



61, avenue du Général de Gaulle
94010 Créteil Cedex

JEHL Bruno
MADET Nicolas
Licence IUP SIAL



SOMMAIRE

Résumé	3
Abstract.....	3
Introduction	4
I Présentation de la molécule	5
I.1 Fiche technique de l'acide ascorbique	5
I.2 Synthèse de la molécule	6
I.2.1 Synthèse chimique.....	6
I.2.2 Synthèse par bioproduction.....	7
II L'acide ascorbique et son rôle d'additif.....	8
II.1 Définition des additifs	8
II.2 Le principe antioxygène de l'acide ascorbique.....	8
III Utilisation de l'acide ascorbique dans la préparation de produits alimentaires.....	11
III.1 Les produits de charcuterie, salaisons et dérivés.....	11
III.1.1 Activité antioxygène.....	11
III.1.2 Activité réductrice.....	11
III.1.3 Activité de stabilisant du pigment.....	12
III.1.4 Autres actions.....	12
III.2 Les produits de panification.....	13
III.2.1 Rappel de réglementation.....	13
III.2.2 Intérêt technologique.....	13
III.2.3 Mode d'action sur le gluten.....	13
III.3 Les boissons.....	15
III.3.1 Les boissons aux fruits.....	15
III.3.2 La bière.....	16
III.3.3 Le vin.....	16
III.4 Les conserves de légumes, à base de viandes et les plats cuisinés appertisés.....	16
III.4.1 Conserves de légumes	16
III.4.2 Conserves à base de viandes et plats cuisinés appertisés.....	17
III.5 Les produits de la mer.....	17
III.6 Les produits laitiers.....	18
IV Réglementation.....	18
IV.1 La Directive 89/107/CEE du 21/12/1988.....	18
IV.1.1 Domaine d'application de la Directive.....	18
IV.1.2 Définition de l'additif.....	18
IV.1.3 Compléments d'information.....	18
IV.1.4 Application de la Directive 89/107/CE au cas de l'acide ascorbique.....	19
IV.2 Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil, du 20 février 1995.....	19
IV.2.1 Définitions données par la Directive 95/2/CE.....	20
IV.2.2 Domaines d'utilisation autorisée et non-autorisée de l'acide ascorbique.....	20
IV.2.3 Mode d'utilisation de l'E300.....	21
Conclusion.....	22
Bibliographie.....	23
Table des annexes	24

RÉSUMÉ

Devant la demande pressante en nouveaux produits, en nouvelles saveurs et saveurs, impératifs de conservation et de sécurité alimentaire, l'utilisation des additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires revêt une importance primordiale sur les plans technologique, toxicologique et psychologique. Plus précisément, l'utilisation de l'acide ascorbique dans de nombreux produits alimentaires permet aux industriels de fournir des aliments aux durées de conservations et aux qualités organoleptiques sauvegardées par son principal rôle d'antioxydant. L'acide ascorbique est utilisé dans le cadre de la législation européenne sur les additifs mais en vertu du principe du *quantum satis* étant donné sa innocuité. Sa dénomination plus populaire de vitamine C confère à cet additif un statut particulier vis-à-vis du public et, du risque alimentaire et toxicologique des autres composés de cette famille souvent décriée.

ABSTRACT

In front of the pressing demand in new products, new flavours and flavours, requirements of conservation and food safety, the use of the additives and auxiliaries of manufacture in food industries is the consequence of a paramount importance on the technological, toxicological and psychological plans. More precisely, the use of the ascorbic acid in many food products allows to the manufacturers to provide food with safeguarded conservation lives and organoleptic qualities by its principal role of antioxydant. The ascorbic acid is used within the European legislation framework on the additives but under the principle of the *quantum satis* being given its harmlessness. Its more popular denomination of vitamin C confers to this additive a particular statute with respect to the public and, food and toxicological risk of the others composed of this often criticized family.

INTRODUCTION

Une bonne santé débute par une bonne nutrition elle-même synonyme d'une alimentation équilibrée. Cette alimentation ne doit pas seulement être une source d'énergie mais doit couvrir un apport en éléments indispensables au bon fonctionnement de l'organisme, éléments dont font partie les vitamines. Les vitamines ne peuvent être synthétisées par l'homme et sont par ce fait des nutriments essentiels.

Il est généralement admis que la quantité indispensable de vitamines nécessaire à l'homme est couverte par une alimentation équilibrée. Il a été montré qu'une part non négligeable de la population mondiale présente un risque de non couverture de leur besoin en vitamine C. Ceci peut nous amener à penser que cette molécule est indispensable.

La vitamine C prend depuis plusieurs années une part importante dans différents domaines tel que l'industrie agroalimentaire ou bien pharmaceutique.

En France, l'adjonction de vitamine C aux denrées alimentaires est basée sur trois principes :

- La restauration (compensation des pertes vitaminiques dues à la fabrication des aliments et à leur stockage).
- L'enrichissement.
- La préservation des denrées.

Le but de cette étude sera tout d'abord d'effectuer une présentation de la vitamine C puis, tenter de comprendre comment peut s'organiser la lutte contre l'oxydation des denrées alimentaires au cours de leur transformation technologique. A partir de cela, nous expliquerons les différentes utilisations de l'acide ascorbique dans la préparation de produits alimentaires et conclurons en énonçant la réglementation à laquelle est soumise cette molécule.

I PRESENTATION DE LA MOLECULE

I.1 Fiche technique de l'acide ascorbique

CLASSIFICATION :	Antioxygène E300.
DENOMINATIONS CHIMIQUES :	Acide ascorbique ; Acide L (+)-ascorbique ; 3-céto-gulofuranolactone ; 2,3-Déhydro-thréo-hexono-1,4-lactone.
FORMULE BRUT :	C ₆ H ₈ O ₆ .
MASSE MOLECULAIRE :	176,13 g/mol
DENOMINATIONS ET PRESENTATIONS :	Acide ascorbique, poudre de granulométrie variable, divers teneurs et présentations commerciales selon les fournisseurs.
CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES :	<ul style="list-style-type: none">-<i>Aspect</i> : poudre cristalline blanche ou légèrement jaunâtre.-<i>Solubilité</i> : très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol, insoluble dans l'éther.-<i>Stabilité</i> : relativement stable à l'air sec, très oxydable en solution aqueuse et en mélanges, surtout en présence d'alcalin, de cuivre et de fer.-<i>pH</i> : 2,4 à 2,8 dans une solution aqueuse à 2 %.-<i>Intervalle de fusion</i> : 189°C-193°C avec une légère décomposition.-<i>Pouvoir rotatoire spécifique</i> : $[\alpha]_D^{20} = +20,5^{\circ} \text{ à } +21,5^{\circ}$ (Concentration = 10 % dans l'eau, 589 nm, 20°C)
CRITERES DE PURETE :	<ul style="list-style-type: none">-<i>teneur</i> : pas moins de 99 % de C₆ H₈ O₆ sur la substance exempte de matière volatiles.-<i>Matières volatiles</i> : pas plus de 0,4 %, déterminées par dessiccation pendant 24 heures à température ambiante dans un dessiccateur à acide sulfurique ou anhydride sulfurique.-<i>Cendres sulfatées</i> : pas plus de 0,1 % de substance exempte de matières volatiles, déterminées par calcination à 800°C.-<i>Arsenic</i> : pas plus de 3 mg/kg.-<i>Plomb</i> : pas plus de 10 mg/kg.-<i>Zinc et cuivre</i> : pas plus de 50 mg/kg, dont 25 mg de zinc.

I.2 Synthèse de la molécule

I.2.1 Synthèse chimique.

Avec T. Reichstein débute, en 1933, une étape décisive, celle du passage du laboratoire de recherche à l'usine de fabrication. Ce chercheur propose à la firme F. Hoffman-la Roche de produire industriellement la vitamine C selon un procédé original qu'il a mis au point.

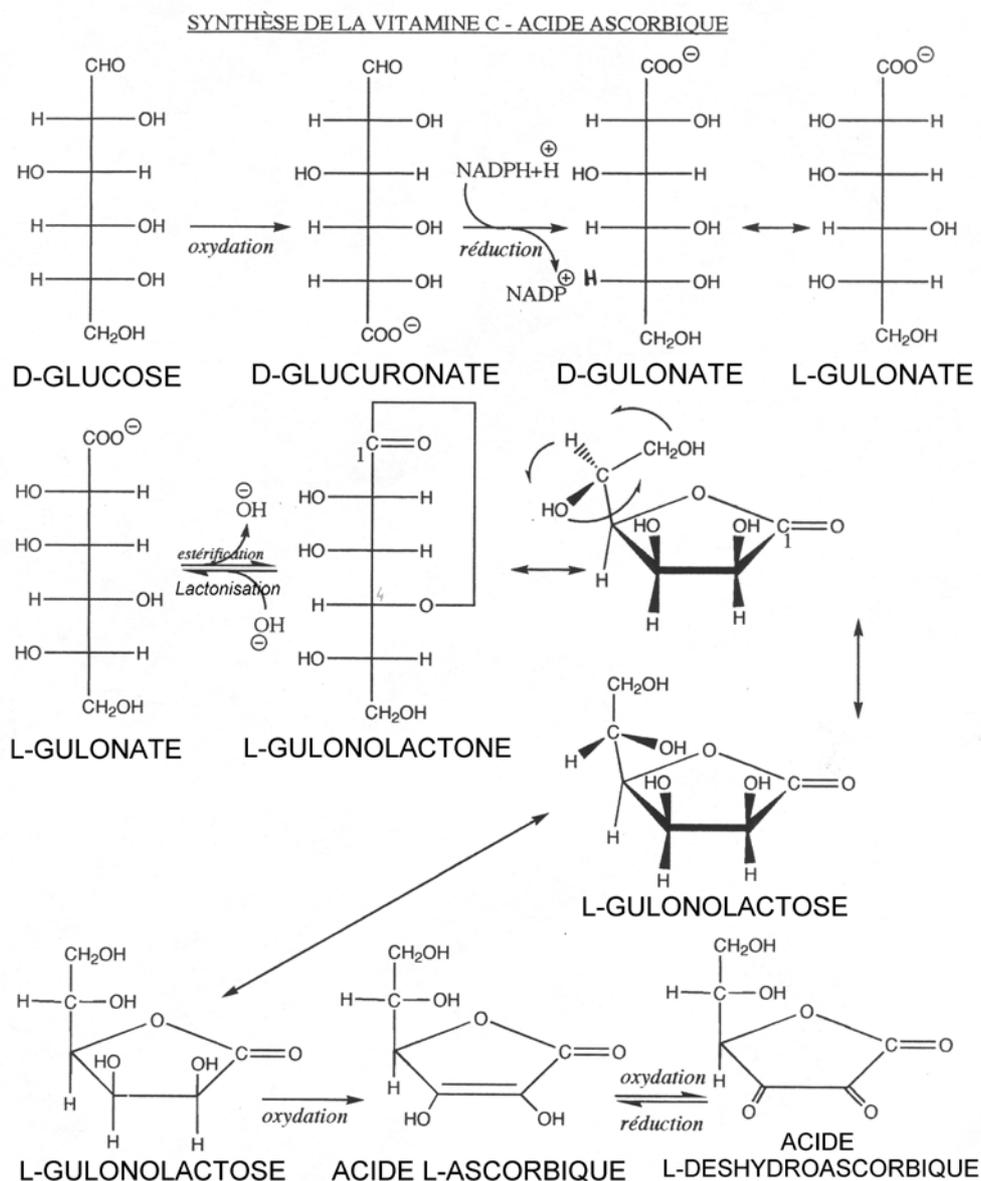


Figure 1: Procédé de Reichstein-Grussner de synthèse de l'acide L-ascorbique

1.2.2 Synthèse par bioproduction.

Dans une revue sur les biotechnologies (RD Hancock et al.; Trends in Biotechnology 20 (JUL02) 299-305), il est question de substituer le procédé Reichstein de synthèse chimique à partir du glucose et en sept étapes par un procédé de bioproduction de l'acide ascorbique. Largement utilisé actuellement pour une production annuelle mondiale de 80 000 tonnes, en croissance de 3-4% par an, le procédé Reichstein est relativement efficace (rendement de 50%) après plus de 60 ans de développements continus, mais il consomme beaucoup d'énergie, dégage des effluents ennuyeux car on utilise de l'acétone, des acides sulfurique et chlorhydrique ainsi que de la soude. Un quart de la production est utilisé dans les aliments et 15% dans les boissons, tandis que 10% sont consommés dans les aliments pour animaux, bien que ces derniers, sauf les salmonidés, soient capables d'en produire.

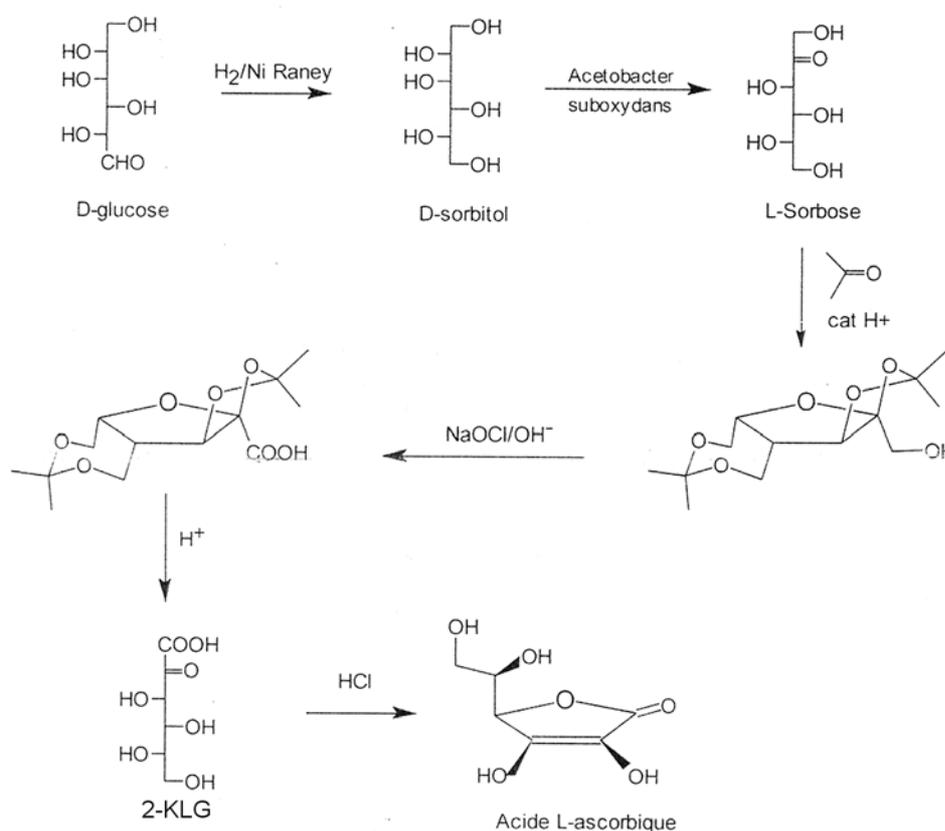


Figure 2: Synthèse par biofermentation. Intervention de *Gluconobacter oxydans*.

Les premières tentatives ont consisté à fournir des intermédiaires du procédé Reichstein par voie biologique (figure 2). Les techniques commerciales les plus avancées sont l'oxydation du D-glucose en 2-céto-L-gulonate (2-KLG, qui est la dernière étape avant l'acide ascorbique obtenu par estérification et lactonisation) via le D-gluconate, le 2-céto-D-gluconate et le 2,5-dicéto-D-gluconate (voie du 2,5-DKG) ou l'oxydation du D-sorbitol

produit par hydrogénation du D-glucose, ou du L-sorbose dérivant du sorbitol en 2-KLG (voie du sorbitol) via la L-sorbosone. La phase finale qui consiste en une estérification et en une lactonisation est effectuée chimiquement. On ne possède pas de souches réalisant la totalité de la séquence. On a donc commencé par utiliser des fermentations mixtes ou successives, mais l'ingénierie génétique a rendu ces approches désuètes.

La voie du sorbitol a été améliorée. *Gluconobacter oxydans* est une bactérie de choix pour cela, mais elle a un défaut majeur : les trois déshydrogénases nécessaires ne sont pas localisées au même endroit dans les différentes souches.

Des procédés en continu, tous basés sur la voie du 2-KLG, ont été développés indépendamment par des groupes chinois et américains. [2]

II L'ACIDE ASCORBIQUE ET SON RÔLE D'ADDITIF.

II.1 Définition des additifs

La définition des additifs retenue par la réglementation européenne selon la Directive 89/107/CEE du 21 décembre 1988, et reprise dans les textes français est la suivante :

« On entend par additif alimentaire : toute substance habituellement non consommée comme aliment en soi et habituellement non utilisée comme ingrédient caractéristique dans l'alimentation, possédant ou non une valeur nutritive, et dont l'adjonction intentionnelle aux denrées alimentaires, dans un but technologique au stade de leur fabrication, transformation, préparation, conditionnement, traitement, transport ou entreposage, a pour effet ou peut raisonnablement être estimée avoir pour effet, qu'elle devient elle-même ou que ses dérivés deviennent, directement ou indirectement un composant de ses denrées alimentaires. Nous pouvons constater tout d'abord que l'acide ascorbique a pour première fonction d'être une molécule antioxygène ». [3]

II.2 Le principe antioxygène de l'acide ascorbique.

L'utilisation d'antioxygènes est une pratique très ancienne pour la conservation des aliments : viandes et poissons découpés en tranches étaient « boucanés » et imprégnés par des composants phénoliques de la fumée. Par la suite, les chimistes se sont aperçus que l'addition de petites quantités de certains composés étaient susceptibles de ralentir la détérioration par l'oxygène de l'air de certains composés et le rancissement des matières grasses. On découvrit l'effet antioxygène.

Les antioxygènes sont des composés capables de retarder l'oxydation par des mécanismes indirects tels que la complexation des ions métalliques ou la réduction de l'oxygène. [4]

Parmi ceux-ci, l'acide ascorbique qui est une vitamine (vitamine C) qui a la propriété d'être fortement réductrice. Cette molécule agit sur l'oxygène par oxydoréduction grâce à sa fonction ène-diol $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ et se transforme en acide déhydroascorbique (figure 3) qui a

la même activité biologique que l'acide ascorbique. L'oxydation de l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique est réversible, mais le plus souvent, dans l'aliment, l'acide déhydroascorbique subit une hydrolyse irréversible qui conduit à la formation de l'acide 2,3-dicétogulonique [5]. Ce dernier, en solution aqueuse, après décarboxylation, peut donner de l'hydroxy-3 pyrone-2 et de l'acide furoïque.

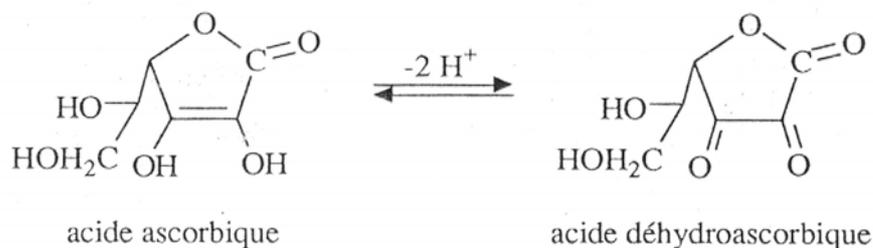


Figure 3: Transformation de l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique par une oxydation.

En milieu alcalin, les réactions d'oxydation sont très rapides et provoquent une cassure de la molécule. La présence de sel de cuivre et de fer accélère la réaction de l'acide ascorbique avec l'oxygène. Pour le fer, la première étape de la réaction est la formation d'un complexe ternaire entre le métal, l'anion ascorbate et l'oxygène. Le complexe se dissocie en libérant de l'acide déhydroascorbique, l'ion fer et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Cette molécule réagit ensuite avec l'acide ascorbique pour donner de l'acide déhydroascorbique et de l'eau.

Cette réaction, qui met en jeu le complexe métallique, est tout de suite ralentie quand le pH diminue ou lorsqu'on introduit des chélateurs de métaux (citrate, phosphate...)

Des systèmes enzymatiques existent dans les plantes (ascorbate oxydases et peroxydases) qui, en présence d'oxygène, oxyde l'acide ascorbique en acide déhydroascorbique. Ces enzymes ont un maximum d'activité à 40°C et sont inactives (détruites) à 65°C. On observe ces réactions enzymatiques dans les fruits tels que les pommes ou les poires, mais aussi dans certains légumes tels que les pommes de terre ou les choux.

L'oxydation de l'anion ascorbate peut être initié par la perte d'un électron et par la perte d'un proton. Cette réaction forme alors des radicaux ascorbates A• de faible durée de vie et qui disparaissent par dismutation en donnant l'acide ascorbique et de l'acide déhydroascorbique.

Tous ces mécanismes ont été mis en évidence dans la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique par le radical hydroxyle OH et dans les réactions d'oxydation enzymatique.

En absence d'air, l'acide ascorbique peut aussi se dégrader. En effet, ce phénomène peut se produire soit lorsque le milieu est chaud, soit le milieu devient acide. L'acide ascorbique subit alors une déshydratation et une décarboxylation qui conduisent à la formation de CO₂ et de furfural. Cette dégradation anaérobie est observée dans les jus de fruits acide tels que le jus de citron ou même le jus d'orange conditionnés, sans col, dans des bouteilles en verre et ou de boites métalliques hermétiquement fermées. Dans le cas ou de l'oxygène se trouve encore dans le col de la bouteille qui a été fermée, on observe tout d'abord une dégradation de l'acide ascorbique par l'oxygène dissous, puis une dégradation lente anaérobie. La dégradation aérobie (figure 4) est environ 10 fois plus rapide que la dégradation anaérobie. [6]

L'acide ascorbique peut être mis aussi en rapport avec les différents schémas de réactions de brunissement entre les sucres réducteurs et les acides aminés. En effet, le furfural, apparu à la suite de la dégradation de l'acide ascorbique (vu précédemment), peut se polymériser ou se combiner avec des acides aminés pour donner des pigments mélanoïdiques bruns.

Il a été montré que l'acide ascorbique n'est pas sensible à la lumière comme tout le monde la pense. En effet, des expériences ont été effectuées et ont montré la stabilité d'un jus d'orange conservé à 8°C durant 52 jours et exposé à la lumière. Cette expérience a montré que la lumière ne joue pas un rôle primordial dans la dégradation de l'acide ascorbique. [6]

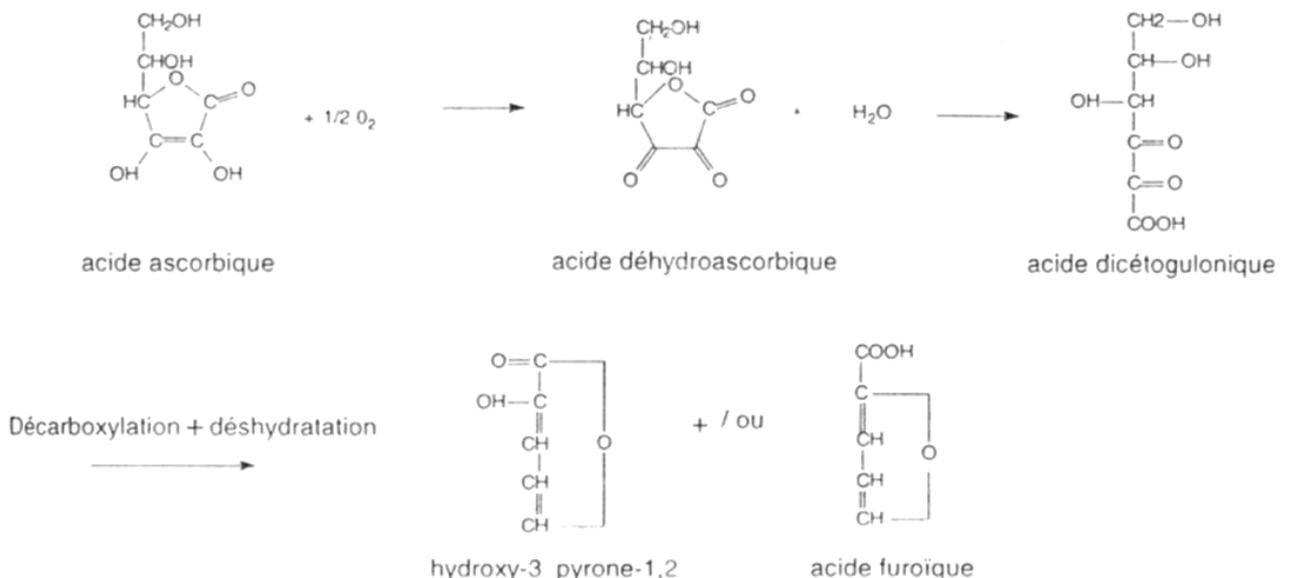


Figure 4: Principaux produits de la dégradation de la vitamine C en présence d'oxygène.

III UTILISATION DE L'ACIDE ASCORBIQUE DANS LA PREPARATION DE PRODUITS ALIMENTAIRES.

L'utilisation d'antioxygènes est une technique très ancienne pour la conservation des denrées. Comme il est cité plus loin, dans le chapitre « Réglementation », l'E300 et ses dérivés sont intégrés dans la fabrication de nombreux produits alimentaires : jus de fruits, pâtes, foie gras, confitures, pain, poissons transformés, conserves, charcuteries, bière...

Dans ce chapitre, l'utilisation de l'acide ascorbique dans quelques gammes de produits alimentaires sera détaillée pour mieux apprécier son importance dans leurs élaborations.

III.1 Les produits de charcuterie, salaisons et dérivés.

L'acide ascorbique et ses sels sont utilisés dans les viandes et les produits carnés pour leur rôle technologique et non vitaminique. Dans ces produits, ces composés ont différents modes d'action : antioxydants ou réducteurs de la nitrosomyoglobine.

Ajouté en général à une dose de 200 mg/kg de produit, il ne doit faire aucun état sur l'étiquette d'un pouvoir vitaminique ou de référence à la vitamine C sur l'emballage.

III.1.1 Activité antioxygène.

Le but de l'ajout d'acide ascorbique est de prolonger la vie commerciale des produits d'environ un jour. Il influe sur la stabilité de la couleur en s'oxydant préférentiellement afin de protéger la nitrosomyoglobine et le nitrosohème, ou sur la myoglobine pour les produits n'ayant pas subi de processus de nitrosation comme les viandes crues.

Ainsi, il fixe les ions NO^{2-} et l'oxyde d'azote qui ne seront pas fixés sur la myoglobine ou d'autres sites. Ceci diminue la formation de nitrosamines. [7]

III.1.2 Activité réductrice.

La réaction d'oxydoréduction entre le nitrite et l'acide ascorbique ou ses sels conduit à la formation de NO et d'acide déhydroascorbique.

Dans un milieu comme la viande, la réaction précédente favorise la réaction de la nitrosomyoglobine. En effet, le pH du milieu est abaissé par l'acide ascorbique plus actif mais plus instable que l'ascorbate. Il y a donc formation du pigment grâce à la présence d'acide ascorbique qui permet entre autre de diminuer la dose de nitrites à des valeurs respectant la sécurité microbiologique pour l'aliment.

D'autres phénomènes encore mal expliqués coexistent avec la réaction d'oxydoréduction citée précédemment.

En effet, la diminution des teneurs en nitrite résiduelle serait induite par la présence de l'E300 qui réagirait avec les nitrites libres ou le NO. [7]

III.1.3 Activité de stabilisant du pigment.

La stabilité du nitrosohème, pigment caractéristique des salaisons, est augmentée en présence d'acide ascorbique ou de ses sels.

Il a été observé que la couleur du pigment est plus stable en présence de lumière ou de chaleur lorsqu'a été ajouté de l'acide ascorbique. De plus, son addition freine la formation des peroxydes responsables de la dissociation du pigment en agissant en synergie avec les tocophérols. [7]

Or, la dissociation du pigment se fait avec une libération ralentie de NO lorsqu'il y a excès de nitrite ou de NO libre. Lors de l'ajout d'acide ascorbique en présence d'un excès de NO ou de nitrites, on devine donc un effet retardant de dégradation du pigment grâce à la formation d'un complexe « acide ascorbique-NO » (ou « ascorbate-NO ») libérant progressivement le radical pouvant se lier au pigment (figure 5).

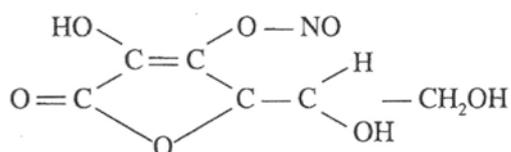


Figure 5: Composé formé par fixation d'un NO sur l'acide ascorbique.

III.1.4 Autres actions.

On peut noter, en plus des réactions citées précédemment, une action antinitrosamine qui serait liée au blocage des agents nitrosants (NO₂) par ces additifs. Cet effet est bénéfique car les nitrosamines sont réputées être cancérigènes à plus ou moins long terme.

Certains effets de la vitamine C ne sont pas recherchés, comme une action défavorable sur le salpêtre, génératrice de goûts désagréables liés à une réoxydation en NO₂ du NO en présence d'air et de nitrate. [5]

III.2 Les produits de panification.

III.2.1 Rappel de réglementation.

En France, l'emploi de l'acide ascorbique et ses sels est autorisé à dose maximale de 300 mg/kg de farine par l'arrêté du 14/10/91, mais dans la pratique les doses incorporées sont généralement plus faibles et dépendent de la technologie employée car le surdosage a un effet néfaste.

Au niveau européen, son utilisation est définie selon les règles du *quantum satis* (voir définition en V.2.2) à l'exception de denrées citées dans l'annexe II de l'arrêté portant sur des produits pour lesquels l'utilisation d'additifs est proscrite ou limitée.

III.2.2 Intérêt technologique.

L'acide ascorbique, lors de son incorporation dans la pâte, se transforme en acide déhydroascorbique aux propriétés oxydantes. Il facilite le travail de la pâte, améliore la tenue des pâtons et le développement à la cuisson en renforçant la tenacité du gluten. Son action est d'autant meilleure que la qualité de la farine est bonne.

Grâce à l'acide ascorbique, la durée de première fermentation est réduite et sa présence est indispensable pour les méthodes de panification dites de la « pousse contrôlée » et dans les pâtes destinées à être surgelées. Il freine la protéolyse du gluten en fin de fermentation et augmente la tolérance des pâtes. On obtient alors des pâtes moins collantes. Le résultat de l'incorporation de l'E300 est un volume de pâte plus important, une croûte brillante et non éclatée, une mie plus blanche et plus aérée.

Dans la biscotterie, la friabilité est légèrement augmentée.

III.2.3 Mode d'action sur le gluten.

Le gluten est la partie protéique de la farine constituée de deux matières albuminoïdes, la gliadine et la glutéine.

Elles forment une phase continue au sein de la pâte boulangère (à la différence des granules d'amidon et des alvéoles gazeuses) et confèrent sa propriété viscoélastique. [8]

En hydratant la pâte et en la pétrissant, le gluten constitue un réseau emprisonnant lors de la fermentation le CO₂ produit par les levures. (figure 6)

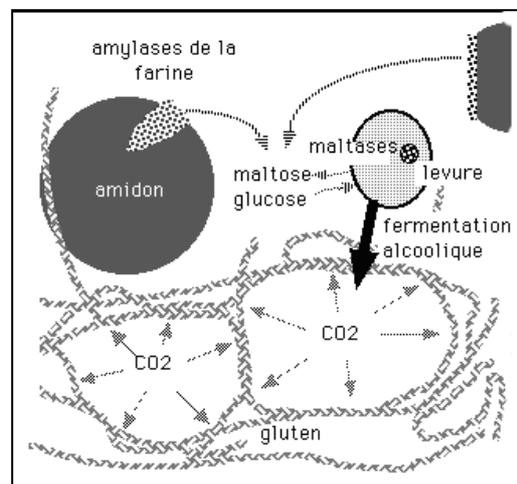


Figure 6: Schéma du rôle du gluten dans le piégeage du CO₂ produit lors de la fermentation.

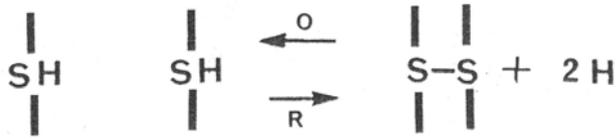


Figure 7: Schéma représentant les réactions d'oxydoréduction entre les groupes sulfhydryles et les

Les liaisons de type disulfures se forment entre les différentes protéines de la farine constituant ainsi le réseau glutineux auquel s'associent par d'autres types de liaisons les lipides, l'amidon et les sels minéraux.

L'ensemble formé par les groupes soufrés et les ponts disulfures possède alors une grande sensibilité aux réactions d'oxydoréduction. En effet, l'apparition d'une liaison disulfure correspond à l'oxydation de 2 groupements soufrés qui s'associent avec d'hydrogène (figure 7). [9]

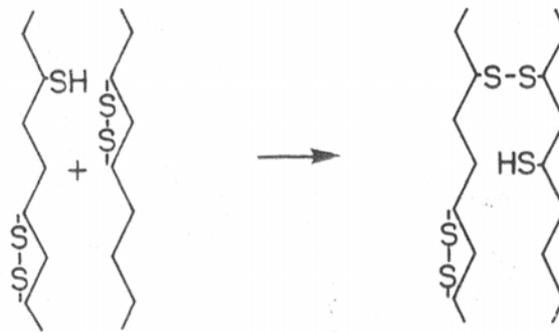


Figure 8: Schéma représentant les échanges de liaisons disulfures à partir de groupes sulfhydryles libres.

La cohésion du réseaux glutineux et sa ténacité sont renforcée par chaque pont disulfure apparu (figure 8). Ainsi tout oxydant, comme l'acide ascorbique, ajouté à la pâte entraîne la formation de nouvelles liaisons entre des groupes soufrés plus éloignés et renforce cette pâte. [9]

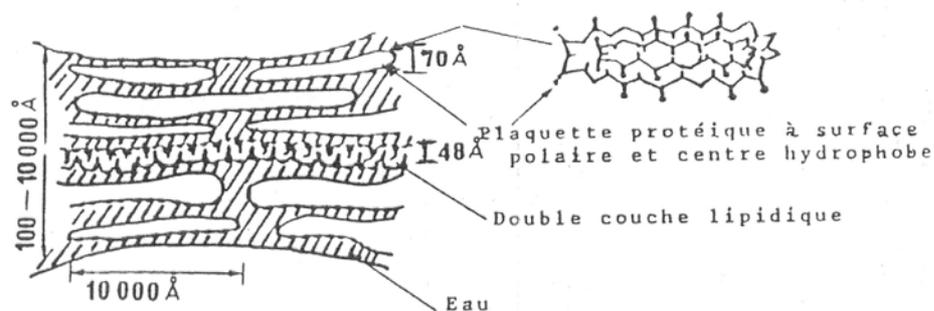


Figure 9 : Représentation de la structure du gluten d'après le modèle de Gorsskreutz.

III.3 Les boissons.

III.3.1 Les boissons aux fruits.

Les boissons aux fruits sont naturellement riches en vitamine C mais pour certaines raisons, l'industriel peut ajouter ce composé :

- soit pour restaurer dans la boisson la quantité initialement présente et perdue lors du processus de fabrication ;
- soit pour enrichir la boisson dans un but de communication commerciale sur cette valeur auprès du consommateur ;
- soit en tant qu'antioxygène pour assurer une meilleure conservation du produit au cours de son vieillissement.

En effet, la vitamine C est sensible à la chaleur et son taux dans le produit peut diminuer d'une façon très importante lors du traitement de pasteurisation par exemple. [10]

De plus, de nombreuses marques jouent sur les effets bénéfiques des vitamines ou de la vitamine C perçus par le consommateur, les industriels enrichissent donc leurs jus en vitamine C afin d'en faire un argument de vente : 67% des personnes interrogées préfèrent consommer des aliments à teneur garantie ou enrichis en vitamines (dont la C) et 39% optent pour des compléments alimentaires. (date non précisée, Centre d'Etude et d'Information sur les Vitamines/Louis Harris).

En tant qu'antioxygène, l'E300 réagit avec l'oxygène afin de protéger la boisson des réactions d'oxydation responsables de la décoloration des pigments et du brunissement de la boisson (figure 10). En aucun cas, dans ce type d'adjonction de la vitamine C en tant qu'additif, il ne peut être fait mention sur l'emballage d'une référence à la vitamine C en vue d'une opération de marketing. [6]

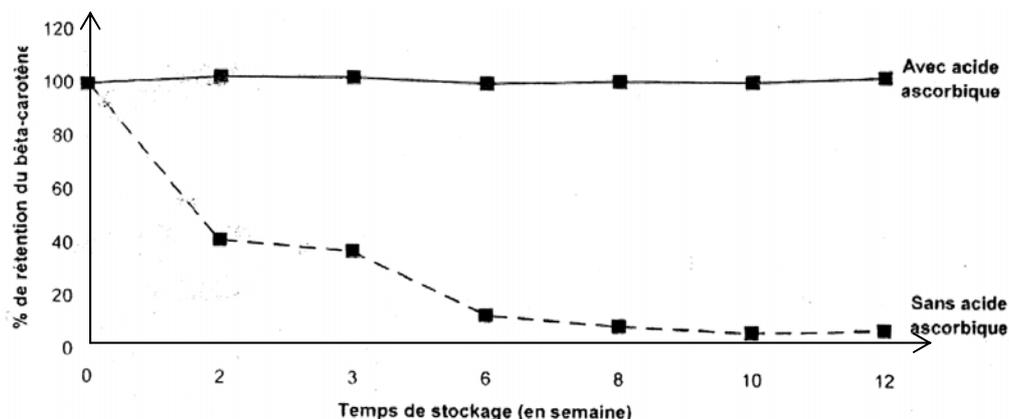


Figure 10 : Influence de l'acide ascorbique sur la stabilité du bêta-carotène dans une boisson aux fruits.

III.3.2 La bière.

Il est indispensable d'éviter tout contact avec l'air dès le moment où la bière n'est plus protégée par la levure. L'amélioration des moyens techniques (étanchéité des pompes, bouchage sur mousse, etc.) est insuffisante, ce qui nécessite donc l'emploi de ces additifs.

L'acide ascorbique (ou ses sels de Na ou Ca) est largement utilisé en brasserie en substitution du SO₂ dont le seuil de perception dans la bière (25 mg/L) est souvent proche des teneurs utilisées (Meilgaard, 1981). Il est autorisé pour éliminer l'oxygène dans la bière finie. Un cm³ d'air consomme 3,14 mg d'acide ascorbique. Son absence de toxicité justifie sa large utilisation en brasserie afin de stabiliser la couleur et le goût de la bière, tout en empêchant la formation de trouble. Son principal inconvénient est son instabilité à l'oxydation pouvant entraîner la formation de composés soufrés responsables de certains faux goûts. L'E300 est utilisé dans les principaux pays producteurs à l'exception de ceux respectant la *Rheinheitsgebot* (la loi de pureté de 1516 éditée par le Duc Guillaume IV de Bavière qui stipule que la bière ne doit être faite qu'avec de l'eau, du malt d'orge, du houblon, à l'exclusion de tout autre ingrédient). [7]

III.3.3 Le vin

Cet acide est un composant naturel du raisin contenu dans des proportions de quelques dizaines de mg/kg. Il peut protéger le vin contre les oxydations qui modifient la couleur, mais aussi la flaveur des vins (Blouin, 1998). Ce composé s'oxyde aisément à l'air, c'est pourquoi son utilisation se fait exclusivement lors de la mise en bouteille.

Il est essentiellement employé pour la conservation des vins blancs fragiles vis à vis de l'oxygène et les doses d'utilisation sont au maximum de 100 mg/L. [7]

III.4 Les conserves de légumes, à base de viandes et les plats cuisinés appertisés.

III.4.1 Conserves de légumes

Dans les conserves de légumes, les antioxygènes comme l'E300, associés à des acidifiants, permettent d'éviter l'apparition de phénomènes d'oxydation lors des traitements thermiques. Une utilisation combinée d'acide ascorbique ou de ses sels avec l'acide citrique est souvent réalisée par addition dans les liquides de couvertures ou dans les bains de blanchiment.

III.4.2 Conserves à base de viandes et plats cuisinés appertisés.

Dans les plats cuisinés appertisés et les conserves à base de viande, la multitude d'ingrédients utilisés peut engendrer de nombreuses interactions accentuées par la température lors des traitements thermiques. L'antioxygène le plus utilisé est l'acide ascorbique et ses sels qui évitent l'oxydation des pâtés, charcuteries et autres plats à base de viande (cassoulet, sauté de bœuf, choucroute,...). [7]

III.5 Les produits de la mer.

Etant donné la dépréciation rapide des produits de la mer due à des phénomènes oxydatifs, il est nécessaire d'utiliser des additifs dont ceux du type antioxygènes comme l'E300.

Après la mort de l'animal, il y a formation de peroxydes instables par l'ouverture des doubles liaisons des acides gras (très fragiles). Ces peroxydes, après des scissions successives, donnent des acides à courte chaîne, des composés aldéhydiques et cétoniques, générateurs de couleurs, de goûts et d'odeurs désagréables.

Ces processus d'altération ne sont pas d'origine bactérienne mais favorisés par la forte teneur en acides gras de certaines espèces de poissons et la grande proportion en acides gras insaturés, par l'oxygène, la lumière et la température, par les pigments et les enzymes dont les lipases et les lipoxygénases.

Les effets des traitements de conservation comme le saurissage, l'emballage sous vide ou sous atmosphère contrôlée, le stockage au froid et la mise à l'abri de la lumière et des ultraviolets (initiant les réactions d'auto-oxydation) ralentissent le rancissement. Mais les traitements cités peuvent n'avoir qu'un effet limité qui fait donc appel à l'utilisation d'antioxygènes comme l'E300. [7]

L'acide ascorbique en combinaison avec l'acide citrique dans une solution de trempage prolonge significativement les qualités des espèces comme le hareng, la morue, le maquereau, le saumon, la rascasse du Nord, la sole, le flétan.

« Des filets de poisson, plongés pendant 30 s dans une saumure de teneur en E300 de 1%, présentent ,après 8 mois de conservation à -18°C , des qualités organoleptiques jugées acceptables par rapport à un lot témoin. »

En effet, la vitamine C se fixe après les 10 à 20 premières secondes de trempage avec une intensité proportionnelle à la concentration du bain.

D'une manière générale, il est recommandé un trempage de 10 à 20 secondes dans des solutions de 1,0 à 1,5% d'E300 selon les espèces et la présentation afin de fixer dans la chair des teneurs en acide ascorbique de 0,2 à 0,4‰, seuil d'efficacité.

III.6 Les produits laitiers.

Etant donné la concentration non négligeable d'acides gras et donc la facilité des réactions de rancissements qui peuvent se produire, on utilise surtout les antioxygènes dont l'E300 et ses dérivés dans les laits concentrés, les laits en poudre et dans le beurre destiné aux industriels (vendus par quantité unitaire de 5 kg minimum). Il sont ajoutés à la dose maximale en poids de 0,05%. [7]

IV REGLEMENTATION

L'amélioration des qualités hygiénique, organoleptique et nutritionnelle des aliments est aussi exprimée par l'utilisation d'additifs alimentaires.

Ces produits, ajoutés au cours de l'élaboration du produit, sont soumis à une réglementation nationale, européenne et internationale stricte visant à garantir pour le consommateur la sécurité et la non-toxicité de l'aliment vis-à-vis de l'usage d'additifs alimentaires.

IV.1 La Directive 89/107/CEE du 21/12/1988. [3]

Cette Directive du Conseil Européen est « relative au rapprochement des législations des Etats Membres et concernant les additifs pouvant être employés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine ».

IV.1.1 Domaine d'application de la Directive.

Dans son Article 1er, cette Directive définit son champ d'application qui couvre tous les produits considérés comme additifs auxquels appartient les antioxydants comme l'acide ascorbique. Ces produits sont employés comme ingrédients dans la fabrication ou la préparation d'une denrée alimentaire et encore présents dans le produit fini.

IV.1.2 Définition de l'additif.

Voir plus haut : II.1

IV.1.3 Compléments d'information.

La directive définit dans une liste, les substances qui peuvent être utilisées en tant qu'additifs alimentaires et leurs conditions d'utilisation respectives. De plus, le Conseil y arrête la liste des denrées auxquelles ces substances peuvent être ajoutées, les conditions de cette adjonction ainsi que, le cas échéant, une limitation quant au but technologique de leur utilisation.

La Commission Européenne en accord avec le comité permanent des denrées alimentaires régit aussi l'établissement des critères de pureté et les méthodes d'analyse de celle-ci.

L'Europe, par cette Directive, permet à un Etat Membre, s'il le désire, d'interdire l'utilisation de certains additifs, ou le commerce de denrées alimentaires en contenant, sur son territoire. Dans le cas inverse, un Etat Membre peut utiliser provisoirement sur son territoire un additif ne figurant pas sur la liste établie.

Enfin, l'article 7 exige l'indication du nom ou du n° CE, dans un ordre décroissant de l'importance pondérale, des additifs utilisés et se retrouvant dans les denrées alimentaires. Cette indication est à porter sur l'emballage ou le conteneur des additifs destinés à la vente, au consommateur final ou à la fabrication des denrées.

IV.1.4 Application de la Directive 89/107/CE au cas de l'acide ascorbique.

Dans le cas de l'acide ascorbique en tant qu'additif alimentaire, celui-ci répond à des critères généraux d'utilisation.

En effet, l'addition d'acide ascorbique ne peut être approuvé que si un besoin technologique suffisant est démontré et si l'objectif recherché ne peut être atteint par d'autres méthodes économiquement et technologiquement utilisables [1], et si son emploi n'induit pas le consommateur en erreur (un produit contenant dans la liste de ses ingrédients l'additif E300 ne signifie pas forcément qu'il est présent dans un but thérapeutique ou curatif).

Un apport de propriétés bénéfiques pour la santé du consommateur, une impossibilité d'utiliser d'autres moyens pour la conservation de la qualité nutritive des aliments, pour l'accroissement de la conservation ou la stabilité du produit, pour aider à la fabrication, la transformation ou la préparation doit être démontré pour justifier l'utilisation de cet additif.

IV.2 Directive 95/2/CE du Parlement européen et du Conseil, du 20 février 1995.

Cette Directive est relative aux additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants tels que peuvent l'être définis les antioxydants comme l'acide ascorbique. Spécifique, elle fait partie de la directive globale de la directive 89/107/CEE.

C'est dans ce texte qu'est défini, en termes législatifs, les différentes variantes d'additifs dont celles d'antioxygènes, de conservateurs, de stabilisants auxquelles appartiennent l'acide ascorbique.

Selon les textes, l'acide ascorbique est défini comme un antioxygène mais il a aussi des fonctions technologiques d'acidifiant, de séquestrant, de renforçateur de goût et de stabilisant des produits secs ou des boissons.

IV.2.1 Définitions données par la Directive 95/2/CE..

- Les antioxygènes sont « des substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations provoquées par l'oxydation, telles que le rancissement des matières grasses et les modifications de la couleur ».
- Les conservateurs sont des substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations dues aux micro-organismes.
- Les acidifiants sont des substances qui augmentent l'acidité d'une denrée alimentaire et/ou lui donnent un goût acide.
- Les séquestrants sont des substances qui forment des complexes chimiques avec les ions métalliques.
- Les stabilisants sont des substances qui, ajoutées à une denrée alimentaire, permettent de maintenir son état physico-chimique. Les stabilisants comprennent les substances qui permettent de maintenir la dispersion homogène de deux ou plusieurs substances non miscibles, ainsi que les substances qui stabilisent, conservent ou intensifient la couleur d'une denrée alimentaire.

IV.2.2 Domaines d'utilisation autorisée et non-autorisée de l'acide ascorbique.

L'utilisation de l'acide ascorbique est réalisée selon le principe du *quantum satis*. C'est à dire qu'aucune quantité maximale n'est spécifiée mais que toutefois, cette substance doit être utilisée conformément aux bonnes pratiques de fabrication. La dose utilisée ne doit donc pas dépasser la quantité nécessaire pour obtenir l'effet désiré et à la condition de ne pas induire le consommateur en erreur (art.2 §8 de la Directive 95/2/CE du 20/02/1995, JOCE n°L61 du 18/03/1995).

L'acide ascorbique a pour cela d'intéressant qu'il peut être utilisé dans toutes les denrées alimentaires à l'exception :

- des denrées alimentaires non transformées, c'est à dire n'ayant subi aucun traitement entraînant un changement substantiel de leur état d'origine (sauf découpage, tranchage, désossage, surgélation...)
- du miel, au sens de la directive 74/409/CEE,
- des huiles et graisses d'origine animale ou végétale non émulsionnées,
- du beurre,
- du lait (entier, écrémé et demi-écrémé) et à la crème (entière ou en faible teneur en matières grasses) pasteurisés et stérilisés (y compris par procédé UHT),
- des produits à base de lait fermenté au moyen de ferments vivants, non aromatisés,
- de l'eau minérale naturelle au sens de la directive 80/777/CEE et à l'eau de source,
- du café (à l'exclusion du café instantané aromatisé) et aux extraits de café,

- du thé en feuilles non aromatisé,
- des sucres au sens de la directive 73/437/CEE ,
- des pâtes sèches,
- du babeurre naturel non aromatisé (à l'exclusion du babeurre stérilisé),
- des aliments pour nourrissons et enfants en bas âge mentionnés dans la directive 89/398/CEE, y compris les aliments pour les nourrissons et les enfants en bas âge qui ne sont pas en bonne santé.

En se référant à leurs législations respectives, l'additif E300 peut donc être utilisé dans :

- Les jus de fruits et nectars
- Les confitures extra et gelées extra
- Les confitures gelées et marmelades, et autres pâtes à tartiner similaires à base de fruits, y compris les produits à valeur énergétique réduite
- Les laits de conserve, totalement ou partiellement déshydratés
- Les fruits et légumes non transformés, congelés et surgelés.
- La compote de fruits,
- Les poissons, crustacés et mollusques non transformés, y compris lorsqu'ils sont congelés et surgelés,
- Les fruits et légumes en conserve,
- Les préparations de viande hachée fraîche, préemballées,
- Le pain préparé exclusivement à partir des ingrédients suivants : farine de froment, eau, levure ou levain, sel,
- Le pain courant français,
- Les pâtes fraîches,
- La bière,
- Le foie gras, le foie gras entier, les blocs de foie gras.

IV.2.3 Mode d'utilisation de l'E300.

Les études toxicologiques qui ont été réalisées sur les antioxygènes E300 à E309 (extraits ou synthétisés) montrent que ces composés ne posent pas de problème particulier quant à leur utilisation dans l'alimentation. Les doses journalières admissibles (DJA) répondent donc au principe du *quantum satis*. Cette conclusion répondant à l'opinion du Comité Scientifique Européen exprimée en 1990 et confirmée en 1995 après une étude sur le long terme de l'effet de l'acide ascorbique chez le rat. [7].

L'utilisation de l'acide ascorbique doit néanmoins tenir compte des critères de pureté approuvés. (Voir fiche plus haut).

CONCLUSION.

L'industrie dispose d'une panoplie de molécules dont la plupart sont à la fois efficaces et dénuées de toxicité. La série de composés antioxygènes dont dispose à l'heure actuelle l'industrie agro-alimentaire doit lui permettre, sous réserve d'une bonne étude de chaque problème et de précautions d'emploi, de protéger les constituants fragiles des aliments contre l'oxydation.

Sur le plan de la sécurité alimentaire, il subsiste de nombreux points d'interrogation pour des antioxygènes de synthèse. L'acide ascorbique a cet avantage d'être utilisé sciemment depuis plusieurs dizaines d'années. Son innocuité reconnue fait de cet additif un agent prioritairement utilisé dans la fabrication de nombreux produits tels que les charcuteries, le pain ou dans la stabilisation des boissons et des produits végétaux.

La vitamine C est donc utilisée comme adjuvant technologique pour éviter le rancissement oxydatif des aliments. Son action peut être plus efficace lorsque cette molécule est associée à des techniques réduisant l'apport en oxygène, par exemple, en stockant ou en opérant sous vide ou sous azote, ou en baissant la température pour ralentir la réaction d'oxydation.

Ainsi, l'acide ascorbique et ses sels sont traditionnellement utilisés dans la charcuterie sur les produits de salaison traités au nitrite car ils assurent une bonne formation du pigment. Ils jouent un rôle « anti-nitrosamines ». Les nitrosamines sont suspectées d'être à l'origine de cancers de l'estomac.

L'E300 est autorisé et utilisé dans les industries de panification et de cuisson (biscuits, etc.), dans les beurres destinés aux industriels, dans les huiles comestibles et les produits diététiques sous sa forme estérifiée de palmytate d'ascorbyle. Il est aussi utilisé dans les confiseries et confitures, dans la margarine et dans l'industrie laitière.

L'utilisation d'antioxygènes phénoliques de synthèse est sans doute appelée à diminuer au profit de molécules naturelles, plus sûres, qui sont autorisées telles que l'acide ascorbique et ses dérivés.

Les travaux scientifiques actuels sur une synthèse par la voie biotechnologique reflètent donc bien l'intérêt et la demande des industriels vis-à-vis de ce composé.

BIBLIOGRAPHIE

Par ordre d'apparition dans le texte.

[1] : Syndicat National des Producteurs d'Additifs Alimentaires, *Les additifs autorisés dans les produits alimentaires*. SYNPA, janvier 1996, 276p.

[2] : André BERKALOFF, *Bulletin des Biotechnologies n°199*. INRA, septembre 2002.
Document disponible en ligne sur <http://www.inra.fr>

[3] : Parlement Européen, *Directive du Conseil du 21 décembre 1988 relative au rapprochement des législations des états membres concernant les additifs pouvant être employés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine(89/107/CEE)*. Journal Officiel n°40 du 11 février 1989, 27 pages.

Document disponible en ligne sur <http://europa.eu.int/scadplus/leg/fr/lvb/l21067.htm>

[4] : Jean-Claude et Henri CHEFTEL, *Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments, vol.1*. Collection Technique et Documentation. Edition Lavoisier. PARIS, 1977. 381pages.

[5] : Manfred et Nicole MOLL, *Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques, 2^{ème} édition*. Collection Agro-Alimentaire. Editions DUNOD. Paris, 1998. 217 pages.

[6] : Claude BOURGEOIS, *Les vitamines dans les Industries Agro-Alimentaires*. Collection Sciences et Techniques Agro-Alimentaires. Editions Lavoisier-Tec & Doc. PARIS, 2003. 712 pages.

[7] : J.L. MULTON, *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires*. Collection Sciences et Techniques agro-alimentaires. Editions Lavoisier-Tec & Doc, APRIA. PARIS, 1992. 799 pages.

[8] : Jean CHEVALIER et Alain GHEEBRANDT, *Du blé au pain*. Document disponible en ligne sur : <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/blepain/3pain/pain2.htm>

[9] : R. GUINET et B. GODON, *La panification française*. Collection Sciences et Techniques Agro-Alimentaires. Editions Lavoisier-Tec & Doc. PARIS, 1994. 527 pages.

[10] : JAFFA Champion, *Le jus d'orange*. Document disponible en ligne sur : <http://www.oranges-juice.com/jus/tech2.htm>

TABLE DES ANNEXES