu'à cause de la situation très conflictuelle entourant ses autorisations. Les Russes avaient en effet montré, dans les années 70, un effet cancérigène et une autotoxicité chez la souris. Ce colorant était utilisé dans la fabrication de la grenadine, et les tentatives faites alors pour le remplacer échouèrent toutes. Des chercheurs américains démontrèrent heureusement un peu plus tard que l'amarante elle-même n'était pas responsable de ces effets toxiques, mais plutôt les impuretés liées à son mode de fabrication. Après amélioration de sa pureté, l'amarante fut donc réintroduite. Son usage est, en fait, toujours assez réduit, la dose maximale autorisée étant de 30 mg/l ou 30 mg/kg selon les applications (voir tableau final). Sa structure en fait un proche parent de l'azorubine et de la rouge cochenille A. (Schéma page suivante)



Amarante (E123)

***Rouge cochenille A (E 124)**

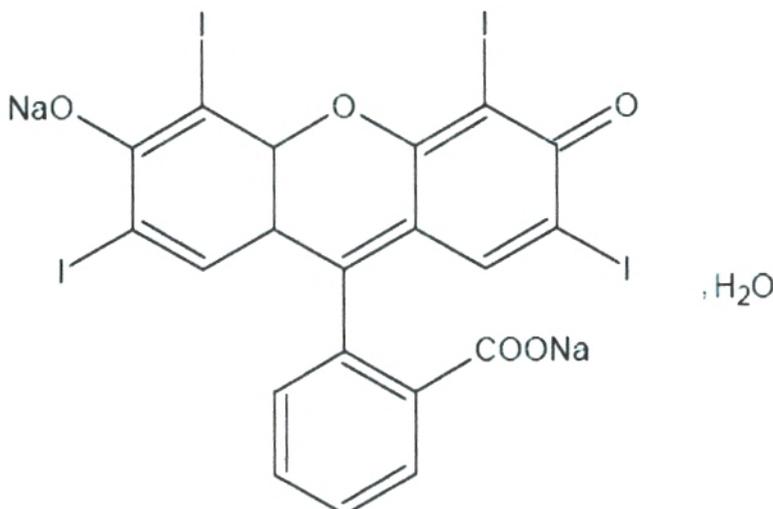
La rouge cochenille A (E 124) n'a, malgré son nom, absolument aucun rapport avec l'acide carminique naturel (E 120). C'est un azoïque, proche parent du jaune orangé S, de l'azorubine et de l'amarante. Ses utilisations sont proches de celles de la tartrazine.



Rouge cochenille A (E 124)

***Erythrosine (E 127)**

L'érythrosine (E 127) est un colorant rouge, jaunissant en présence d'acide. Son originalité est d'être un colorant polyphénolique iodé, dérivé iodé en fait, de la fluorescéine. Une décision de 1988 en a limité l'emploi dans les fruits et légumes transformés, les soupes en sachets, les produits boulangers et les boissons. En effet, la présence d'iode dans la molécule peut entraîner des intolérances.



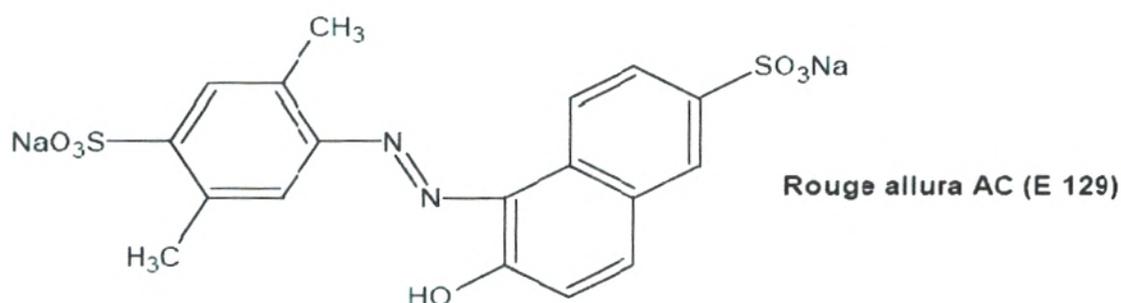
Erythrosine (E 127)

***Rouge 2G (E 128)**

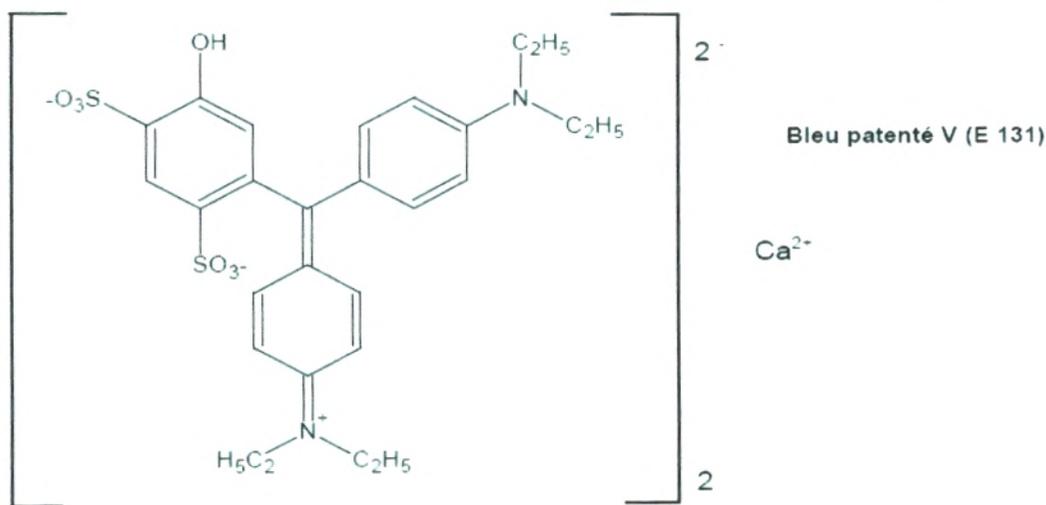
Ce colorant, rajouté à la liste de 1994, est le sel disodique de l'acide acétamido-8-hydroxy-1-phénylazo-2-naphtalènesulfonique-3,6. Il est utilisé dans les *breakfast sausages* contenant des céréales, ainsi que dans les viandes de *burger* incorporant aussi des céréales ou des végétaux, à la dose maximale de 20 mg/kg.

***Rouge allura AC (E 129)**

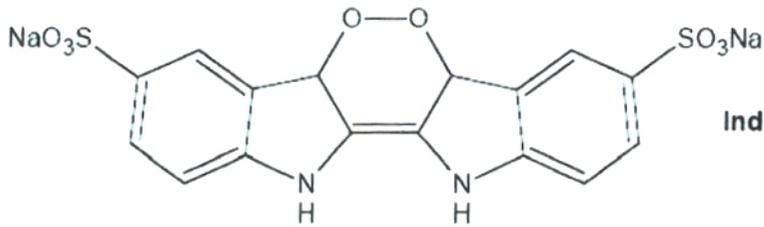
C'est une poudre rouge hydrosoluble, admis en 1994 dans la liste des colorants autorisés comme alternative à l'érythrosine. Il est utilisé aux USA dans les produits pâtisseries, les confitures et les compotes.

***Bleu patenté V (E 131)**

Le Bleu patenté V (E 131) est le sel calcique d'un dérivé du triphényl méthane. Il trouve une utilisation, sous forme de sel sodique, pour le repérage clinique de la circulation lymphatique.

***Indigotine, ou carmin d'indigo (E 132)**

L'indigotine (E 132) est un colorant bleu aussi appelé carmin d'indigo. C'est un colorant très sensible aux oxydations, également utilisé en médecine, pour la détection des oxydants (chlorates, nitrates) dans le lait, pour colorer les fils de nylon chirurgicaux...



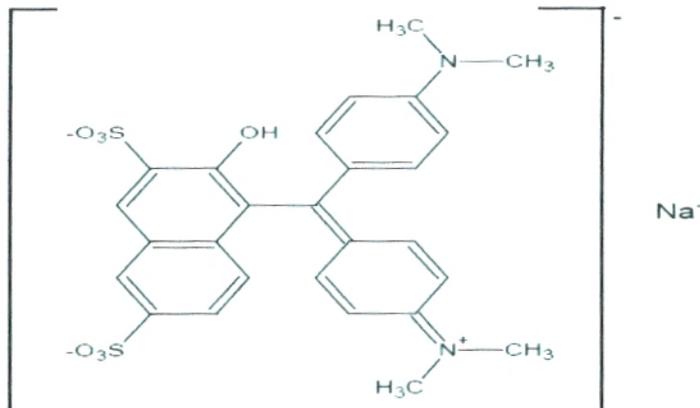
Indigotine ou carmin d'indigo (E 132)

***Bleu brillant FCF (E 133)**

Le bleu FCF est un dérivé du triarylméthane, non autorisé en France mais autorisé en Australie, au Canada, en Grande-Bretagne et aux USA dans les produits pâtisseries, les confitures, les sirops et les conserves.

***Vert S (E 142)**

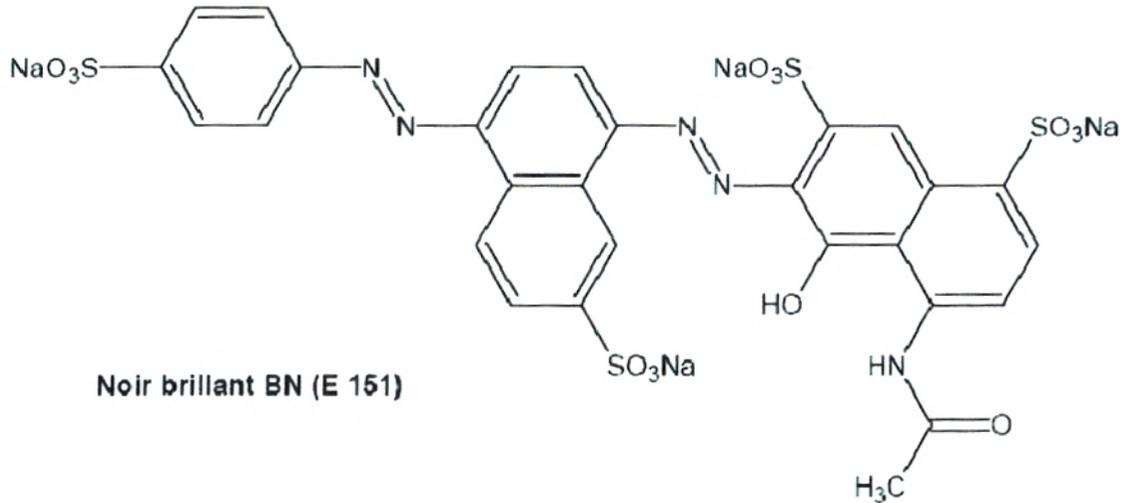
Le vert acide brillant ou vert S (E 142) présente la particularité d'être le seul colorant vert autorisé (On obtient le plus souvent la coloration verte par mélange de jaune et de bleu). C'est un dérivé fuchsinique, soluble dans l'eau.



Vert S (E 142)

Na⁺***Noir brillant BN, noir PN (E 151)**

Le noir brillant B.N. (E 151) est un colorant diazoïque tétrasulfoné, de coloration sombre, soluble dans l'eau.



*Brun FK (E 154)

Le brun FK est constitué d'un mélange de six sels de l'acide benzène sulfonique. Il n'est pas autorisé en France, mais dans le reste de l'Union Européenne pour la coloration des poissons fumés « kippers », à la dose de 20 mg/kg.

*Brun HT (E 155)

Ce colorant brun est le sel disodique de l'acide (dihydro-2,4-hydroxyméthyl-5-phénylènebisazo-1,3) di (naphtalènesulfonique-1)-4,4'. Il n'est pas utilisé en France.

2-3 Les colorants minéraux :

Ces colorants très spécifiques sont utilisés à la coloration des surfaces ou à certains aliments particuliers. On trouve :

Code CEE	Substances
E 170	Carbonate de calcium: CaCO_3
E 171	Dioxyde de titane TiO_2
E 172	Oxyde, hydroxyde de fer Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$
E 173	Aluminium
E 174	Argent
E 175	Or
E 180	Pigment: rubis

Leur toxicité est à peu près nulle, dans la mesure où ils ne sont pas métabolisés par le corps humain. [24]

II-3-2 Les différentes analyses de la coloration :

Pour le consommateur, la couleur est un élément subjectif de la qualité. Pour le chimiste, la couleur sera une fonction de la nature et de la composition du pigment employé ; elle pourra varier en fonction de la réactivité de la substance, de la pureté, etc. Le physicien mesurera, à l'aide de spectrophotomètres l'absorption des solutions limpides et translucides ; la réflectance sur des surfaces mates, opaques. Le psychophysiologiste analysera les facteurs influençant la vision des couleurs et tentera d'associer aux appréciations subjectives les mesures objectives classifiables. Quant au toxicologue, il se préoccupera de l'éventuelle toxicité du produit, étudiera le métabolisme du composé, sa répartition tissulaire, son élimination, etc. ; cependant qu'il en déterminera la toxicité aiguë, la toxicité chronique et appréciera les seuils d'utilisation.[24]

II-3-3 Qualités requises pour les colorants :

Il est tout d'abord évident que l'intérêt technologique ou nutritionnel du colorant est nul.

Les colorants sont donc les additifs alimentaires les moins indispensables. Théoriquement, le colorant est là pour normaliser la couleur de l'aliment, et ne doit notamment pas servir à masquer une altération, ou laisser croire à la présence d'un constituant de qualité.

Technologiquement, on cherchera à avoir un colorant sûr, reproductible, fidèle, efficace.

Sur le plan de la santé, on cherchera à avoir une substance dont l'innocuité soit aussi grande que possible, compte-tenu du caractère objectivement superflu de l'additif. [24]

II-3-4 Stabilité des colorants alimentaires :

Les colorants alimentaires les plus sensibles sont les pigments naturels dont la stabilité sera conditionnée par la composition de l'aliment, le procédé de fabrication utilisé, l'emballage et la date limite de consommation ou la DLUO. Les principaux facteurs intervenant sont :

Facteurs	Effets	Solutions éventuelles
Lumière	Décoloration	Conservation à l'abri de la lumière
pH	Dépôts à pH bas Changements de couleur	Microencapsulation
Chaleur	Changement de couleur	Modification du procédé
Oxydations	Dégradations. décolorations	Microencapsulation Antioxydants (Acide ascorbique, BHA, BHT...)
Métaux	Dégradation Dépôts de calcium	Agents chélatants (séquestrants)
SO ₂	Décoloration	Limiter l'emploi de SO ₂ , le remplacer par d'autres antioxydants

[24]

***Effets de la lumière**

De par la forte conjugaison existant entre doubles liaisons, les effets de la lumière visible (et des UV) se manifeste par des décolorations importantes, correspondant à des altérations de la molécule (caroténoïdes, chlorophylles, bétanine, curcumine...). L'effet est souvent constaté sur les boissons et les jus de fruits ; il est étroitement lié à la conception de l'emballage.

***Effets du pH**

Nombre de colorants peuvent être utilisés comme indicateurs colorés pour l'évaluation du pH. Les caroténoïdes et la curcumine ne sont pas influencés. Le rouge de betterave et les anthocyanes changent de teinte : de rouges en milieu acide, ils virent au bleu quand le pH dépasse 3. Un autre effet est l'apparition de dépôts à bas pH, dus à la précipitation des colorants salins sous forme acide moins soluble dans l'eau.

***Effets de la chaleur**

Les colorants les plus instables sont le rouge de betterave, les chlorophylles qui brunissent, les anthocyanes qui condensent en composés bruns de haut poids moléculaire. Les caroténoïdes, le rouge de cochenille et la curcumine se montrent stables jusqu'à 100°C.

***Effets des oxydations enzymatiques**

Les enzymes, et surtout les polyphénoloxydases dégradent aisément un certain nombre de pigments sensibles : anthocyanes, caroténoïdes, chlorophylles, bétanines. Ces oxydations sont assez souvent catalysées par des ions métalliques divalents (fer, cuivre...). L'action des enzymes peut être limitée par un traitement thermique ou un emballage à l'abri de l'oxygène. Le recours à des antioxydants chimique est également possible.

***Effets des ions métalliques**

Les ions issus des métaux de transition peuvent avoir un effet sur l'oxydation des antioxydants, tel l'acide ascorbique, qui peut ainsi générer du peroxyde d'hydrogène générateur de radicaux libres. Certains colorants peuvent également former avec des ions métalliques des combinaisons insolubles, se traduisant par des dépôts le plus souvent de couleur très différente de l'origine. Le meilleur remède à ces inconvénients est l'usage de séquestrants (ou chélatants), rendant le métal indisponible.

***Effets de SO₂**

Les sulfites sont des agents antioxydants qui, paradoxalement, peuvent provoquer des effets similaires à ceux de l'oxydation avec certains pigments (dont, au premier chef, les anthocyanes). Dans les autres cas, ils exercent plutôt une action protectrice.

II-3-5 Aspects toxicologiques :

D'une manière générale, le dossier toxicologique peut être considéré comme suffisant pour les colorants actuellement utilisés. Les DJA semblent solidement, et raisonnablement, établies. De fait, les études sur l'homme sont éparées et consistent la plupart du temps en l'observation de cas accidentels, liés à des personnes particulièrement exposées, ou à des populations consommatrices du produit, alors pris comme une substance pharmaceutique. [24]

***Pharmacocinétique, métabolisme**

Les colorants vont se retrouver dans le tube digestif où ils vont subir l'action des sucs digestifs et de la flore intestinale. Dans le cas des colorants azoïques, très nombreux, la flore bactérienne joue un rôle important par la présence d'une activité azoréductasique qui rompt la liaison - N = N -. Cela a pour effet de libérer des amines cycliques qui sont, à leur tour, adsorbées ou métabolisées. La dégradation est rapide mais variable selon le composé : 41 % de la tartrazine sont dégradés en 4 heures, contre 90 % du méthyl-orange (Interdit en France) dans le même temps.

Les composés hautement polaires sont, par essence, faiblement absorbés dans le tube digestif. Ceci induit une différence sensible entre les molécules de colorant, très polaires, et leurs métabolites, qui sont eux aisément absorbés. La bile peut représenter une voie appréciable d'excrétion (5 % de la dose ingérée), cependant que le gros de l'excrétion a lieu par l'urine. Le foie peut faire subir au colorant un certain nombre de dégradations (Réductions, N désalkylations, hydroxylations, conjugaisons...). Dans le cas des azoïques, la réduction conduit à deux amines, l'une primaire, l'autre substituée. La désalkylation conduit à des composés déméthylés. La conjugaison avec l'acide glycuronique favorise l'hydrosolubilité, et donc l'excrétion.

***Cancérogénèse et mutagénèse**

Les composés azoïques utilisés dans l'alimentation sont des composés sulfonés hydrosolubles, ce qui laisse à supposer qu'ils ne sont pas cancérigènes, parce qu'éliminés facilement. Cette opinion est soutenue par le fait que la carcinogénèse azoïque est le fait de

dérivés liposolubles (Interdits dans l'alimentation), et que l'on n'a pas mis en évidence d'action cancérigène par des colorants azoïques hydrosolubles. On n'a pas observé non plus d'effets mutagènes, à l'exception toutefois de l'érythrosine.

***Problèmes de sensibilisation**

Il est sûr que des composés alimentaires peuvent être immuno-suppresseurs, c'est-à-dire abaisser les barrières anti-immunitaires. La tartrazine a été largement étudiée : asthme, urticaire, prurit, œdème localisé, etc. comptent parmi les manifestations les plus courantes de cette sensibilisation. On remarque également des sensibilisations croisées aspirine/tartrazine. Il est à noter que les seuls azoïques ne sont pas responsables : certains colorants naturels (carotène, rouge bétanine, chlorophylles) sembleraient provoquer également des allergies.

Colorants autorisés, caractéristiques et utilisations

Couleur	Orig.	Code	Désignation	Utilisations et commentaires
Jaune	Ns	F 100	Curcumine	Curry moutarde potages produits de charcuterie et enveloppes, produits laitiers, boissons
Jaune	Ns Sn	E 101 (i) E 101 (ii)	Riboflavine Phosphate-D de riboflavine	Produits laitiers, crèmes, pâtisseries, confiserie, condiments, produits de charcuterie et enveloppes
Jaune	S	E 102	Tartrazine	Pâtisserie, confiserie, glaces et crèmes glacées, boissons, sirops, fruits confits, liqueurs, enveloppes des produits de charcuterie, croûtes de fromage, desserts
Jaune	S	E 104	Jaune de quinoleine	Identiques à la tartrazine
Jaune	S	E 110	Jaune orangé S	Identiques à la tartrazine
Rouge	N	E 120	Cochénille, acide carminique	Boissons, liqueurs, sirops, produits de charcuterie et enveloppes, glaces et crèmes glacées, produits laitiers
Rouge	S	E 122	Azorubine	Sirops, boissons, liqueurs, fruits en conserve, glaces et crèmes glacées, confiserie
Rouge	S	E 123	Amarante	Vins, apéritifs, spiritueux (y compris produits à moins de 15 % vol. d'alcool), à la dose maximale de 30 mg/l Caviar et succédanés de caviar, à la dose maximum de 30 mg/kg
Rouge	S	E 124	Rouge cochenille A	Identiques à la tartrazine
Rouge	S	E 127	Erythrosine	Fruits rouges en conserve, fruits confits Doses maximales de 200 mg/kg pour les cerises pour cocktails et les cerises confites, de 150 mg/kg pour les bigarreaux au sirop et pour cocktails
Rouge	S	E 128	Rouge 2G	« breakfast sausages » à plus de 6 % de céréales, viande de « burger » à plus de 4 % de produits végétaux et ou de céréales, à la dose maximale de 20 mg/kg
Rouge	S	E 129	Rouge allura AC	Produits pâtisseries, confitures et compotes (USA)
Bleu	S	E 131	Bleu patenté V	Identiques à la tartrazine
Bleu	S	E 132	Indigotine, carmin d'indigo	Produits de charcuterie et enveloppes, boissons, liqueurs, sirops, produits laitiers, confiserie, crèmes glacées, pâtisserie, biscuiterie, fruits confits
Bleu	S	E 133	Bleu brillant FCF	Interdit en France Produits pâtisseries, confitures, sirops, conserves (AUS, CDN, GB, USA)
Ver:	N Sn	E 140 (i) E 140 (ii)	(i) Chlorophylles (ii) Chlorophyllines	Légumes et fruits verts destinés à être conservés dans un liquide, produits laitiers, produits de charcuterie et enveloppes, boissons, liqueurs, sirops
Ver:	Sn Sn	E 141 (i) E 141 (ii)	(i) Complexes cuivrriques des chlorophylles (ii) Complexes cuivrriques des chlorophyllines	Légumes et fruits verts, crèmes glacées, bonbons, enveloppes des produits de charcuterie, moutardes
Ver:	S	E 142	Vert S, vert acide brillant	Peu utilisés en France Enveloppes des produits de charcuterie, confiserie fruits confits crèmes glacées et glaces, boissons, sirops, liqueurs

CHAPITRE I- PROCÉDES DE FABRICATION DES BOISSONS GAZEUSES ET LES TESTS EFFECTUES :

I-1 Préparation du sirop :

La dénomination de sirop ou de sirops est réservée à la dissolution de sucre saccharose dans l'eau [25]

[C'est la première étape dans la fabrication de la boisson gazeuse. La fabrication du sirop exige un sucre d'une bonne qualité hygiénique.] Le sucre cristallin est versé dans le bac puis transporté par une vis sans fin au fondoir où s'effectue la solubilisation avec l'eau. [26]

Le fondoir est doté d'un agitateur pour le malaxage du sucre la solubilisation s'effectue pendant 16 à 20 minutes à une température de 75 à 80 C°.

Cette opération de solubilisation est suivie par une opération de filtration. Une quantité d'acide citrique (pour les différentes boissons on utilise des différentes quantités d'acide citrique selon la nature d'arômes utilisées), une fois la filtration achevée, le sirop acidifié est refroidi pour être adapté à recevoir les arômes afin d'empêcher l'évaporation de ces derniers. [27]

Après refroidissement ce sirop est conduit par une pompe centrifugeuse vers les cuves de préparation où on va ajouter les additifs (les arômes et les colorants) et à l'aide d'un agitateur on va bien homogénéiser le mélange. C'est dans cette étape qu'on va ajouter nos stabilisants (1) et (2).

I-2 Fabrication des boissons gazeuses au niveau de la ligne PET (polyéthylène) :

L'une des formes de conditionnement de l'EXQUISE est le PET. On y moule deux types de bouteilles (2 litre et 1 litre) selon la production.

a) le soufflage :

Les préformes sont mises en vrac dans la trémie. Un tapis roulant les fait rentrer dans la souffreuse, ensuite un rail saisit les préformes une à une de sorte à former une file lors de leur entrée dans le four où elles vont subir deux chauffages pour les ramollir.

Ensuite une pression de 40 bars souffle à l'intérieur des ces préformes ramollies.

b) le Prémix :

Il est formé de 3 cuves en inox :

Dans la 1^{ère}, il se passe un dégazage de l'eau de process traitée aux UV. Ce dégazage permet de mieux fixer les molécules de CO₂, donc d'augmenter la stabilité du produit.

La 2^{ème} cuve sert au mélange de l'eau désaérée et le CO₂. On a ma formation de l'eau gazeuse.

La 3^{ème} cuve contenant une pompe doseuse qui se charge du mélange de l'eau gazeuse avec le sirop venant de la siroperie. On la formation de la boisson gazeuse fini.

① [c) Le soutirage :

Les bouteilles vides sont apportées à la soutireuse sur le convoyeur. L'arrivée de la bouteille déclenche l'ouverture du robinet et le déversement de la boisson gazeuse dans la bouteille. Les bouteilles font une rotation autour de la soutireuse de sorte qu'à leur sortie elles soient pleines.]

d) Le bouchage :

Après la soutireuse c'est au tour de bouchage des bouteilles à l'aide d'un appareil spécialisé qui effectue des mouvements rotatoires

e) L'étiquetage :

Une colle liquéfiée par chauffage est mise sur la bouteille à l'aide d'un rouleau qui est en contact avec la colle d'un côté et avec la bouteille de l'autre. Ensuite un chariot, met l'étiquette sur la bouteille. Chaque bouteille effectue une rotation sur elle-même de sorte qu'un pinceau puisse coller l'étiquette tout autour de la bouteille.

De la colle est enfin mise sur la fin de l'étiquette pour qu'elle soit mieux collée à la bouteille

f) Le datage :

Les bouteilles étiquetées arrivent au niveau du dateur qui est composé d'un capteur et d'un tampon à jet d'encre. Le capteur détermine la position de la bouteille et envoie un signe au tampon qui cache la date, l'heure témoin de passage de la bouteille et le symbole de la ligne de remplissage.

g) Le fardelage :

Les bouteilles sont apportées par un autre convoyeur ; un vérin de séparation fait deux lignes de trois bouteilles et ensuite un deuxième vérin fait des lots de 6 bouteilles. Les lots sont enveloppés avec un film plastique et acheminés dans un tunnel chauffé pour obtenir des packs.

h) Paltisage :

Plusieurs packs de bouteilles sont enroulés à l'aide d'un plastique pour former une palette.

i) Stockage :

Ces palettes sont transportées par un Clark et stockés sur l'aire qui leur est destiné.

Le formulaire 2.3 donne les différentes étapes d'une boisson gazeuse conditionnée dans une bouteille PET.

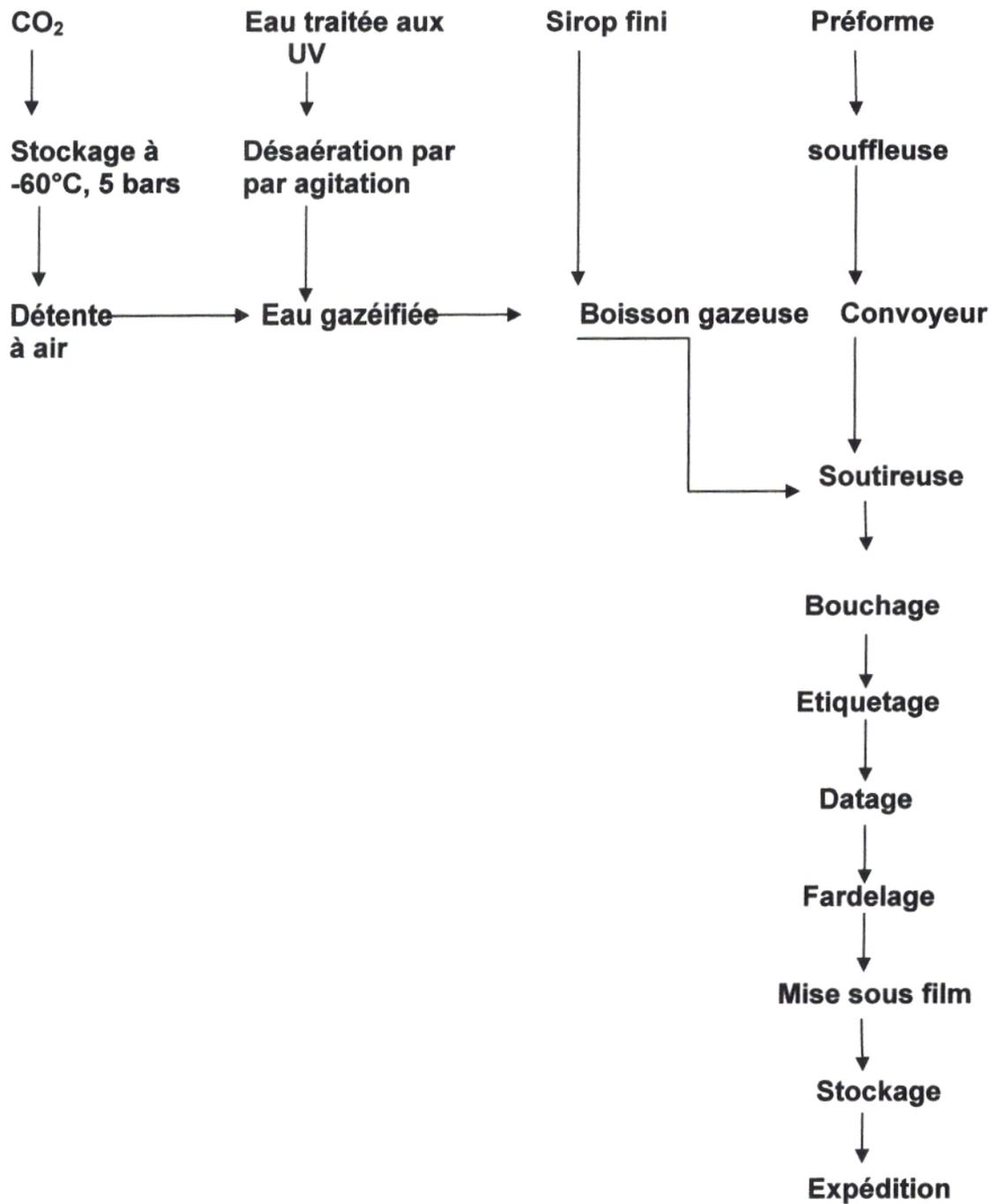


Schéma de fabrication de la boisson gazeuse la ligne PET

I-3 Tests effectués :

I-3-1 Analyses physicochimiques :

1-Analyse de l'eau :

***Chlore libre**

Mode opératoire

On prélève 9ml d'eau à traitée avant le passage par le charbon actif, on ajoute une pastille de DPD N° 04(d'iodure de potassium), bien agité jusqu'à dissolution complète la coloration indique la concentration du chlore approprié.

Si la couleur est rose claire, l'eau est bien traitée, le chlore est à 0,1 ppm.

Si la couleur est rose foncée, le chlore est à forte concentration, le chlore est à 0,3 ppm.

Si n'y a pas de coloration, la concentration en chlore n'est pas suffisante pour le traitement de l'eau.

***Test de l'eau adoucie (l'eau de proress) :**

On prélève 10ml de l'eau de remplissage, on met quelques gouttes d'un réactif (A)

Si la couleur de l'eau devient bleue c'est bien l'eau est adoucie (ne contient pas d'anions et de cations)

Si la couleur devient rose l'eau n'est pas utilisable

Si la couleur reste toujours blanche on met un deuxième réactif (B) jusqu'à le changement de la couleur vers le bleue si elle reste blanche l'eau n'entre pas dans la fabrication le nombre de gouttes ajoute ne dépasse pas 5

2-Analyse du sirop :

***Brix**

Le brix est défini comme étant la concentration de la matière sèche soluble exprimé en saccharose.

Mode opératoire

On dépose quelques gouttes de sirop blanc avant aromatisation sur le prisme du réfractomètre, et à l'aide des graduations, on détermine la concentration de la matière sèche exprimée en degré brix.

3- Analyse de la boisson gazeuse :

*Contrôle de la concentration en CO₂

Le contrôle de la pression et de la température permet de connaître la quantité du CO₂ exprimée en gramme par litre.

Le respect des normes est important du point de vue organoleptique (goût) et stabilité de la boisson gazeuse car, le CO₂ est un facteur antimicrobien.

A l'unité, on utilise la méthode manométrique, qui est basée sur la propriété qu'à un mélange gazeux contenu dans la bouteille lorsqu'elle est agitée, le gaz dissout dans le produit se volatilise en occupant la partie supérieure de la bouteille.

Mode opératoire

On place la bouteille dans l'appareil nommé « Zahm », on dégazéifie la boisson en agitant jusqu'à l'arrêt de l'aiguille, celle-ci détermine la valeur de la pression de la boisson.

A l'aide d'un thermomètre qu'on l'introduit dans la bouteille de la boisson gazeuse, on détermine la température de boisson.

On revient au tableau de conversion du CO₂ et on détermine la concentration correspondante exprimée en g /l.

*Contrôle du brix

C'est la même opération que celle effectuée pour le sirop.

*Contrôle de l'acidité

On étalonne un PH mètre avec une solution tampon, on plonge l'électrode du PH mètre dans la bouteille de la boisson, on lit les résultats sur l'écran.

I-3-2 Analyse microbiologique :

1- l'eau

La concentration des eaux en matière organique conditionne la croissance microbienne. Elle est une donnée caractéristique du milieu.

*** Recherche et dénombrement des germes totaux**

Il s'agit d'un bon indice de la qualité du produit, leur recherche est intéressante du point de vue hygiénique et de l'aptitude à la conservation.

Technique

On effectue les dilutions jusqu'à 10^{-3} , on prélève 1ml de chaque dilution et on les répartit stérilement dans 3 boîtes de pétries, on coule la gélose (TGEA), on ensemence en profondeur, on incube à 37 °C pendant 48h.

Le dénombrement se fait en multipliant le nombre de colonies trouvées dans la boîte par l'inverse de la dilution.

***Recherche et dénombrement des coliformes :**

Se sont des bactéries gram (-), vivent notamment dans l'intestin des humains et des animaux, ils se caractérisent par leur aptitude à fermenter plus ou moins rapidement le lactose en présence de sels biliaires.

Le dénombrement est réalisé sur milieu bouillon lactosé au Pourpre de Bromocrésol (BCPL), en tubes et en flacons tous munis au cloche de Durham pour détecter le dégagement éventuel de gaz dans les milieux.

On ensemence

*1 flacon de 50ml de BCPL à double concentration avec 50ml d'eau à analyser.

* 5 tubes de 10 ml de BCPL à double concentration avec 10 ml d'eau à analyser.

* 5 tubes de 10ml de BCPL à simple concentration avec 1 ml d'eau à analyser.

On incube à 37 °C pendant 48h.

La lecture consiste à observer si un dégagement de gaz a eu lieu, il se traduit par la montée de la cloche.

Si le gaz occupe au moins le 1/10 du volume de la cloche ainsi un virage du violet au rouge, le résultat est positif.

L'exploitation de l'ensemble des résultats obtenus s'effectue par la méthode du nombre le plus probable (NPP), et les résultats sont rapportés à 1g ou 1ml

***Recherche et dénombrement des streptocoques fécaux**

Les streptocoques fécaux sont utilisés depuis longtemps comme indicateurs de pollution fécale dans les eaux.

On ensemence :

*1 flacon contenant 50ml de milieu Roth à double concentration avec 50 ml d'eau à analyser.

*5 tubes de 10 ml de milieu de Roth à double concentration avec 10 ml d'eau à analyser

*5 tubes de 10 ml de milieu Roth à simple concentration avec 1 ml d'eau à analyser

On incube à 37°C pendant 48 h

Les tubes présentant un trouble et une pastille violette au fond sont considérés comme positifs

***Recherche et des Clostridium sulfitoréducteurs :**

Les Clostridium sulfitoréducteurs sont considérés comme des germes témoins de contamination pour l'appréciation de la qualité hygiénique des denrées alimentaires.

Deux germes sont responsables de toxi-infections alimentaires :

**Clostridium perfringens*

**Clostridium botulium* .

Ces germes ont la possibilité de réduire le sulfite de sodium.

Le milieu viande foie (VF) est approprié pour le dénombrement des clostridium sulfitoréducteurs.

Dans 4 tubes à essai, on ensemence stérilement 5ml d'eau à analyser, on ajoute 2 gouttes d'alun de fer ammoniacale additionné de 5 gouttes de sulfite de sodium, et on remplit les tubes par la gélose VF jusqu' au bout du tube, on mélange sans faire des bulles d'air.

On incube à 46°C pendant 48h.

Les tubes contenant des colonies noires de spores de clostridium sont considérés comme positifs.

***Recherche et dénombrement des levures et moisissures :**

Leur dénombrement se fait sur milieu Sabouraud.

On liquéfie le milieu Sabouraud au bain marie à 100°C puis on le refroidit à 60°C, on le coule aseptiquement dans la boîte de pétrie après avoir déposé soigneusement 1ml d'eau à analyser, on homogénéise et on incube à 25°C pendant 5 jours.

Le comptage se fait à l'œil nu, les levures sont identiques aux colonies des bactéries, de formes plates, pigmentées, tandis que les moisissures sont des organismes filamenteux.

2- Sirop et arôme :

*dénombrement des germes totaux :

On effectue les dilutions jusqu'à 10^{-3} , on prend 1ml de chaque dilution on met stérilement dans 3 boîtes de pétries, on coule la gélose TGEA, on incube à 37°C pendant 48h.

*dénombrement des levures et moisissures :

On effectue les dilutions jusqu'à 10^{-4} , on prend 1ml de chaque dilution, on les répartie dans 4 boîtes de pétries, on coule le milieu Sabouraud on incube à 25°C pendant 5 jours.

3- Boissons gazeuses :

*Dénombrement des germes totaux :

On dé gazéifie la boisson gazeuse en ouvrant le bouchon, on prélève stérilement avec une pipette 1ml, on la met dans une boîtes de pétrie, on coule la gélose TGEA, on fait des mouvements de va et vient et on incube à 37°C pendant 48h.

*dénombrement des levures et moisissures :

Après dégazéification de la boisson gazeuse, on prend 1ml, on le met dans une boîte de pétrie et on coule le milieu sabouraud, on homogénéise et on incube à 25°C pendant 5 jours.

III-3-3 Test d'amélioration de la qualité organoleptique par l'addition des stabilisants :

Après avoir préparé le sirop brut ce dernier est répartie dans deux cuves dont chacune sont ajoutés un conservateur, des arômes et des colorants (Tartrazine et le jaune soleil) qui conviennent à la boisson ananas puis deux stabilisants différents sont additionnés dans chaque cuve

Les quantités des stabilisants

Cuve N° 01 stabilisant (I)- β -cyclodextrine brute

Quantité de sirop	10L								
Quantité de stabilisant (1) (g)	20g	16.66g	14.28g	11.90g	9.52g	5.95g	3.57g	1.19g	0g
Volume de sirop dans les bouteilles de 1L	168 ml								
Volume de l'eau gazéifiée ajouter	832 ml								

Cuve N°02 Stabilisant (II) - β - cyclodextrine modifié

Quantité de sirop	10L								
Quantité de stabilisant (2)	12g	10g	8.57g	7.14g	5.71g	3.57g	2.14g	0.71g	0g
Volume de sirop dans les bouteilles de boisson de 1L	168 ml								
Volume de l'eau gazéifiée ajouter	832 ml								

Après avoir confectionné les bouteilles de boissons on les met pendant une semaine dans une chambre équipé d'une lampe UV utilisé pour accélérer le vieillissement de la boisson.

II- Résultats et discussions :

II-1 Analyse physicochimique :

II-1-1 Eau :

*l'eau de sondage

Les analyses de l'eau de sondage sont effectuées par des l'agence national des ressources hydraulique à raison d'une analyse par trimestre (tableau 01)

Eléments	mg/l	Eléments	mg/l
Ca	105	Phosphate	0
Mg	48	M .O acide	0
Na	87	MES 110°F	22
K	20	SiO ₂	12
Cl	180	Turbidité	8
SO ₄	29	Minéralisation	794
CO ₃ H	390	TH en °F	42
NO ₃	53	TA en °F	0
NO ₂	0,1	TAC en°F	30
NH ₄	0		

Tableau (01) : Analyse physicochimique de l'eau de sondage.

Les résultats du tableau ci-dessus révèlent que l'eau est de qualité chimique bonne à passable, elle est bicarbonaté calcique, cela est due à la présence d'une quantité élevée des ions calcium et magnésium.

II-1-2 - Sirop :

Concernant les analyses physicochimiques du sirop, les résultats sont indiqués dans le tableau (2).

Date	10/08/10	11/08/10	12/08/10	13/08/10
Brix (°brix)	43,2	44	43	43,6

Tableau (2) : Analyse physicochimique du sirop (contrôle de brix)

D'après ces résultats, le brix du sirop est presque toujours stable pour permettre au soutirage l'obtention d'une boisson au brix adéquat.

II-1-3 Boisson gazeuse :

Le contrôle physicochimique du produit fini implique un contrôle des trois paramètres : brix, [CO₂], Température de remplissage (tableau (3)).

Paramètre	Brix	Température	Pression	[CO ₂]	PH
Ananas 14/08/10	7,80	17C°	3,0	3,98	3,35
Ananas 18/08/10	8,20	20C°	2,9	3,54	3,2

Tableau (3) Analyse physicochimique de la boisson gazeuse

D'après ces résultats la boisson est bien gazéifier quand on remplit les bouteilles avec une eau froide sa facilite l'intégration du CO₂ dans la boisson, le brix est bien dans les normes (7-9).

II-2 -Analyse microbiologique :

II-2-1 Eau

Pour ce qui concerne l'analyse microbiologique de l'eau les résultats sont trouvés sont présentés dans le tableau suivant (4).

Germes (ml) / date	Germes totaux	Coliformes totaux	Streptocoques totaux	Clostridium sulfitoréducteurs	Levures et moisissures
10/08/10	Abs	Abs	Abs	Abs	01 levure /ml
Normes	Abs	<10	Abs	Abs	10-100

Tableau (4) Analyse microbiologique de l'eau

II-2-2 Sirop :

Contrôle microbiologique du sirop consiste à rechercher les germes totaux ainsi les levures et les moisissures car ces derniers retrouvent les conditions favorables pour leur développement (Tableau 5).

Germes (ml) / date	Germes totaux	Levures et moisissures
Ananas 10/08/10	Abs	02 levure / ml

Tableau (5) Analyse microbiologique du sirop

II-2-3 Analyse de la boisson gazeuse :

L'absence de germes d'après les résultats du tableau (6) dans le produit fini s'explique que ces dernières qui ne sont pas acidophiles se trouvent dans des conditions défavorables, car les bactéries sont moins adaptées à la vie dans ce type de milieu.

Les moisissures sont en majorité des organismes aérobie, on les rencontrera donc rarement dans les boissons les boissons gazeuses.

Par contre, la présence d'une à deux levures est due à :

*leur tolérance au bas PH et au CO₂.

*Aptitude à supporter de forte concentration en sucre.

*elles résistent à tout type d'activité d'eau (a_w).

Cette faible présence de la levure suppose que le produit fini ne puisse supporter une longue durée de conservation, cette durée est en fonction de condition de stockage.

Germes (ml) / date	Germes totaux	Coliformes totaux	Streptocoques totaux	Clostridium sulfitoréducteurs	Levures et moisissures
Ananas 14/08/10	Abs	Abs	Abs	Abs	02 levure/ml
Ananas 18/08/10	Abs	Abs	Abs	Abs	01 levure /ml
Normes	Abs	<10	Abs	Abs	10-100

Tableau (6) Analyse microbiologique de la boisson gazeuse

II-3 Addition des stabilisants pour l'amélioration de la qualité organoleptique des boissons :

Les résultats sont exprimés dans ces tableaux suivants :

Le stabilisant (I) β -cyclodextrine brute

N° d'échantillon	Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8
Masse de (I) /litre de boisson (mg)	0	20mg	60mg	100mg	160mg	200mg	240mg	280mg	336mg
pH	3,2-3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Couleur	--	--	--	--	--	--	--	--	---
Goût	-	-	-	-	--	--	---	---	---
La Mousse	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau n°1 présentation des résultats concernant le stabilisant (I) [(I) β -cyclodextrine] (---) très faible, (--) moyennement faible, (-) faible, (0) pas de changement, (+) fort, (++) très fort, (+++) ultra fort.

D'après ces résultats, on constate que la boisson gazeuse qui contient le stabilisant (I) a subi le même sort que le témoin, par une perte de la coloration et un changement du goût, causé par l'exposition excessive aux rayons lumineux de la lampe U. V.

Le stabilisant (I) a réussi à former un complexe qui se compose de la β -cyclodextrine avec des molécules hydrophobes responsables de la coloration et du goût. Donc il les a encapsulées.

Malgré, la solubilité du complexe dans le milieu (boisson), le stabilisant (I) n'a pas pu maintenir les molécules colorantes et aromatiques dans la solution. Donc, ce

complexe va précipiter ceci se traduit par la disparition de la couleur et de la saveur de la boisson gazeuse.

Le pH à rester stable, donc la β CD n'a pas changé l'acidité de la boisson.

Le stabilisant (II) β -cyclodextrine modifié

N° d'échantillon	Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8
Masse de (II) /litre de boisson (mg)	0	12mg	36mg	60mg	96mg	120mg	144mg	168mg	201,6 mg
pH	3,2-3,3	3,3	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Couleur	--	-	-	0	0	0	0	0	0
Goût	-	-	-	0	0	+	+	+	++
La Mousse	0	+	+	+	++	++	++	+++	+++

Tableau n°2 présentation des résultats concernant le stabilisant (II) [β -cyclodextrine modifié] (- - -) très faible, (- -) moyennement faible, (-) faible, (0) pas de changement, (+) fort, (+ +) très fort, (+ + +) ultra fort.

Les résultats du tableau (2) montrent que le stabilisant (II) a réussi à conserver la qualité organoleptique, la couleur et le goût de la boisson gazeuse. Pour cela, on constate que la β -cyclodextrine modifié a encapsulé les molécules hydrophobes colorantes et aromatiques en plus elle les a maintenu en solution.

Cette modification de la β -cyclodextrine lui confère une meilleure solubilité dans l'eau. Ce qui a permis à la β -cyclodextrine modifiée d'avoir une meilleure

solubilité en solution aqueuse. Ceci se traduit par une meilleure stabilité des complexes.

Concernant Le pH même chose que le stabilisant (I).

La dose utilisée il faut quelle soit supérieure à 96 mg dans un litre de boisson.

Conclusion

Les résultats du tableau n°1 nous montrent que le stabilisant(I) (β -cyclodextrine brute) est inactif malgré sa solubilité dans le sirop. Il n'a pas réussi à stabiliser les molécules hydrophobes (d'arômes et de colorants) et les maintenir en solution dans un état de solubilité. La boisson a perdu sa coloration du jaune vers le blanc et un changement de goût est apparu vers le mauvais causé par les rayons UV de la lampe.

Par contre le stabilisant (II) la β -cyclodextrine modifiée montre des résultats intéressants vis-à-vis de la stabilisation de la couleur et du goût de la boisson gazeuse.

En effet, la modification de la β -cyclodextrine permet de lui ajouter, en plus de sa propriété d'encapsulation, une meilleure solubilité dans l'eau permettant la stabilisation et le maintien des molécules organiques en solution aqueuse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Villiers, Compt. Rend. 112 (1891) 536.
- [2] F. Schardinger, Wien. Klin. Wochenschr. 17 (1904) 207.
- [3] F. Schardinger, Zentralbl. Bakteriол. Parasitenk. Abt. II 14 (1905) 772.
- [4] F. Schardinger, Zentralbl. Bakteriол. Parasitenk. Abt. II 29 (1911) 188.
- [5] H. Pringsheim, *A Comprehensive Survey of Starch Chemistry*, Ed. Chemical CatalogueCo, R. Walton, New York, 1928.
- [6] H. Pringsheim, *Chemistry of the Saccharides*, McGraw-Hill, New York, 1932.
- [7] K. Freudenberg, W. Rapp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69 (1936) 2041.
- [8] K. Freudenberg, H. Boppel, M. Meyer-Delius, Naturwissenschaften 26 (1938) 123.
- [9] K. Freudenberg, M. Meyer-Delius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71 (1938) 1596.
- [10] K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald, K. Soff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69 (1936) 1258.
- [11] K. Freudenberg, F. Cramer, Z. Naturforsch 3 (1948) 464.
- [12] K. Freudenberg, F. Cramer, H. Plieninger, Ger. Patent 895,769 (1953).
- [13] D. French, Adv. Carbohydr. Chem. 12 (1957) 189-260.
- [14] J. Szejtli, Chem. Rev. 98 (1998) 1743-1753.
- [15] J. Szejtli, Pure Appl. Chem. 76 (2004) 1825-1845.
- [16] G. Crini, M. Morcellet, N. Morin, L'actualité chimique 247 (2001) 18-25.

[17] E. Martin del Valle, Proc. Biochem. 39 (2004) 1033-1046.

[18] M. Taghvaei, G. Stewart, Anal. Chem. 63 (1991) 1902-1904.

[19] A. Chatjigakis, C. Donzé, A. Coleman, Anal. Chem. 64 (1992) 1632-1634.

[20] K. Connors, Chem. Rev. 97 (1997) 1325-1357.

[21] L. Liu, Q.-X. Guo, J. Incl. Phenom. 42 (2002) 1-14.

[22] Bourgeois c.m et al, (1996).microbiologie alimentaire .aspect microbiologique de la qualité des aliments Ed : tec. Lavoisier.1, pp416-418.

[23] Les Arômes alimentaires d'Hubert Richard (Auteur), J. L. (Jean-Louis) Multon (Auteur) Editeur : Tech. & Doc. /Lavoisier (5 novembre 1999).

Collection : Sciences et techniques agro-alimentaires

[24] Article Additifs de J.-P. BONHOURE (colorants alimentaires) sur www.utc.fr/~cochet/BT10JPB en 22-juil.-2007 page (79-96)

[25] Dehove.R,1986. La réglementation des produits alimentaires et non alimentaires,répression des food et contrôle de qualité 3^{ème} édition commerce.

[26] Dessertenne,1985 Contrôle de la qualité lors de stockage édition BIOS Paris.

[27] Zoubida.M.1989 Situation actuelle de boisson sans alcool en Algérie, qualités de quelques produits commerciaux. Mémoire d'ingénieur en technologie des IAA

INA D'ACGER

Résumé :

Notre étude s'intéresse à l'amélioration et la stabilisation de la qualité organoleptique des boissons gazeuses. Ces boissons sont peu stables, aux effets de la lumière et de la chaleur.

Pour cela, nous avons utilisé un additif alimentaire la β -cyclodextrine modifiée issu de la dégradation enzymatique de l'amidon, soluble dans l'eau et qui possède une cavité dont elle encapsule les molécules hydrophobes colorantes et les molécules volatiles aromatiques.

Cet additif est capable de maintenir en solution ces molécules et de les protéger contre les rayons lumineux solaires et de la chaleur.

Summary:

This study focuses on the improvement and stabilization of the organoleptic quality of soft drinks. These drinks are less stable against the light and heating effects, for this reasons, we used a food additive derivative from the β -cyclodextrin, which is obtained by enzymatic degradation of starch. β CD is soluble in water and has a cavity which it encapsulates the hydrophobic and aromatic molecules.

This additive is able to keep the aromatic and dye molecules in solution and to protect the drinks against U.V light and solar heat.

الخلاصة :

تركز دراستنا على تحسين واستقرار المشروبات الغازية، وهذه المشروبات غير مستقرة وذلك راجع لتأثيرات الضوء والحرارة ولهذا السبب استخدمنا احد المضافات الغذائية وهي β -cyclodextrine المستمدة من تفكك النشاء بإنزيمات مختصة، هذا المضاف الغذائي يذوب في الماء ويحتوي على تجويف يقوم بتغليف جزيئات الصيغة والجزيئات العطرية المتطايرة. هذه المضافات قادرة على الحفاظ على هذه الجزيئات في المحلول وحمايتها ضد الأشعة فوق البنفسجية والحرارة الشمسية.