

“ L’art et la science
de la *caramélisation* ”



CARAMEL & SANTÉ

FAISONS LE POINT !

AVANT-PROPOS

Dans l'esprit du consommateur, le caramel est un produit associé au goût, au plaisir, à l'enfance...

Que sait-on réellement à propos du caramel ?

Le terme « caramel » ne se limite pas aux confiseries, il désigne divers produits en fonction des recettes et usages (denrées alimentaires, ingrédients pour l'aromatisation, additifs pour la coloration).

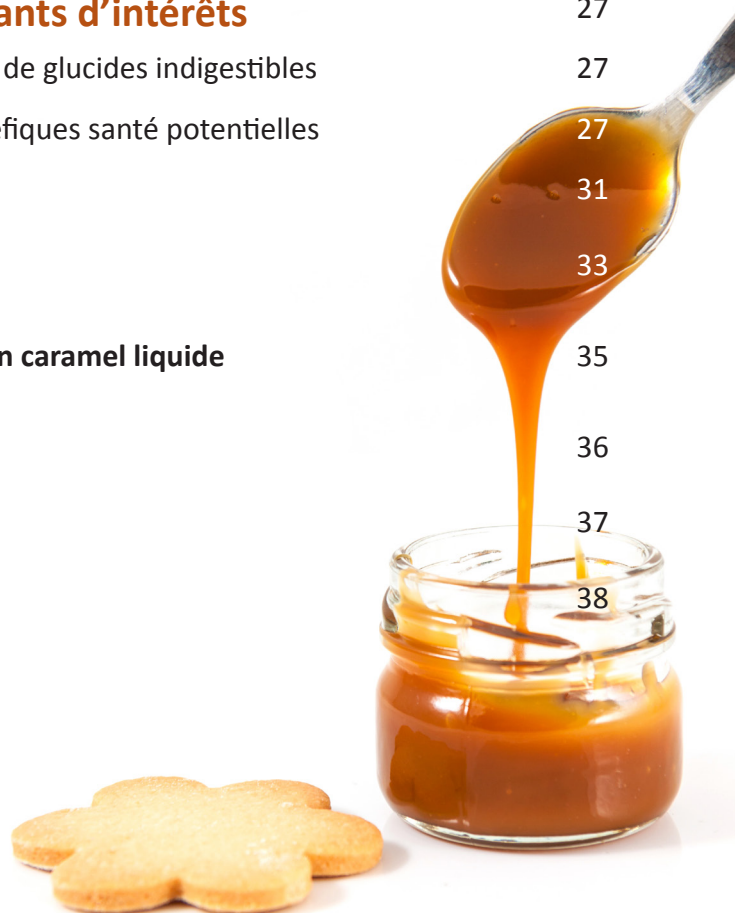
Pourquoi s'intéresser aux effets Santé du caramel ?

Le caramel est largement employé dans l'industrie agroalimentaire, ce qui a conduit au fil du temps à s'interroger sur le lien entre caramel et santé du consommateur.

Dans ce contexte, l'objectif de la présente monographie est de faire le point au sujet des connaissances relatives au caramel et plus particulièrement, aux caramels aromatiques et colorants.

SOMMAIRE

PARTIE 1 : Les caramels... Entrée en matière	5
1.1 Caramels aromatiques	5
1.2 Caramels colorants	5
1.3 Burnt sugars	7
1.4 Caramels spécialités	7
PARTIE 2 : Niveaux d'utilisation et de consommation des caramels	9
2.1 Caramels aromatiques et spécialités	9
2.2 Caramels colorants	10
PARTIE 3 : Composition et valeurs nutritionnelles des caramels	12
3.1 Chimie du caramel	12
3.2 Valeur nutritionnelle	17
PARTIE 4 : Caramels et Santé : risques potentiels	19
4.1 Une surveillance stricte des additifs alimentaires	19
4.2 Étude toxicologique des caramels colorants	21
4.3 Composés néoformés présents dans les caramels colorants	23
PARTIE 5 : Caramels et Santé : composants d'intérêts	27
5.1 Une valeur calorique moindre liée à la présence de glucides indigestibles	27
5.2 Dianhydrides de fructose et des propriétés bénéfiques santé potentielles	27
5.3 Pigments bruns des caramels colorants	31
CONCLUSION GÉNÉRALE	33
ANNEXE 1 : Exemple de procédé de fabrication d'un caramel liquide	35
GLOSSAIRE	36
LISTE DES ABRÉVIATIONS	37
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38





Pour réaliser un caramel ordinaire, il faut chauffer du sucre dans une casserole avec de l'eau et du jus de citron. Plus le sucre est chauffé longtemps, plus le caramel est foncé et fort en goût.

Il est possible d'ajouter d'autres ingrédients comme de la crème, du beurre, des extraits de fruits... afin de réaliser des caramels plus gourmands et plus originaux.

Recette de caramel maison

Ingrédients

1 kg de sucre

1 verre d'eau (25 cl)

1 cuillère à café de vinaigre ou de jus de citron

Mettre le sucre, l'eau et le vinaigre (ou le jus de citron) dans une casserole.

Chauffer jusqu'à ébullition puis remuer sans arrêt. Attendre que l'eau se soit entièrement évaporée. Retirer du feu dès que la coloration désirée est atteinte.



+



+



ou



PARTIE 1

Les caramels... Entrée en matière

Le mot « caramel », qui semble si familier, est en réalité utilisé pour définir plusieurs types de produits, dont les secrets sont encore loin d'être dévoilés. Le caramel est toujours un produit issu de la cuisson d'hydrates de carbone (sucres). Cependant, en fonction des recettes et des usages, le caramel entre dans la catégorie des denrées alimentaires (Exemple : confiserie de type caramel mou), des ingrédients utilisés pour l'aromatisation et la texture (caramels aromatiques et caramels spécialités) ou des additifs (caramels colorants).

1.1 Caramels aromatiques



Le **caramel aromatique** est défini par la norme AFNOR NF V00-100 comme étant « un liquide ou un solide de couleur brun pâle à brun foncé, soluble dans l'eau, obtenu par l'action contrôlée de la chaleur sur des sucres alimentaires. De faibles quantités d'acides organiques¹ peuvent être ajoutées au cours de la fabrication pour promouvoir l'hydrolyse des sucres². La dénomination de caramel peut se référer à sa matière première d'origine si elle constitue la seule substance glucidique mise en oeuvre » (exemple : caramel pur sucre).

Utilisés comme ingrédients par le consommateur ou dans l'industrie agroalimentaire, ce sont des caramels identiques aux caramels « maison » réalisés par le gourmet dans sa casserole ou le pâtissier dans son chaudron. Maîtrise des températures grâce à des cuiseurs de haute technologie, contrôle qualité rigoureux, garantie d'obtenir toujours le même produit, sont les avantages qu'apporte un procédé industriel par rapport aux procédés domestiques ou artisanaux.

¹Exemples d'acides pour promouvoir l'hydrolyse : acide citrique, acide acétique ; ²Décomposition par l'action de l'eau

1.2 Caramels colorants



Le **caramel colorant** est défini par la norme AFNOR NF V00-100 comme étant « un liquide ou un solide de couleur brun plus foncée, soluble dans l'eau, obtenu par l'action contrôlée de la chaleur sur des sucres alimentaires en présence ou non de composés chimiques promoteurs de la caramélisation et dont la destination principale est la coloration des denrées alimentaires ».

Utilisés comme additifs par l'industrie agroalimentaire, ces caramels peuvent être réalisés avec des promoteurs chimiques de caramélisation³ afin d'augmenter leur pouvoir colorant et garantir leur stabilité dans les milieux à colorer. Comme tous les additifs alimentaires, leur innocuité est démontrée au travers d'études toxicologiques validées par les autorités sanitaires européennes et internationales.

La grande variété de caramels colorants a conduit les autorités à produire des classifications sur la base des réactifs ou matières premières utilisées et de certaines propriétés d'usage. A l'échelle internationale, le **JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives** - a reconnu, dès les années 70, quatre classes de caramels colorants en fonction du réactif utilisé dans leur fabrication (ammoniacque, sulfite ou aucun réactif).

Chacun d'entre eux est plus connu sous les appellations 150a, b, c ou d selon le système international de numérotation (International Numbering System (INS)). Selon les règles d'étiquetage en vigueur au sein de l'Union Européenne, ils sont également nommés E150a, b, c et d ou encore Classe I, II, III et IV.

³Exemples de promoteurs de caramélisation : sulfite de soude, ammoniacque, sulfite d'ammonium

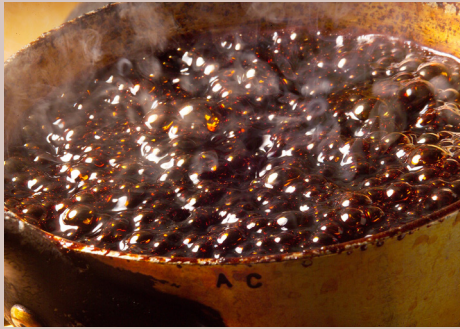
TABEAU 1 : LES DIFFÉRENTES CLASSES DE CAMELS COLORANTS

	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
Etiquetage selon la législation Européenne	E150a Colorant : Caramel ordinaire	E150b Colorant : Caramel de sulfite caustique	E150c Colorant : Caramel ammoniacal	E150d Colorant : Caramel au sulfite d'ammonium
Nuance de couleur	Brun-rouge	Brun-jaune-orangé	Brun-noir	Brun-gris
Composés sulfités	Non	Oui	Non	Oui
Composés ammoniacaux	Non	Non	Oui	Oui
Promoteur de caramélisation caractéristique	Aucun ou soude	Sulfite de soude	Ammoniaque	Sulfite d'ammonium
Stabilité - Alcool - Tanin - Acide	+ - -	+ + -	- - +	- + +
Principales applications	Eaux de vie Extraits de café Pet food Charcuteries Pains spéciaux	Apéritifs à base de vin Eaux de vie Extraits aromatiques	Bières Vinaigres Biscuits Sauces	Boissons gazeuses Pet food Sucrieries

- **Les caramels colorants de classe I** (E150a selon la codification européenne) sont les caramels « ordinaires » qui ne contiennent ni sulfites ni composés ammoniacués. Ils sont principalement employés dans les boissons fortement alcoolisés (whiskies, cognacs...).
- **Les colorants de classe II** (E150b), pour lesquels des sulfites non ammoniacués sont employés lors du processus de caramélisation, sont plutôt utilisés dans les boissons, telles que les apéritifs.
- **Les colorants de classe III** (E150c) sont obtenus en transformant des sucres en présence d'ammoniaque ou de sels ammoniacués. Plus stables et solubles dans les solutions salées, ils sont employés dans les soupes, les sauces, les bières, les biscuits et pâtisseries.
- **Les colorants de classe IV** (E150d) sont fabriqués en présence de composés sulfités et ammoniacaux et se caractérisent par une intense coloration favorisant leur usage dans les boissons non alcoolisées et acides de type sodas.

Les caractéristiques physico-chimiques des 4 classes de caramels colorants sont normalisées par le JEFCA et la Commission Européenne.

1.3 Burnt sugars



Certains caramels appelés « **burnt sugars** » correspondent à la fois à la définition du caramel aromatique et à celle du caramel colorant.

Produits uniquement à partir de sucres et d'eau, **sans utilisation de promoteurs de caramélisation**, ils apportent une réponse à une demande de plus en plus forte de produits « naturels ». Dans un souci de transparence et de non-tromperie du consommateur, le syndicat européen des fabricants de caramels (EUTECA) a publié un arbre décisionnel relatif à leur étiquetage. Un burnt sugar qui n'apporte que de la couleur à un produit fini doit être déclaré en tant que colorant E150a. S'il est possible de prouver qu'il apporte du goût au produit par le biais d'un test à l'aveugle, c'est un caramel aromatique.

1.4 Caramels spécialités



Les **caramels spécialités** sont des sucres caramélisés, auxquels sont incorporés des produits laitiers (lait en poudre ou concentré, beurre ou crème), des matières grasses végétales et parfois d'autres ingrédients tels que des extraits de fruits. La variété des dénominations (caramel dur ou mou, fondant « fudge », au beurre « toffee ») dépend de la composition, du degré de cuisson, de la forme du produit fini et de son goût. Ce sont des produits savoureux, fabriqués dans le respect des méthodes traditionnelles, à l'instar des fameux caramels au beurre salé de Bretagne.

→ Pour les caramels spécialités, pas de réglementation spécifique, mais des usages...

Les produits de confiserie de sucre ne sont pas définis par une réglementation spécifique en ce qui concerne leur composition, leur dénomination ou leur mode de fabrication. Le caramel, produit traditionnel français, est toutefois codifié depuis 1953 par les professionnels de la Confiserie⁴. Ce code est le fruit d'une démarche consensuelle et volontaire de la profession afin de préserver la tradition et la qualité des confiseries.

Les codes d'usages « caramels » ne concernent pas les caramels utilisés comme ingrédients ou additifs mais visent les produits de confiserie de sucre présentés au consommateur final.

⁴Les codes d'usages en confiserie. Chambre nationale de la confiserie (France).

TABLEAU 2 : PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS TYPES DE CAMELS

	Caramels aromatiques	Caramels colorants	Burnt sugars	Caramels spécialités
Dénomination	« Caramel (sucre, eau) ou caramel (sucre, sirop de glucose*, eau) »	Colorant : E150a, E150b, E150c, E150d	« Caramel » ou E150a	« Caramel au beurre » « Caramel au lait » « Fourrage caramel »
Matières premières	Sucres*, catalyseurs (exemples : jus de citron, vinaigre)	Sucres, promoteurs chimiques de caramélisation (exemples : soude ou sulfite d'ammonium)	Sucres*, eau	Sucres*, lait, beurre, matières grasses, miel, chocolat
Catégorie	Ingrédient	Additif	Ingrédient ou additif	Confiserie
Utilisation	Aromatisation de denrées alimentaires	Coloration de denrées alimentaires	Aromatisation ou coloration de denrées alimentaires	Confiseries prêtes à déguster Nappage, fourrage, inclusions, topping

*Le saccharose est souvent mélangé à du sirop de glucose, sirop de glucose-fructose ou sirop de sucre inverti pour augmenter la stabilité du produit.

NB : Les informations présentées dans cette monographie concernent plus spécifiquement **les caramels aromatiques et colorants**.



PARTIE 2

Niveaux d'utilisation et de consommation des caramels

Les caramels aromatiques et colorants sont classés respectivement comme ingrédients ou additifs alimentaires.

2.1 Caramels aromatiques et spécialités



Depuis notre plus jeune âge, nous consommons du caramel sous de multiples formes : riz au lait, crèmes desserts, flans, tartes aux pommes, œufs à la neige, pommes d'amour... Il suffit d'entendre le mot caramel et nous pensons tout de suite aux desserts sucrés !

Les caramels aromatiques et spécialités sont des ingrédients utilisés pour l'aromatisation, le fourrage ou le nappage. Produits polyvalents, ils sont déclinés en différentes gammes en fonction des applications : classique, texturé, doux, corsé, Bio, etc.

N'étant plus limité au secteur traditionnel de la confiserie, le caramel est aujourd'hui un ingrédient populaire retrouvé dans de nombreuses catégories de produits, salés ou sucrés, y compris des produits innovants pour sportifs.



La diversité des fabricants et des utilisations de caramels aromatiques et spécialités ne permet pas de faire une estimation de leur volume de production.

2.2 Caramels colorants

Commercialisé depuis plus de 100 ans, **le caramel colorant** représenterait plus de **80 % (en poids)** de tous les colorants ajoutés aux aliments que nous consommons

La consommation annuelle mondiale de caramel colorant est estimée à quelques **centaines de milliers de tonnes**



Les caramels colorants sont ajoutés aux aliments pour leur donner une coloration jaune à brune et sont largement utilisés dans une vaste gamme de denrées alimentaires telles que des boissons aromatisées sans alcool, les boissons alcoolisées, les confiseries, les soupes ou assaisonnements. Les boulangers ont recours au caramel pour renforcer la couleur et l'attrait des produits de boulangerie, depuis des décennies.

Le caramel est beaucoup plus foncé que d'autres alternatives telles que le sirop de malt ou la mélasse. En comparaison avec d'autres colorants naturels, le caramel ne se dégrade pas aux températures et pressions élevées appliquées lors de procédés d'extrusion par exemple [1].

En France, les caramels E150b, E150c et E150d utilisés comme colorants bruns, seraient présents dans 15,5% des boissons rafraîchissantes sans alcool (produits de type colas ou boissons au thé par exemple). Les colorants E150d (ou classe IV) représenteraient plus de 70% du marché des caramels colorants [2].

Focus au sujet de l'utilisation des caramels colorants dans les Boissons Rafraîchissantes Sans Alcool

Les boissons de type sodas peuvent contribuer de manière significative à la consommation de caramels colorants, notamment chez les grands consommateurs. Les sodas font partie des Boissons Rafraîchissantes Sans Alcool (BRSA), « *soft drinks* » en anglais. Cette catégorie comprend des boissons gazeuses et des boissons plates.

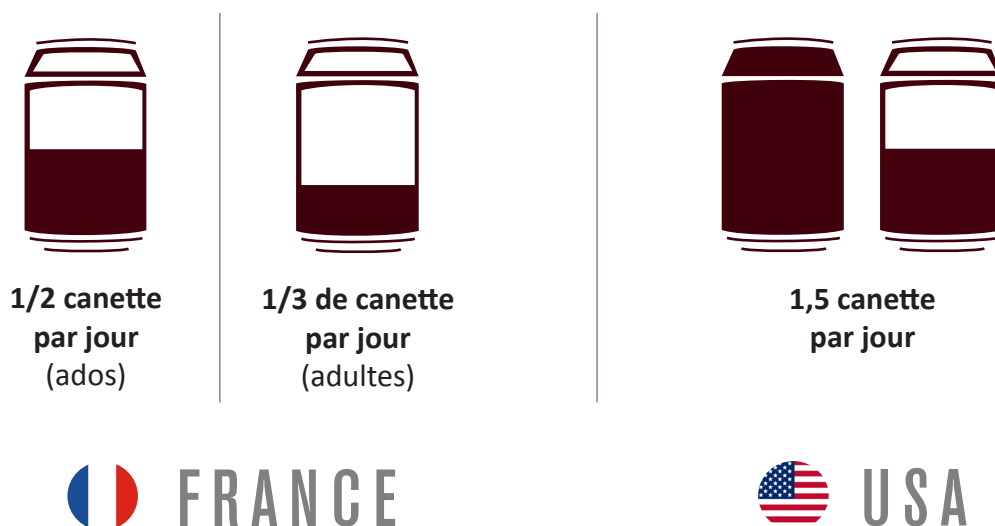


La consommation de boissons rafraîchissantes atteint **180 litres/habitant/an** aux États-Unis (soit l'équivalent d'1,5 canette par jour) et en moyenne **94 litres/habitant/an** en Europe. Les enfants et les jeunes adultes sont les plus grands consommateurs. Au niveau mondial, le marché est dominé par Coca-Cola Enterprises Inc. (CCE) qui est la plus importante entreprise de vente, de distribution et de production de boissons rafraîchissantes non alcoolisées conditionnées en bouteilles et en canettes au monde [3].

Les Français se situent parmi les plus petits consommateurs de BRSA en Europe : **60,8 litres/habitant/an**. Ils consomment deux fois moins de colas que les Belges, les Allemands et les Autrichiens.

En France, les adolescents consomment en moyenne l'équivalent d'une demi-canette de BRSA par jour et les adultes, un tiers de canette. Depuis 2003, la consommation de BRSA en France est restée stable chez les enfants et adolescents (114 à 111 ml/jour et 169 à 168 ml/jour respectivement) [4].

FIGURE 1 : ILLUSTRATION DE LA CONSOMMATION MOYENNE JOURNALIÈRE DE BOISSONS RAFRAÎCHISSANTES SANS ALCOOL EN FRANCE ET AUX ÉTATS-UNIS



Diminuer la consommation de glucides simples est un des objectifs nutritionnels de Santé Publique promu par les pays industrialisés.

La prévention du surpoids, de l'obésité, du diabète et des maladies cardiovasculaires ne repose pas seulement sur la réduction des apports en glucides simples ajoutés, mais passe aussi par une alimentation diversifiée et la pratique d'une activité physique. Consommés de temps en temps et en quantité raisonnable, les produits sucrés sont compatibles avec l'équilibre nutritionnel !

PARTIE 3

Composition et valeurs nutritionnelles des caramels

3.1 Chimie du caramel

Point commun aux différents types de caramels, ils sont produits par l'action contrôlée de la chaleur sur des sucres, à des températures généralement supérieures à 120°C. Une illustration du procédé de fabrication d'un caramel liquide est présentée en annexe 2.

La caramélisation peut se réaliser en présence de catalyseurs acides ou basiques. Ces catalyseurs sont des acides organiques, promoteurs de l'hydrolyse des sucres (dans le cas des caramels aromatiques) ou d'autres composés chimiques, promoteurs de caramélisation (dans le cas des caramels colorants), tels que l'ammoniaque ou des sulfites qui permettent d'intensifier la coloration. Leur utilisation permet ainsi de mieux maîtriser la stabilité et la qualité des produits finis suivant l'utilisation souhaitée du caramel.

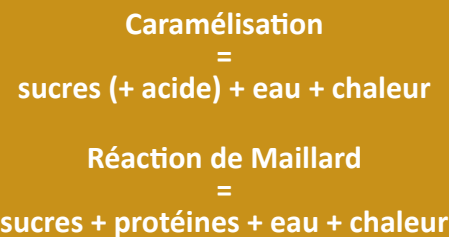
La caramélisation comprend une multitude de réactions chimiques : tout d'abord la déshydratation des sucres puis la condensation et l'assemblage (ou polymérisation) des molécules formées [5]. Ces réactions sont spécifiques aux traitements thermiques et à la nature du sucre utilisé.

Du point de vue du chimiste, le caramel est, d'une part, un mélange de petites molécules volatiles⁵ (5-10% en poids du caramel) qui donneront le goût et l'odeur du caramel et d'autre part, de molécules plus volumineuses non volatiles (90-95% en poids) qui sont responsables de la couleur [6]. La fraction non volatile du caramel est nettement moins connue que la fraction volatile [7].



Le saviez-vous ?

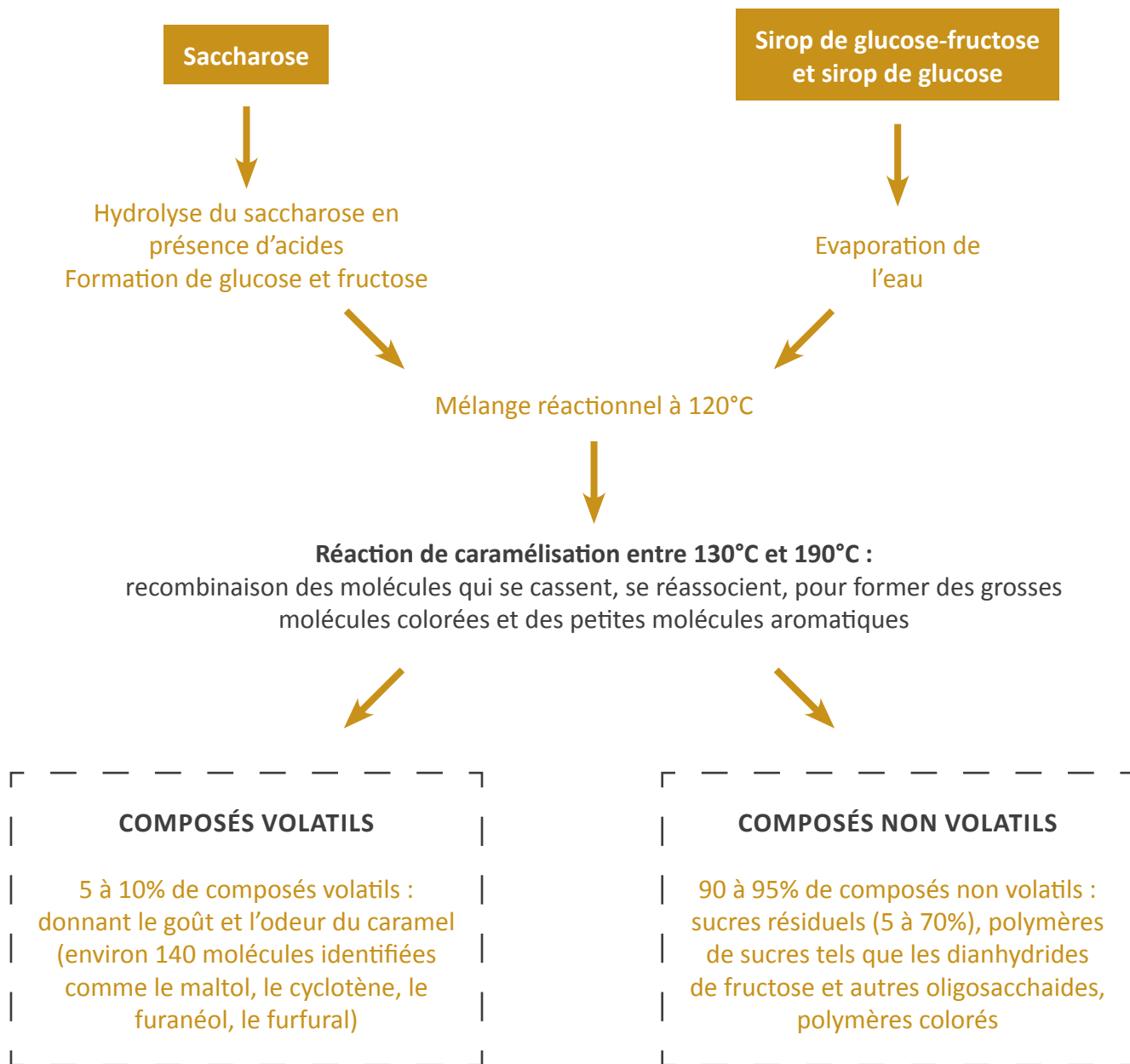
La caramélisation appartient au groupe des réactions de brunissement non enzymatique des aliments, comme la réaction de Maillard, responsable de la saveur des viandes grillées. Alors que la réaction de Maillard fait intervenir un sucre réducteur et une fonction aminée (qui est présente sur une protéine), la caramélisation n'implique que des sucres. La réaction de Maillard se produit entre 80°C et 120°C.



Une réaction apparentée à celle de Maillard se produit lors de la fabrication des caramels spécialités et des caramels colorants E150c et E150d (du fait de la présence de composés azotés).

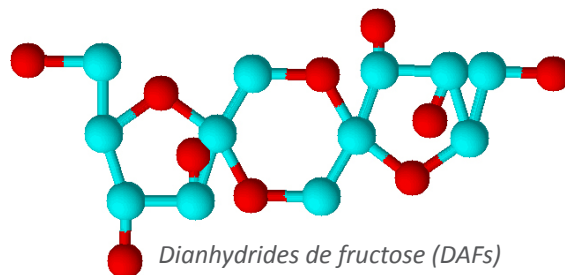
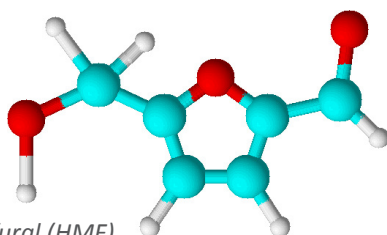
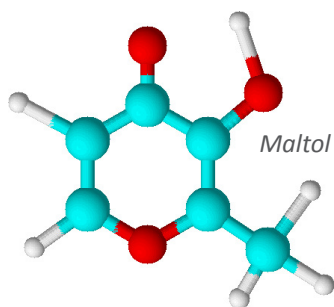
⁵Molécules qui s'évaporent facilement, susceptibles de se transformer en gaz, vapeur.

FIGURE 2 : PRINCIPALES ÉTAPES DE LA CARAMÉLISATION



Thèse de Laurianne Paravisini, 2013

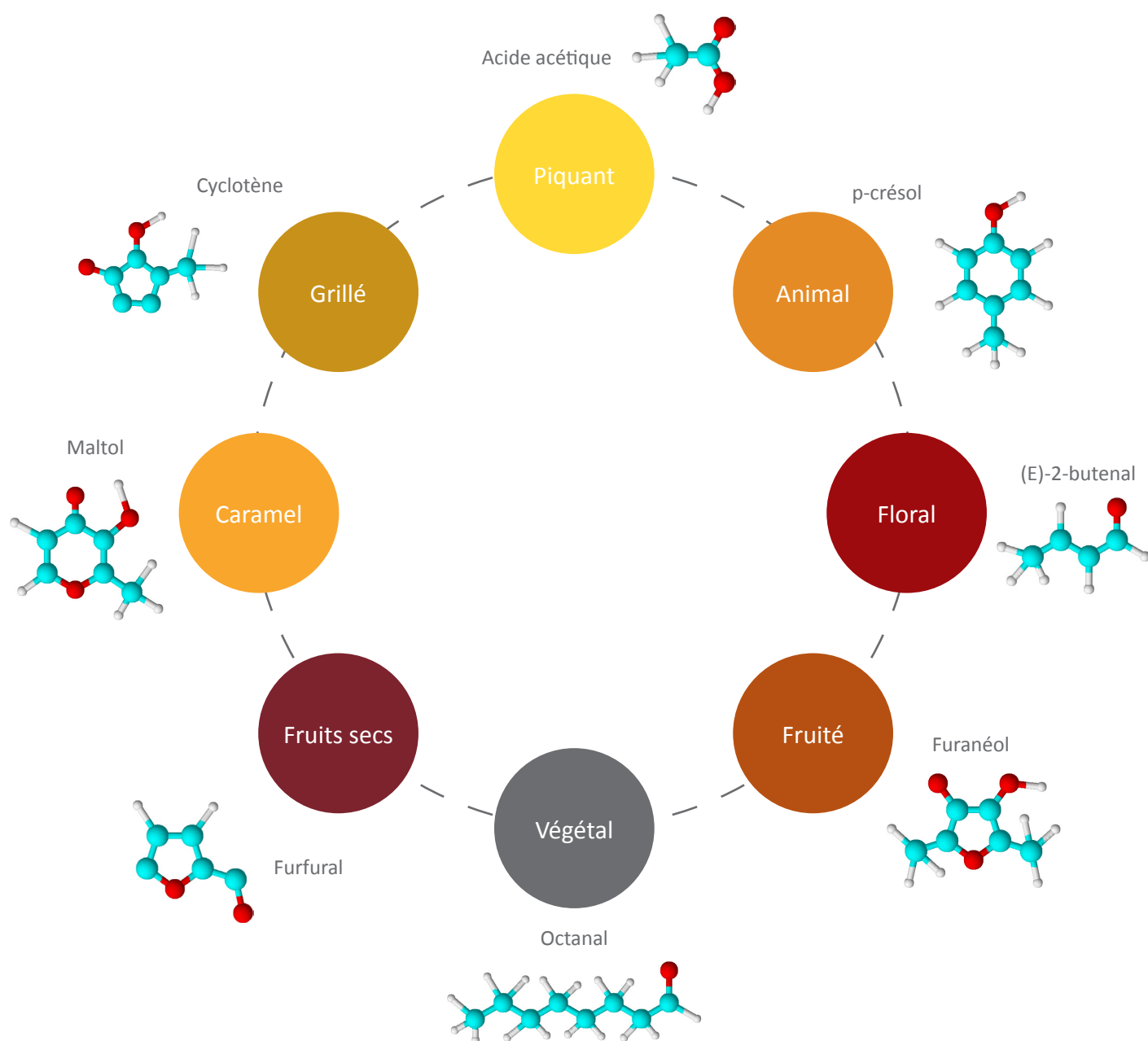
Thèse de Valérie Ratsimba, 2000



L'odeur du caramel : rôle des composés volatils

A l'heure actuelle, une centaine de composés volatils ont pu être identifiés, démontrant ainsi la richesse aromatique du caramel [8]. Toutes les molécules du caramel ne sentent pas individuellement le caramel mais c'est leur combinaison qui crée l'arôme typique du caramel, fruit d'un équilibre entre les notes caramel, fruité, fruits secs, végétal, animal, grillé, floral et piquant.

FIGURE 3 : COMPOSÉS VOLATILS DU CAMEL



Des composants non-volatils majoritaires mais moins connus

L'analyse de différents caramels aromatiques et colorants indique la présence de :

- sucres (1 ou 2 unités glucidiques) tels que le fructose, le glucose, **les dianhydrides de D-fructose (DAFs)** ou les glucobioses (diosides de glucose) ;
- oligosides (3 à 9 unités) dérivant de ces deux dernières entités [9].

Glucides, sucre, sucres... Quelle différence ?

D'un point de vue biochimique, les glucides sont des hydrates de carbone qui peuvent être classés en fonction de leur degré de polymérisation (DP)⁶.

Les glucides simples ou sucres, regroupent les monosaccharides (une seule unité ou DP 1) et les diosides ou disaccharides (2 unités) dont le sucre de table ou saccharose.

Les glucides complexes comprennent :

- les oligosides (de 3 à 9 unités) comportant 2 sous-groupes : les maltodextrines et les autres oligosaccharides parmi lesquels les fructo-oligosaccharides (FOS)
- les polysaccharides (DP \geq 10) regroupant l'amidon et les polysaccharides non amylacés

Les polyols ou glucides hydrogénés sont dérivés des mono-, di- ou oligosides obtenus par fermentation ou hydrogénation catalytique sous haute pression. Plus stables que les glucides non hydrogénés, ils présentent une valeur énergétique moindre que les glucides dont ils sont issus et une absence (ou faible) cariogénéité.

Les fibres sont des polymères glucidiques composés de 3 unités monomériques ou plus (DP \geq 3) qui ne sont ni digérés ni absorbés dans l'intestin grêle. Les fibres sont présentes naturellement dans les produits végétaux ou obtenues par synthèse à partir de matières premières alimentaires.

Le terme « glucides complexes » a été introduit pour distinguer les sucres dits « glucides simples » des autres glucides et notamment des polysaccharides.

Le fait que les glucides soient simples ou complexes ne préjuge pas de la manière dont ils seront digérés et utilisés par notre organisme mais, uniquement, de la façon dont ils sont structurés. Ainsi, les glucides simples comme les glucides complexes peuvent être totalement digérés ou, au contraire, échapper entièrement à la digestion.

⁶Le degré de polymérisation est le nombre d'unités associées.

Le profil glucidique des caramels dépend principalement de la matière première initiale : un caramel de fructose contient essentiellement des DAFs, un caramel de glucose des glucobioses et un caramel de saccharose les deux types de dimères.



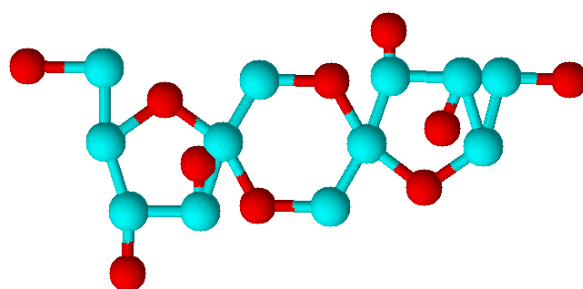
Les DAFs, en bref !

Les dianhydrides de fructose (DAFs) sont présents dans de nombreux caramels aromatiques et colorants.

Les DAFs sont formés par la condensation de deux molécules de fructose avec élimination de deux molécules d'eau et se caractérisent par la présence du pont spirodioxanique.

En 1994, Defaye et García Fernández ont analysé un caramel de saccharose commercial (Nigay Réf. 1395 SMA6) fabriqué à 160°C en présence de 0,1% d'acide et ont mis en évidence la présence de 5 isomères de DAFs constituant 18% en poids de ce caramel [10]. Ce n'est en fait pas moins de treize isomères qui ont été caractérisés et dont les structures ont pu être établies [11]. Plus le caramel aromatique présente un degré de caramélisation élevé, plus la teneur en DAFs augmente [12]. Des quantités de DAFs pouvant atteindre 80 % en poids ont été détectées dans certains caramels.

FIGURE 4 : STRUCTURE DE DIANHYDRIDES DE FRUCTOSE PRÉSENTS DANS LES CARAMELS



Les dianhydrides de fructose, de véritables « marqueurs de la caramélisation »

La découverte des DAFs trouve d'ores et déjà des applications dans la détection de « faux » caramels aromatiques. Des sirops aromatisés fabriqués à base de sucres, colorants et arômes peuvent en effet être utilisés comme alternatives aux caramels aromatiques dans certaines préparations. N'étant pas obtenus par l'action contrôlée de la chaleur sur des sucres, ils ne sont pas conformes à la définition des caramels aromatiques selon la norme AFNOR NF V00-100.

Alors comment démasquer les fabricants qui tenteraient de faire passer des sirops aromatisés pour des caramels ?

Une méthodologie utilisant la chromatographie en phase gazeuse, applicable en routine industrielle, a été mise au point en collaboration avec l'entreprise Nigay S.A.S. Traceurs du traitement thermique des sucres, les dianhydrides de fructose sont présents dans les caramels aromatiques mais sont absents des « faux » caramels. A l'heure où la traçabilité des produits est devenue un paramètre incontournable pour l'industrie agroalimentaire, ces résultats peuvent constituer une base pertinente pour prouver l'identité et l'authenticité d'un caramel.

Des polymères bruns de type mélanoidines, impliqués dans la coloration du caramel, sont également présents dans cette fraction non-volatile. Le processus de caramélisation appartient, avec la réaction de Maillard, aux réactions dites de brunissement non-enzymatique. Ces réactions impliquées dans les processus de transformation thermique des aliments, conduisent à la production de **mélanoidines**, pigments bruns à l'origine aussi bien de la couleur brune de la croûte du pain que de celle du caramel. Dès 1936, Von Elbe avait défini le caramel comme « un mélange de composés incolores dérivant du saccharose et de substances humiques brun-noires (les mélanoidines) » [13].

Les caramels colorants ammoniacaux (E150c et E150d), plus foncés, sont susceptibles de contenir les plus grandes quantités de mélanoidines.

3.2 Valeur nutritionnelle

Les facteurs utilisés pour calculer la valeur énergétique des principaux nutriments sont dérivés de la définition de l'énergie métabolisable d'Atwater. Le facteur d'Atwater pour les glucides est évalué à 4 kcal/g (17 kJ/g).

En Europe, la valeur énergétique est ainsi calculée à l'aide des coefficients de conversion (ou facteurs énergétiques) énumérés à l'annexe XIV du règlement (UE) n°1169/2011 [14].

Glucides : 17 kJ/g – 4 kcal/g

Fibres alimentaires : 8 kJ/g – 2 kcal/g

Protéines : 17 kJ/g – 4 kcal/g

Erythritol : 0 kJ/g – 0 kcal/g

Lipides : 37 kJ/g – 9 kcal/g

Polyols : 10 kJ/g – 2,4 kcal/g

Acides organiques : 13 kJ/g – 3 kcal/g

A titre d'illustration, une sauce caramel réalisée à partir de polydextrose, polymère glucidique non digestible, aura par conséquent une valeur énergétique moindre qu'un caramel de saccharose ou de glucose en raison du plus faible facteur de conversion applicable aux fibres (2 kcal/g).

NB : Le mode de calcul de la valeur énergétique n'est pas uniformisé au niveau international. Aux Etats-Unis, selon le code des règlements fédéraux (CFR) relatif à l'étiquetage des aliments, la valeur énergétique peut être calculée selon différentes méthodes : en utilisant les facteurs généraux ou spécifiques d'Atwater⁷, avec des mesures par bombes calorimétriques ou d'autres méthodes appropriées.

Concernant la valeur énergétique du caramel, elle dépend principalement de la composition de la fraction glucidique. Contrairement aux caramels spécialités dont la recette peut inclure d'autres ingrédients que les glucides (lait, beurre, extraits de fruits, chocolat, etc.), les caramels colorants et aromatiques ne contiennent, en effet, pas ou très peu de protéines ou de matières grasses.

⁷Décrits dans le tableau 13 de l'article «Energy Value of Foods--Basis and Derivation,» par A. L. Merrill and B. K. Watt., United States Department of Agriculture (USDA) Handbook No. 74 (version révisée, 1973).

TABLEAU 3 : VALEURS NUTRITIONNELLES DE DIFFÉRENTS CARAMELS

	Caramel aromatique Nigay 1395 SMA6	Burnt sugars Nigay SLB 725	Burnt sugar Nigay SLB 16000S
Matières premières	Saccharose, eau, acide citrique	Sirop de glucose, saccharose, eau	Saccharose, eau, acide citrique
Matières sèches (g/100g)	80,6	72,5	67,6
Glucides (g/100g)	80,4	71,9	67,2
Sucres (g/100g)	54,3	25,6	10,9
Dont Fructose	20,6	1,7	2,2
Dont Glucose	28,2	20,8	6,7
Fibres (g/100g)	4,4	13,0	14,7
Lipides (g/100g)	0	0	0
Protéines (g/100g)	0,2	0,2	0,2
Sodium (g/100g)	2,4	8,1	3,3
Valeur énergétique (kcal/100g)	313,6	262,5	240,4
Valeur énergétique d'une solution de sucre à même matière sèche (kcal/100g)	322,4	290,0	270,4

Analyses réalisées par l'Institut Scientifique d'Hygiène et d'Analyse en décembre 2015.

Bien que le caramel soit fabriqué à partir d'hydrates de carbone dont la valeur énergétique est de 400 kcal/100g, ces hydrates de carbone sont convertis lors de la caramélisation en composés dont une fraction ne serait pas totalement absorbée ou métabolisée (notamment des fibres).

En fonction des molécules regroupées sous le terme « fibres » (exemples : polydextrose, fructo oligosaccharides...), les méthodes analytiques pour leur quantification dans les aliments varient, ainsi que les teneurs en fibres mesurées. Les analyses présentées dans le tableau 3 ont été menées à partir de la méthode AOAC 2009.01. Cette méthode de mesure permet de doser les fibres solubles et insolubles dans un spectre plus large que la méthode AOAC 985.29 qui sous-estime ou exclut le dosage de plusieurs glucides indigestibles (dont l'amidon résistant et les oligosaccharides). Les résultats obtenus démontrent que le pouvoir calorique des caramels étudiés est plus faible que celui des glucides simples qui entrent dans leur composition de départ.

La démonstration scientifique du caractère indigestible de certains composants présents dans les caramels, pourrait aboutir à la reconnaissance d'une valeur énergétique moindre, à l'instar de l'érythritol, polyol qui peut être étiqueté sur la base de 0kcal/g en Europe ou « zero-calorie » aux Etats-Unis.

Caramels et santé : risques potentiels

Les caramels aromatiques et spécialités sont utilisés comme ingrédients et n'ont, par conséquent, pas fait l'objet d'études toxicologiques spécifiques. Cette partie sera donc orientée sur les caramels colorants qui sont des additifs alimentaires soumis à une surveillance sanitaire spécifique.

4.1 Une surveillance stricte des additifs alimentaires

Les additifs alimentaires sont des substances ajoutées intentionnellement aux aliments pour exercer certaines fonctions technologiques spécifiques, par exemple pour colorer (c'est le cas des caramels colorants) ou contribuer à la conservation des aliments. De manière générale, les additifs sont les denrées alimentaires les plus évaluées, aussi bien d'un point de vue technologique que toxicologique.

Tous les additifs alimentaires sont soumis à une évaluation exhaustive de leur sécurité afin de figurer dans une liste positive autorisant leur commercialisation en Europe. En 2008, la législation en vigueur a été consolidée au sein de plusieurs règlements. D'après le règlement (CE) n°1333/2008, les additifs alimentaires doivent être maintenus sous observation permanente et être réévalués chaque fois que cela est nécessaire, compte tenu des nouvelles informations scientifiques disponibles. Le règlement (CE) n°1129/2011 établit une liste de tous les additifs alimentaires autorisés dans les denrées alimentaires ainsi que les conditions d'utilisation.

Les additifs alimentaires autorisés peuvent être associés :

- à une **Dose Journalière Admissible (DJA)** à laquelle il est possible d'être exposé de façon répétée tout au long de la vie sans risque pour la santé
- à une **limite maximale d'utilisation** au sein de denrées alimentaires (ou dans certaines d'entre elles puisque chaque additif n'est autorisé que dans certaines denrées alimentaires)
- au « **quantum satis** » si au regard des données toxicologiques, aucun effet n'a été observé même aux plus fortes doses ou parce que les données scientifiques sont insuffisantes pour la déterminer



Qu'est ce que la DJA ?

La Dose Journalière Admissible (DJA) d'un composé est la quantité qui peut être consommée quotidiennement pendant toute la durée d'une vie sans risque pour la santé. La DJA est exprimée en mg par kg de poids corporel et par jour. Les DJA sont établies après évaluation des données toxicologiques disponibles. Dans un premier temps, il faut déterminer la plus haute dose qui n'induit pas d'effets négatifs chez l'animal. Une grande marge de sécurité est ensuite appliquée pour extrapoler à l'Homme : le facteur de sécurité est au minimum de 100. Ce facteur 100 correspond au produit de 2 composantes, un facteur de 10 pour la différence d'espèce entre l'Homme et l'animal multiplié par un facteur 10 pour tenir compte des différences de sensibilité entre les êtres humains.

Ce concept est utilisé dans de nombreux domaines et largement employé par les instances en charge de la sécurité sanitaire à travers le monde : l'EFSA en Europe, le Comité Mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et les agences nationales d'évaluation des risques (par exemple, l'Anses en France, l'AFSCA en Belgique, etc.).

Qu'est ce que la limite maximale d'utilisation ?

La plupart des additifs ne peuvent être utilisés que dans certaines denrées alimentaires et dans des quantités limitées. Ces teneurs maximales sont fixées par la réglementation. Les industriels peuvent tout à fait utiliser des quantités moindres.

Que signifie « quantum satis » ?

L'expression « *quantum satis* » indique qu'aucune quantité maximale n'est spécifiée, mais que l'industriel doit utiliser la « juste dose pour obtenir l'effet désiré ».



4.2 Etude toxicologique des caramels colorants

Depuis plus de 100 ans, les caramels colorants sont utilisés dans la fabrication d'une grande variété d'aliments et de boissons.

Dans les années 70-80, des études toxicologiques ont conduit à la subdivision des caramels colorants en 4 classes. La standardisation au niveau international des 4 classes a été réalisée par l'*International Technical Caramel Association* (ITCA). En 1985, l'ITCA a soumis les données relatives à la sécurité des caramels colorants au Comité Mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (JECFA), la Communauté Européenne, la FDA et d'autres agences en charge de la sécurité sanitaire à travers le monde. Les articles scientifiques relatifs à l'évaluation toxicologique des caramels ont fait l'objet d'un numéro spécial du journal *Food and Chemical Toxicology* publié en 1992 [15].

La conclusion de ces études est que la consommation de caramel dans sa globalité ne présente pas de danger pour l'homme. A ce titre, aucune dose létale médiane (DL50), indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance n'a pu être déterminée pour le caramel.

Sur la base des données disponibles, les caramels alimentaires autorisés au sein de l'Union Européenne ne seraient ni génotoxiques ni cancérigènes. Il n'existe pas de preuves démontrant qu'ils puissent présenter des effets indésirables sur la reproduction humaine ou pour le fœtus.

Les caramels colorants disposent d'une DJA fixée par les instances de sécurité sanitaire. Par ailleurs, au sein de la réglementation à destination des industriels, les caramels colorants ne disposent pas de limites maximales d'utilisation et sont donc soumis à la règle du *quantum satis*.

TABLEAU 4 : LISTE DES COLORANTS ALIMENTAIRES AUTORISÉS EN EUROPE SUR LA BASE DU PRINCIPE *QUANTUM SATIS*

Numéro E	Dénomination
E 101	Riboflavines
E 140	Chlorophylles, chlorophyllines
E 141	Complexes cuivre-chlorophylles et cuivre-chlorophyllines
E 150a	Caramel ordinaire
E 150b	Caramel de sulfite caustique
E 150c	Caramel ammoniacal
E 150d	Caramel au sulfite d'ammonium
E 153	Charbon végétal médicinal
E 160a	Caroténoïdines
E 160c	Extrait de paprika, capsanthine, capsorubine
E 162	Rouge de betterave
E 163	Anthocyanes
E 170	Carbonate de calcium
E 171	Dioxyde de titane
E 172	Oxyde et hydroxyde de fer



Doses Journalières Admissibles établies pour les caramels colorants

En 2011, l'EFSA a publié un avis suite à la **réévaluation complète de la sécurité des 4 classes de caramels colorants**. Des DJA ont été établies pour une **utilisation sûre** dans l'alimentation :

- Une DJA groupée de **300 milligrammes** par kilogramme de poids corporel par jour (mg/kg pc/jour) pour l'exposition combinée aux quatre classes de caramels colorants.
- Une DJA restrictive pour le colorant E150c de **100 mg/kg pc/jour**, afin de prendre en compte des incertitudes liées aux effets potentiels sur le système immunitaire de l'un de ses composants, le 2-acétyl 4-tétrahydroxybutylimidazole (THI).

En 2012, des données actualisées relatives aux niveaux d'utilisation des caramels colorants au sein de plusieurs catégories de produits finis ont été mises à la disposition de l'EFSA [16] par *FoodDrinkEurope*, association représentant l'industrie agroalimentaire à l'échelle européenne et le syndicat EUTECA (*European Technical Caramel Association*). Ces informations ont permis d'affiner le niveau de consommation de caramels colorants E150a, E150c et E150d en Europe. Les estimations en termes de niveaux de consommation du caramel E150b n'ont pas été réévaluées dans ce dernier avis car le risque de dépasser la dose acceptable est considéré comme faible, aux vues des données à disposition.

D'après l'EFSA, l'estimation de l'exposition combinée aux quatre caramels colorants ne dépasse pas la DJA groupée de 300 mg/kg de poids corporel/jour pour tous les groupes de population [17].

Seule exception, la DJA spécifique du colorant E 150c pourrait être dépassée dans des populations à risque (uniquement aux Pays-Bas) et des adultes ayant des niveaux de consommation élevés comme en Belgique, au Pays-Bas, en Irlande, au Royaume-Uni et en République Tchèque [17, Annexe C]. Afin d'éviter le dépassement de la DJA chez des adultes forts consommateurs de bières, le règlement (UE) n°505/2014 est venu renforcer la sécurité du consommateur en fixant une limite maximale d'utilisation du colorant E150c dans les bières et boissons maltées [18, 19].



Aux **Etats-Unis**, seules les substances autorisées par la Food and Drug Administration (FDA) sont permises dans les produits alimentaires et le cas échéant, par l'U.S. Department of Agriculture (USDA). Certaines substances, dont l'emploi a été jugé sans danger de manière générale (substances GRAS = Generally Recognized As Safe), sont d'emblée autorisées.

Le caramel est ainsi réglementairement reconnu comme une substance sûre, lorsqu'il est utilisé conformément aux bonnes pratiques de fabrication.

4.3 Composés néoformés présents dans les caramels colorants

Le traitement thermique des sucres conduit à la formation de multiples molécules dont quelques-unes peuvent être classées comme composés néoformés⁸ indésirables.

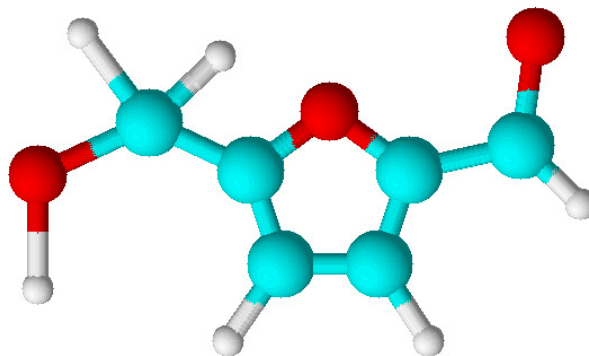
Ces composés pourraient présenter un risque pour la santé humaine en situation de consommation excessive et font par conséquent l'objet d'une surveillance particulière et pour certains, de valeurs seuils recommandées.

Il faut néanmoins souligner que pour étudier leur toxicité, ces molécules sont considérées individuellement. Par conséquent, les résultats obtenus font abstraction des effets synergiques ou antagonistes potentiellement observés au sein de leur matrice d'origine (exemples : présence de composants pro- et anti-antioxydants au sein d'un même produit).

a) L'hydroxyméthylfurfural (HMF)

Au cours de la caramélisation et plus généralement du traitement thermique, la déshydratation des sucres et notamment du fructose, conduit à la formation de composés dits « néoformés » tels que le 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde (HMF). Le HMF est le constituant principal de la fraction volatile du caramel. Il est accompagné d'autres molécules analogues, volatiles, responsables de l'odeur du caramel.

FIGURE 5 : MOLÉCULE D'HYDROXYMÉTHYLFURFURAL



Le HMF est présent dans les caramels aromatiques et colorants mais à des concentrations très variées (de quelques mg/kg à plusieurs g/kg). Plus globalement, cette molécule se forme dans de nombreux aliments exposés à un traitement thermique domestique ou industriel tels que les fruits secs, le café, le miel, le pain, le vinaigre ou les laits traités (pasteurisé, U.H.T.). Une teneur élevée en HMF, responsable d'une saveur amère, est à titre d'exemple l'indicateur d'un traitement thermique excessif du miel.

Lors de la réévaluation des caramels colorants par l'EFSA en 2011, le groupe scientifique sur les additifs alimentaires (Groupe ANS) a noté qu'il existait pour le HMF différentes données toxicologiques disponibles. Une étude menée dans le cadre du « National Toxicology Program » dirigé par le Ministère de la Santé et des Services Sociaux aux États-Unis a notamment évalué la toxicité du HMF pendant 3 et 13 semaines chez des souris B6C3F1 et des rats F344/N [20]. L'étude de cancérogénicité chez la souris a montré que le HMF pouvait induire des tumeurs hépatiques lors d'une administration de HMF entre 188 et 375 mg/kg, mais ces résultats sont considérés comme non pertinents pour l'évaluation des risques pour les humains selon l'EFSA [21].

⁸Composés qui ne sont pas présents dans les matières premières mais qui apparaissent lors des traitements tels que la cuisson.

Par ailleurs, le test biologique d'Ames permettant de déterminer le potentiel mutagène d'un composé chimique s'est révélé négatif pour le HMF. Néanmoins, le HMF pourrait être converti *in vitro* en 5-sulphoxymethyl-2-furaldéhyde (SMF) dont la mutagénicité a, quant à elle, été observée. D'après l'EFSA, sur la base des données toxicologiques disponibles, il n'existe pas de réponse cancérigène dans les études chez les rongeurs et aucune génotoxicité ou cancérogénicité démontrée chez l'Homme [21].

Aucune limite de teneurs en HMF n'est, à l'heure actuelle, fixée dans les caramels mais l'EFSA recommande de maintenir le taux de HMF le plus faible possible.

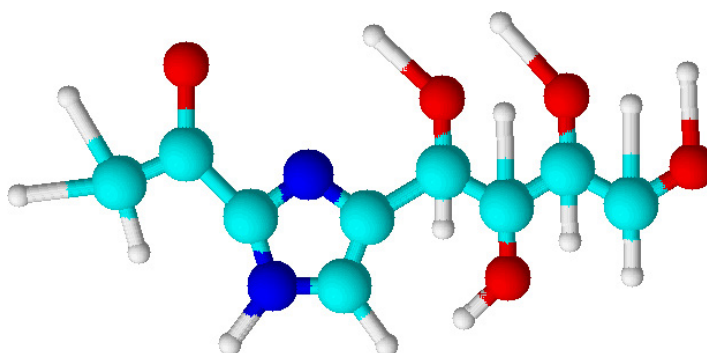
Trois études ont récemment mis en avant des effets positifs liés au 5-HMF [22, 23, 24]. Le HMF semble diminuer l'agglomération de l'hémoglobine S chez des patients atteints de drépanocytose et ainsi améliorer le transport de l'oxygène par les globules rouges [22]. Le 5-HMF jouerait également un rôle protecteur contre les dommages oxydatifs induits par une ischémie cérébrale chez le rat. Les résultats montrent que le 5-HMF inhibe la réduction du système APE / Ref-1 impliqué dans la réparation de l'ADN [23]. Il semblerait également que le HMF soit hépatoprotecteur en raison de ses propriétés antioxydantes [24].

b) Le THI

Les études toxicologiques menées dans les années 70 ont démontré que l'administration de caramels colorants E150c induit une diminution du nombre de lymphocytes, spécialement pour les animaux consommant un régime déficient en vitamine B6 (essais effectués sur souris et rats). Cet effet, réversible, a été lié à la présence du 2-Acetyl-4-tetrahydroxy-butylimidazole (THI), présent uniquement dans les caramels colorants E150c.

En revanche, une étude clinique menée chez des hommes âgés de plus de 65 ans déficients en vitamine B6 montre que l'absorption de caramel colorant de classe III à raison de 200 mg/kg de poids corporel par jour pendant 7 jours n'induit aucun effet sur le nombre de lymphocytes dans le sang chez l'Homme [25].

FIGURE 6 : MOLÉCULE DE THI



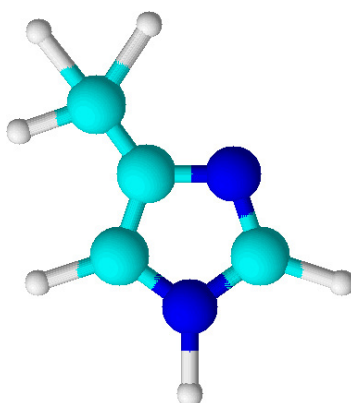
La teneur en THI est limitée à 10 mg/kg de caramel colorant E150c en Europe (Directive 2008/128/CE) et à 25 mg/kg dans le reste du monde, pour une intensité de coloration de 0,1. La concentration des composés néoformés est ramenée à une intensité de coloration fixe car plus le caramel est coloré, plus la quantité de caramel ajouté au produit fini sera faible. L'intensité de coloration est calculée par l'absorbance à 610 nm d'une solution de caramel à 1g/L.

c) Le 4-MEI

Le 4-Methylimidazole est connu depuis le milieu du 20^{ème} siècle pour ses effets convulsifs potentiels. En 2011, le 4-MEI a été classé dans le groupe des cancérrogènes possibles pour l'Homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (Volume 101 des monographies du CIRC, 2011), suite notamment à une étude d'exposition à long terme de la molécule pure sur des souris et des rats [26].

Cette molécule peut être formée dans les caramels colorants E150c et E150d, obtenus par le traitement thermique des sucres en présence d'azote dans les promoteurs de caramélisation mais également dans d'autres produits alimentaires comme le café.

FIGURE 7 : MOLÉCULE DE 4-MEI



EUROPE

En Europe, les teneurs maximales de 4-MEI dans les colorants E150c et E150d sont établies dans le règlement (CE) n°231/2012 de la Commission. Elles ne doivent pas dépasser **200 et 250 mg par kg de caramel colorant E150c et E 150d**, respectivement, pour une intensité de coloration de 0,1.



ÉTATS-UNIS

Aux **Etats-Unis**, le Food Chemicals Codex⁹ limite également la présence du 4-MEI à 250 mg/kg de caramel colorant pour une intensité de coloration de 0,1. La FDA estime qu'il n'existe pas un danger immédiat ou à court terme de la présence de 4-MEI au niveau attendu dans les aliments qui serait liée à l'utilisation de caramel colorant.

Pour veiller à ce que l'utilisation du caramel en tant que colorant alimentaire continue d'être sûre, la FDA a annoncé sur son site internet en 2014 réaliser une nouvelle revue exhaustive des données relatives à la sécurité du 4-MEI et réévaluer l'exposition potentielle des consommateurs au 4-MEI liée à l'utilisation de caramels colorants des classes III et IV dans les produits alimentaires.

⁹Définit les normes de pharmacopée aux Etats-Unis (United States Pharmacopeia).

Un cas spécifique à l'état de Californie : La proposition 65

Il s'agit d'une loi, adoptée par referendum en 1986, qui oblige les établissements commerciaux et les lieux de travail, à avertir le public d'un éventuel risque d'exposition à des produits chimiques cancérigènes (ajout d'un pictogramme d'avertissement de risque de cancer sur leurs étiquettes si l'exposition maximale n'est pas respectée).

En 2012, l'Etat de Californie a ajouté le 4-MEI, composé néoformé lors de la fabrication des caramels colorants, à la liste des produits cancérigènes. L'absorption quotidienne du 4-MEI est ainsi limitée à **29 µg** par personne.




CALCUL DE LA TENEUR LIMITE EN 4-MEI DANS LE CAMEL COLORANT POUR RESPECTER CETTE LIMITE D'ABSORPTION QUOTIDIENNE

En considérant que le niveau d'usage d'un caramel colorant à 0,25 d'intensité de coloration est de 2 g dans un litre de cola et que la consommation moyenne de cola aux États Unis est de 180 L par an, la teneur maximale en 4-MEI dans le caramel colorant serait de 30 mg/kg pour respecter l'exposition à 29µg par personne et par jour. En ramenant cette valeur à une intensité de coloration de 0,1, la concentration en 4-MEI dans le caramel doit être inférieure à 12 mg/kg.

Suite à l'inscription par la Californie du 4-méthylimidazole (4-MEI) sur la liste des cancérigènes probables en janvier 2011, les industriels du secteur ont poursuivi leurs efforts de recherche pour développer des caramels présentant de basses teneurs en 4-MEI et des caramels « clean label ». Les procédés de fabrication du caramel sont en perpétuelle amélioration pour diminuer la présence de molécules indésirables tout en conservant les caractéristiques de ces produits.

Les fabricants ont également investi dans la mise au point de nouvelles méthodes d'analyses plus précises pour détecter des teneurs en 4-MEI inférieures à 10 ppm (mg/kg) dans les caramels et inférieures à 10 ppb (µg/kg) dans les produits finis.

TABEAU 5 : TABLEAU RÉCAPITULATIF DES COMPOSÉS RÉGLEMENTÉS SUR LE CAMEL

Zone géographique	Europe 	USA 	Reste du monde 
Règlementation	Règlement (CE) n°231/2012	Food Chemicals Codex	JECFA
4-méthylimidazole E 150c	200 mg/kg*	250 mg/kg*	200 mg/kg*
4-méthylimidazole E 150d	250 mg/kg*	250 mg/kg* <i>Règlementation spécifique en Californie</i>	250 mg/kg*
2-acetyl-4-tetrahydroxybutylimidazole - E 150c	10 mg/kg*	non-défini	25 mg/kg*

*Rapporté à une intensité de coloration de 0,1

Caramels et santé : composants d'intérêts

5.1 Une valeur calorique moindre liée à la présence de glucides indigestibles

La valeur énergétique des glucides est calculée à l'aide du facteur de conversion de 4 kcal/g sauf s'ils contiennent des glucides indigestibles, telles que les fibres alimentaires.

Bien que les caramels soient fabriqués à partir de glucides simples, le processus de caramélisation conduit à la formation de composés glucidiques de nature différente des matières premières. Ainsi, une fraction des composés présents dans les produits finis serait indigestible. Cette hypothèse est confortée par les résultats d'analyses nutritionnelles présentés dans le chapitre 2.2 qui indiquent que les caramels sont *a minima* sources de fibres (conformément au règlement (CE) n°1924/2006). Dans le cas des échantillons analysés, du fait de la présence de fibres à hauteur de 15% environ dans les burnt sugars, la valeur énergétique de ces caramels est en réalité 10% plus basse que la valeur obtenue si l'on considère tous les glucides à 4kcal/g. Mais d'autres composés de faible poids moléculaire tels que les DAFs, qui ne sont pas dosés en tant que fibres par la méthode AOAC 2009.01 (voir chapitre 2.2), ont potentiellement un caractère indigestible qui reste à démontrer chez l'Homme.

D'autres analyses sont donc nécessaires pour mieux caractériser la fraction indigestible des caramels, probablement sous-estimée du fait de limites techniques (méthodes de dosage spécifiques aux caramels à développer).

5.2 Dianhydrides de fructose (DAFs) et des propriétés bénéfiques potentielles

Les DAFs sont présents dans certains végétaux soumis à un traitement thermique (produits alimentaires tels que les pruneaux d'Agen, la chicorée liquide et les raisins secs [27]) et peuvent également être obtenus par biosynthèse.

POTENTIELS EFFETS BÉNÉFIQUES DES DIANHYDRIDES DE FRUCTOSE

Plusieurs revues mettent en lumière les potentiels effets bénéfiques des DAFs [28, 29]. Certains auteurs leur associent notamment des propriétés prébiotiques, démontrées chez l'animal mais qui restent à confirmer chez l'Homme.

La définition d'un prébiotique nécessite les propriétés de « non digestibilité » et de « fermentescibilité » mais n'impose aucune caractéristique chimique. Les prébiotiques sont des composés, le plus souvent glucidiques, à courte chaîne (2 à 20 unités osidiques ou « sucres ») qui favorisent le développement du microbiote intestinal, notamment les bifidobactéries et les lactobacilles, contribuant ainsi à des bénéfices en termes de santé chez l'hôte.

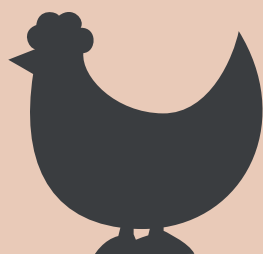
NB : Il n'existe pas de définition réglementaire des prébiotiques. A ce jour, les demandes d'allégations santé relatives à de potentiels prébiotiques ont été rejetées par l'EFSA.

Quel niveau de preuve dans la littérature scientifique au sujet du potentiel effet prébiotique des DAFs du caramel ?



Dès les années 90, des tests montrent que les oligosides dérivés du palatinose, qui contiennent des DAFs glycosylés, **favorisent la croissance de *Bifidobacterium bifidum in vitro*** [30]. Une étude de la fermentation de contenus du caecum de poulets *in vitro* indique également que **la concentration totale en acides gras à chaîne courte, notamment du propionate, serait augmentée** par l'ajout de plusieurs caramels à teneur élevée en DAFs [31]. **La croissance de certaines souches bactériennes (*Bifidobacteria*, *Lactobacilli*)** est notamment observée dans les milieux contenant un caramel aromatique de saccharose commercialisé par la société Nigay [31].

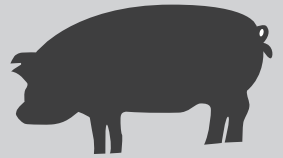
Concernant les études chez l'animal, les résultats d'une équipe japonaise montrent un impact de la consommation de 2% de DAF III (β -D-fructofuranose-1,2':2,3'-dianhydride) ou de raffinose sur la flore intestinale de rats [32]. L'ingestion de DAF III pendant 4 semaines induit **une augmentation des *Clostridia*** dans les matières fécales des animaux alors que l'ingestion de raffinose augmentait les *Bifidobacteria*. **L'effet bifidogène** de caramels de saccharose à teneur élevée en DAFs (>60%) consommés pendant 2 semaines a ensuite été démontré chez des rats avec inflammation colique [33]. Dans ce modèle, l'ingestion de caramels à teneur élevée en DAFs ou de fructo-oligosaccharides (FOS) augmente **la production d'acides gras à chaînes courtes au niveau du côlon** et **diminue significativement les dommages induits par la colite** au TNBS (modèle qui reproduit une atteinte semblable à la Maladie de Crohn).



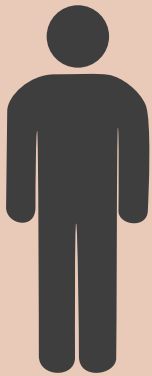
D'autres études réalisées sur des poulets montrent qu'une supplémentation en caramel de saccharose, caractérisé par la présence de DAFs (20% des oligosides), a pour effet de **stimuler la croissance de bifidobactéries dans le caecum** par rapport au régime contrôle [34]. Le contenu en matière sèche du caecum est plus faible chez les poulets nourris avec le régime caramel par rapport aux poulets nourris avec le régime contrôle. Chez le poulet, l'ingestion de caramel de fructose à teneur élevée en DAFs pendant 21 jours **augmente significativement le nombre de *C. coccoides*/*E. rectale***, et diminue les enterobactéries et *Escherichia-Shigella* comparativement au contrôle [31].

En Nutrition animale, l'utilisation des DAFs a été proposée comme alternative prébiotique aux traitements antibiotiques chez des poulets. Les caramels riches en DAFs testés étaient obtenus à partir de D-fructose, D-fructose et saccharose, et D-fructose et β -cyclodextrine. Dans ce modèle, les DAFs de caramels à teneur élevée en DAFs résistaient en partie à la digestion *in vivo* dans l'intestin grêle de poulets, étaient fermentés et **stimulaient sélectivement la croissance de certaines bactéries *in vitro*** [31]. L'utilisation de produits contenant des DAFs pour l'alimentation des animaux pourrait contribuer à les **protéger contre les infections de l'appareil digestif**.

Une étude s'est également intéressée à la modulation du microbiote intestinal de porcs via l'introduction au sein de leur régime alimentaire de 30 g par jour de caramel à teneur élevée en DAFs (18,5% D-fructose, 31,6% DAFs et 48% glycosyl-DAFs). L'alimentation avec le caramel enrichi conduit à une **augmentation significative du nombre de lactobacilles et *C. coccoides/E. rectale et Bacteroides***, malgré une diminution significative du nombre total de bactéries, comparativement aux relevés effectués chez les mêmes animaux après alimentation contrôle [35].



D'autres effets potentiellement bénéfiques pour la santé



Chez l'Homme, une étude clinique menée au Japon a mis en évidence le **caractère indigestible et peu fermentescible** des DAFs chez l'homme [36]. Il s'agit d'une étude randomisée en simple aveugle et cross-over (n=8; âge moyen 28 ans). Trois glucides ont été testés (10g de DAFs, lactulose ou saccharose dans 200 mL d'eau) à une semaine d'intervalle dans le cadre de tests respiratoires à l'hydrogène. Aucun changement des taux de glucose, fructose et insuline dans le sérum n'a été observé après ingestion de DAF III contrairement à l'ingestion de saccharose.

A noter que dans cette étude, les DAFs étaient ingérés sous forme de DAF III (>97%) extrait du *Lycoris radiata* (Amaryllis rouge du Japon). Le DAF III ne figure pas parmi les isomères majoritairement présents dans les caramels aromatisés. D'autres isomères pourraient ainsi avoir d'autres actions bénéfiques pour l'Homme qui restent à explorer.

Fe

Ca

Mg

Le rôle bénéfique des DAFs au niveau de **l'absorption intestinale du fer ou du magnésium** chez le rat a également été suggéré [37, 38]. Les DAFs pourraient notamment **prévenir l'effet inhibiteur des tannins sur l'absorption du fer** [38].

En Nutrition animale, une étude menée chez des veaux a récemment conclu que l'ingestion de DAF III améliorerait non seulement l'absorption des minéraux mais aurait également **un impact sur l'immunité** (augmentation de la concentration des IgG) [39]. Des résultats préliminaires obtenus chez de jeunes étudiantes indiquent que le DAF III pourrait enfin **augmenter l'absorption et la rétention du fer chez l'Homme** [40].

Des procédés d'enrichissement des caramels en DAFs sont dès à présent décrits. Les travaux d'Idri et al. ont notamment démontré la possibilité d'obtenir des caramels de fructose avec 50% de DAFs [41]. Le chauffage par micro-ondes permet d'obtenir ces rendements sur un temps de réaction dix fois plus court que les procédés thermiques conventionnels [42].

En bref,

En bref, les DAFs ont fait l'objet de nombreuses publications, notamment ces 10 dernières années au sein desquelles sont décrites des propriétés prometteuses :

- Potentiel effet prébiotique (croissance de certaines bactéries dites «bénéfiques pour la santé de l'hôte» telles que les bifidobactéries ou lactobacilles au sein du microbiote intestinal)
- Diminution des bactéries pathogènes
- Effet anti-cariogène
- Amélioration du transit intestinal
- Amélioration de l'absorption minérale (calcium, magnésium, fer)
- Stimulation de l'immunité
- Pouvoir calorique moindre d'un caramel à teneur élevée en DAFs versus un caramel classique
- Glycémie plus faible après l'ingestion de DAFs III versus ingestion de saccharose.

5.3 Pigments bruns du caramel

Au début des années 2000, une action de Coopération européenne dans le domaine de la recherche scientifique et technique (COST) a été menée sur le lien entre mélanoidines des aliments et santé [43]. Les principaux produits étudiés étaient le café, la bière et la croûte du pain. L'objectif principal de cette action était d'accroître les connaissances au sujet de la structure et des fonctions des mélanoidines et autres molécules apparentées au sein de différentes matrices alimentaires. Dans ce cadre, plusieurs méthodes ont été évaluées pour estimer la capacité antioxydante des mélanoidines et d'aliments standards.

Depuis, la caractérisation et le rôle des mélanoidines (notamment le potentiel effet antioxydant) ont fait l'objet de nombreuses études sur le café et plus minoritairement, sur la bière, le vinaigre, le miel ou certains produits céréaliers. D'après les résultats du projet Nutripan, certains polymères néo-formés lors de la cuisson du pain, semblables à des fibres solubles, pourraient être classés comme mélanoidines [44].

A ce jour, aucune donnée relative aux mélanoidines spécifiques du caramel n'a fait l'objet d'une publication scientifique.

Des études *in vitro* indiquent que l'activité des mélanoidines en tant qu'**anti-hypertenseurs** pourrait être d'intérêt afin de développer de nouveaux aliments fonctionnels qui permettent de contrôler la pression artérielle [45]. Si cette voie semble prometteuse, d'autres recherches sont évidemment nécessaires afin d'isoler les composés d'intérêt et d'étudier leur activité biologique anti-hypertensive *in vivo*. Plus largement, une revue a recensé les différentes activités biologiques potentielles des mélanoidines [46]. Des données obtenues *in vitro* indiquent que certains mélanoidines pourraient **inhiber la croissance de cellules tumorales**.

Les mélanoidines, et plus particulièrement les polymères de faible poids moléculaire, seraient en partie digestibles. En effet, environ 30 % de ces mélanoidines et/ou leurs produits de dégradation pourraient être absorbés au niveau intestinal et **présenter une activité antioxydante *in vivo***. Les mélanoidines indigestibles représentent également des composants d'intérêt quant à leurs bénéfices pour la santé humaine par **leur action prébiotique au niveau intestinal**. Grâce à leurs actions antioxydantes et antimicrobiennes, les mélanoidines pourraient enfin jouer **un rôle de conservateur et contribuer à préserver la qualité des aliments**.

Point limite de la caractérisation

A ce jour, il n'existe pas de réels standards. Seules des techniques de type Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permettent d'évaluer la structure de ces polymères bruns.

En bref,

Le processus de caramélisation appartient aux réactions dites de brunissement non enzymatique. Ces réactions conduisent à la production de mélanoidines, pigments bruns à l'origine de la couleur brune de différents aliments (café, bière, croûte du pain, caramel...).

Différentes activités biologiques potentielles ont été attribuées aux mélanoidines :

- Capacité antioxydante
- Activité anti-hypertensive
- Potentiel effet prébiotique
- Activité anti-microbienne, notamment en termes de conservation dans les aliments
- Inhibition de la croissance de cellules tumorales

Bien que les caramels colorants soient susceptibles de contenir des mélanoidines, leur caractérisation dans cette matrice spécifique n'a fait l'objet d'aucune publication.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le caramel « maison », utilisé notamment pour agrémenter des desserts, est fabriqué en chauffant dans une casserole du sucre blanc, de l'eau et éventuellement un produit acide (vinaigre ou jus de citron).

Le **caramel aromatique** industriel est fait exactement comme le fait la ménagère dans sa casserole mais sur des quantités plus importantes, avec une meilleure maîtrise des températures et donc une meilleure reproductibilité des caramels obtenus.

Les **burnt sugars** sont des caramels plus cuits, obtenus seulement à partir du traitement thermique des sucres. Ces caramels peuvent être considérés comme des caramels aromatiques s'ils modifient la saveur du produit final ou comme des caramels colorants s'ils modifient seulement sa couleur.

Les **caramels colorants** sont issus de la cuisson des sucres avec des promoteurs de caramélisation qui aident à la création de couleur intense et à la stabilité du colorant dans le produit final. En tant qu'additifs, ils sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire pour apporter une couleur brune à une gamme variée d'aliments.

La caramélisation est le traitement thermique de molécules simples (saccharose, glucose, fructose) pour former des milliers de molécules responsables du goût, de l'odeur et de la couleur caractéristique du caramel. Parmi ces molécules formées, certaines, consommées pures et à hautes doses par des animaux (rats, souris par exemple), sont considérées comme **des molécules suscitant des préoccupations**. Elles sont présentes dans certains caramels colorants à des concentrations de l'ordre du mg/kg.

Le caramel, dans son ensemble, a fait l'objet d'études toxicologiques poussées et un seul danger a été relevé : l'effet immunosuppresseur de la molécule de THI, présent dans une classe de caramel colorant (classe III). Cet effet ne concerne que les animaux ayant une diète déficiente en vitamine B6. De plus, cet effet est réversible.

D'un autre côté, certaines molécules du caramel se révèlent comme **potentiellement bénéfiques sur le plan nutritionnel**. Des études ont mis en avant de potentiels effets prébiotiques pour les dianhydrides de fructose et quelques autres oligosaccharides (présent à l'ordre de quelques centaines de g/kg dans certains caramels). Les mélanoidines ont également fait l'objet d'études montrant des effets bénéfiques intéressants pour l'Homme, notamment des effets antioxydants. Les molécules responsables de la couleur du caramel appartiennent à cette famille de composés. Bien que les matières premières soient principalement des glucides simples, le processus de caramélisation induit la formation de fibres alimentaires présentes dans les produits finis d'où une valeur calorique moindre de caramels à teneur élevée en DAFs en comparaison à d'autres produits sucrés. Les analyses nutritionnelles confirment que la teneur en fibres des caramels, relativement importante bien que potentiellement sous-estimée, varie en fonction des matières premières et des procédés de fabrication de quelques grammes à plus de 15 g/100g.

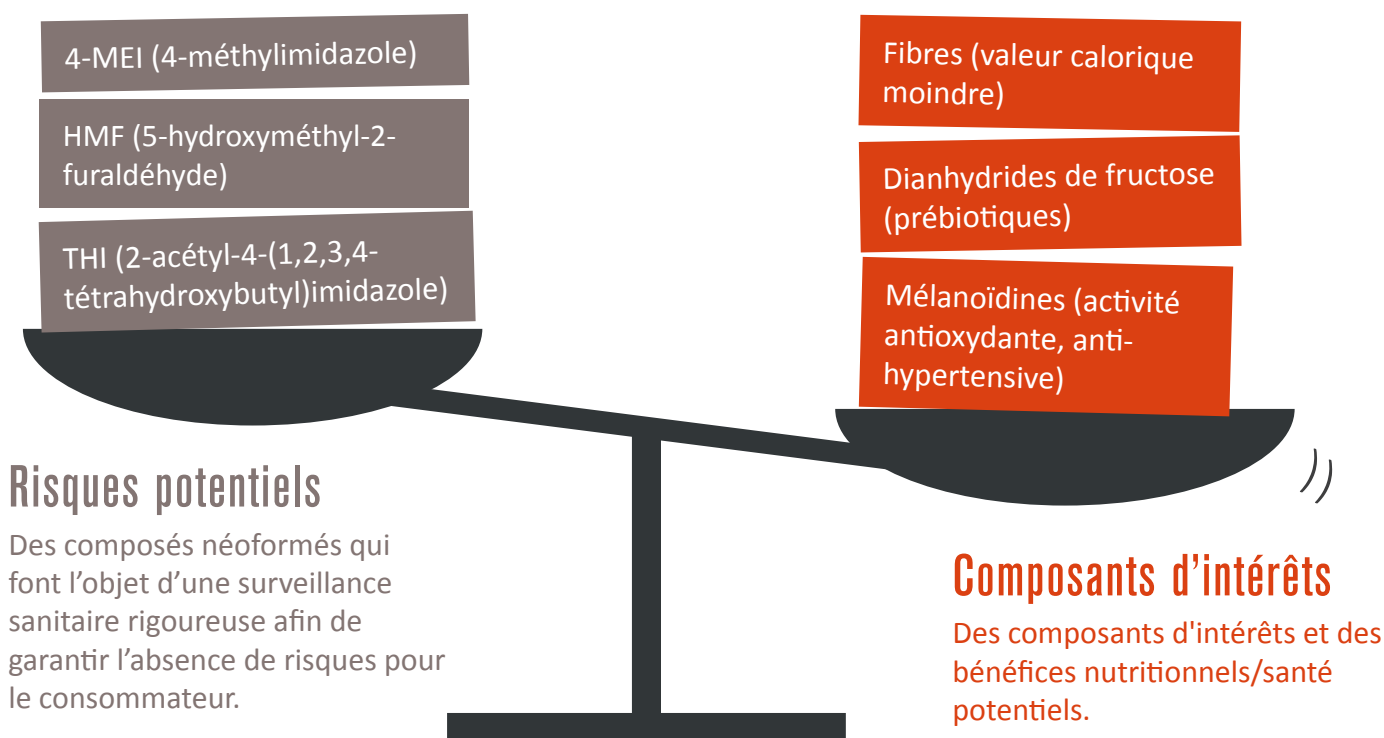
La demande d'aliments fonctionnels est en plein essor et répond aux attentes de consommateurs de plus en plus conscients du lien entre alimentation et santé. Le développement de caramels à valeur nutritionnelle ajoutée, présentant une moindre valeur énergétique ou des effets santé démontrés est une piste d'innovation prometteuse.

Le fait que la matrice « caramel » soit spontanément associée au plaisir et à la gourmandise ne doit pas être un frein, à l'instar de la démarche de l'entreprise Barry Callebaut qui a obtenu une allégation de santé pour son chocolat ACTICOA®. Approuvée en 2013, l'allégation de santé de Barry Callebaut a été la première à bénéficier de la reconnaissance d'un effet bénéfique dans le secteur du cacao et l'industrie du chocolat. De plus, l'allégation autorisée bénéficie d'un libellé relativement simple à comprendre pour les consommateurs : « Les flavanols de cacao aident à préserver l'élasticité des vaisseaux sanguins, ce qui contribue à une circulation sanguine normale. »

Quelque soit le composant d'intérêt étudié (mélanoidines, DAFs), il doit être raisonnablement possible, dans un régime alimentaire équilibré, et en cohérence avec les recommandations nutritionnelles actuelles, de parvenir à la quantité de denrées alimentaires et au mode de consommation requis pour observer l'effet potentiel allégué.

Le caramel est donc un mélange de molécules qui, à des doses bien supérieures à celles retrouvées dans le caramel et réglementées par les autorités compétentes, peuvent avoir des effets néfastes sur des animaux et d'autres molécules ayant des effets bénéfiques potentiels pour la santé.

FIGURE 8 : BALANCE BÉNÉFICES / RISQUES DU CAMEL



Le caramel n'a pas encore délivré tous ces secrets puisque la caractérisation de ces molécules est loin d'être terminée. Des années de recherche sont encore nécessaires pour connaître la teneur totale en fibres et en mélanoidines du caramel, et leurs effets sur la santé, principalement au niveau du microbiote, ainsi que d'autres effets nutritionnels inédits que l'on pourrait associer à cet aliment plaisir.



Annexe 1 - Exemple de procédé de fabrication d'un caramel liquide

1

Sélection de matières premières de qualité :

- sucre (betterave, canne à sucre)
- sirop de glucose (issus de blé, maïs...)



2

Réception et contrôle des matières premières par les techniciens de laboratoire

3

Stockage des matières premières et préparation des ingrédients entrant dans la fabrication du caramel

4

Transfert des matières premières dans le cuiseur pour une cuisson maîtrisée en temps et en température sous l'oeil vigilant des opérateurs de fabrication qui enregistrent chaque étape pour garantir la traçabilité

5

Transfert du caramel dans une cuve intermédiaire afin de le refroidir et d'y effectuer les contrôles physico-chimiques nécessaires : couleur, matière sèche, densité, pH, viscosité...

6

Transfert de la cuve intermédiaire à la cuve de stockage, indispensable pour filtrer le caramel liquide et éliminer tout corps étranger

7

Aussitôt que le laboratoire de contrôle valide sa qualité, le caramel, maintenu et stocké à température constante, sera conditionné selon l'emballage souhaité et étiqueté

8

Le caramel chaud passe par une poche de filtration finale de sécurité afin de garantir l'absence de corps étranger et est conditionné dans les emballages préalablement étiquetés

9

Une fois le caramel conditionné, il est préparé (palettisation, filmage, étiquetage..) et pris en charge par le service expéditions pour l'édition des documents (bulletin d'analyse, bon de livraison...)

10

Les caramels sont ensuite livrés par un transporteur chez le client pour qu'il puisse les intégrer en tant qu'ingrédients ou additifs dans ses produits finis (boissons, alcools, produits laitiers, biscuits, chocolats, soupes, sauces...)

Différents procédés de cuisson : procédé discontinu ou batch de caramélisation effectué selon une méthode traditionnelle dans un cuiseur ou « chaudron », une cuisson continue avec chauffage aux micro-ondes ou en réacteur, cuisson-extrusion, etc.

Dextrose : Glucose pur obtenu par hydrolyse d'amidon.

Facteur d'Atwater : Les facteurs d'Atwater représentent l'énergie métabolisable (EM) procurée par les macronutriments dans les aliments mixtes. Ils sont dérivés de l'énergie brute (EB) du macronutriment, de laquelle est soustraite la perte d'énergie due à l'urine (EU) et aux fèces (EF).

Fibres : Glucides non digestibles qui proviennent principalement des produits d'origine végétale, fruits, légumes et produits céréaliers complets.

In vitro : Qualifie des réactions ou expériences réalisées en laboratoire, en dehors d'un organisme vivant.

In vivo : Qualifie un processus biologique observé/étudié dans un organisme vivant, par opposition à in vitro.

Polydextrose : Glucide complexe obtenu en condensant à haute température du D-glucose et du D-sorbitol, en présence d'acide citrique.

Polymérisation : Assemblage de plusieurs molécules identiques afin d'en former une plus volumineuse.

Polyol : Les polyols sont des glucides hydrogénés qui ont une valeur énergétique moindre et ne provoquent pas de caries dentaires.

Sirop de glucose : Matière sucrante produite par hydrolyse de l'amidon. Contient du glucose et d'autres glucides de différents degrés de polymérisation. Peut s'obtenir à partir de blé, maïs, pomme de terre, manioc, riz...

Sucre inversé : Solution de glucose et fructose en proportions égales, obtenue par hydrolyse du sucre (saccharose).

Sucre ou saccharose : Sucre commercial en poudre ou en morceaux retrouvé sur nos tables. Extrait de la canne ou de la betterave à sucre, il s'agit du saccharose pur, dimère de glucose et de fructose..

Sucres : Les « sucres » regroupent tous les oses et diosides (degré de polymérisation égal à 1 ou 2) présents dans une denrée alimentaire, à l'exclusion des polyols (7).

Liste des abréviations

DAFs	Dianhydrides de fructose
DJA	Dose Journalière Admissible
DP	Degré de Polymérisation
EFSA	Agence Européenne de Sécurité des Aliments
EUTECA	Association technique européenne du caramel
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
FDA	Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux
FOS	Fructo-Oligosaccharides
HMF	Hydroxyméthylfurfural
ITCA	Association technique international du caramel
JECFA	Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires
4-MEI	4-Méthylimidazole
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
THI	2-Acetyl-4-tétrahydroxy-butylimidazole
USIPA	Union des Syndicats des Industries des Produits Amylacés et de leurs dérivés

- [1] Sengar G, Sharma HK. (2014). Food caramels: a review. *J Food Sci Technol. Sep*;51(9):1686-96.
- [2] Jacquot M, Fagot P, Voilley A (2011). La couleur des aliments : De la théorie à la pratique. Coll. Sciences et techniques agroalimentaires. Edition Lavoisier
- [3] Panorama des industries agroalimentaires, Edition 2014, Sous classe 10.89Z Fabrication d'autres produits alimentaires n.c.a.
- [4] Enquête Comportements et consommations alimentaires en France (CCAF), CREDOC 2013.
- [5] Analyse des caramels liquides : développement et validation de nouvelles méthodes basées sur la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle (LC-LC). Doctorat en Sciences Spécialité Chimie, Cédric Moretton (2009). Thèse CIFRE financée par la société NIGAY.
- [6] Tomasik P et al. (1989). The thermal decomposition of carbohydrates. Part I. the decomposition of mono-, di- and oligo-saccharides. *Adv. Carbohydr. Chem.*, 47, 203-277.
- [7] Paravisini L et al. (2015). Characterisation of the volatile fraction of aromatic caramel using heart-cutting multidimensional gas chromatography. *Food Chem.* 2015 Jan 15;167:281-9.
- [8] Flaveur du caramel : impacts de la fraction volatile odorante et de la fraction non volatile sur la perception. Doctorat en Sciences de l'Alimentation, Laurianne Paravisini (2013). Thèse CIFRE financée par la société NIGAY.
- [9] Defaye J et García Fernández JM. (1995). The oligosaccharides components of caramel. *Zuckerind.*, 8, 700-704.
- [10] Defaye J et García Fernández JM. (1994). Protonic and thermal activation of sucrose and the oligosaccharide composition of caramel. *Carbohydr Res. Apr* 1;256(2):C1-4.
- [11] Ratsimba V et al. (1999). Qualitative and quantitative evaluation of mono- and disaccharides in D-fructose, D-glucose and sucrose caramels by gas-liquid chromatography-mass spectrometry: Di-D-fructose dianhydrides as tracers of caramel authenticity. *J Chromatogr* 844(1-2):283-293.
- [12] Defaye J et García Fernández JM. (1995). The oligosaccharides components of caramel. *Zuckerind.*, 8, 700-704.
- [13] Von Elbe G. (1936). The nature of sucrose caramel. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 600-601.
- [14] Règlement (UE) n°1169/2011 du Parlement Européen et du Conseil du 25 octobre 2011 concernant l'information des consommateurs sur les denrées alimentaires.
- [15] *Food and Chemical Toxicology*. Volume 30, Issue 5, Pages 351-454 (May 1992).
- [16] European Food Safety Authority. 2012. Refined exposure assessment for caramel colours (E 150a, c, d). EFSA J.10:3030.
- [17] Defaye J, García Fernández JM et Ratsimba V. Les molécules de la caramélisation : structure et méthodologies de détection et d'évaluation, *L'actualité chimique*, n°236, novembre 2000.

[18] Règlement (UE) n° 505/2014 de la Commission du 15 mai 2014 modifiant l'annexe II du règlement (CE) n° 1333/2008 du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne l'utilisation des colorants caramel (E 150a-d) dans la bière et les boissons maltées.

[19] Règlement (UE) n°231/2012 de la Commission du 9 mars 2012 établissant les spécifications des additifs alimentaires énumérés aux annexes II et III du règlement(CE) n°1333/2008 du Parlement européen et du Conseil.

[20] NTP toxicology and carcinogenesis studies of 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural (CAS No. 67-47-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). Natl Toxicol Program Tech Rep Ser. 2010 Jun;(554):7-13, 15-9, 21-31 passim.

[21] European Food Safety Authority. 2011. Re-evaluation of caramel colours (E150a, b, c, d) as food additives. EFSA Journal 2011; 9(3):2004

[22] Hannemann et al. (2014). Effects of 5-hydroxymethyl-2-furfural on the volume and membrane permeability of red blood cells from patients with sickle cell disease. The Journal of Physiology. 592.18 pp 4039–4049.

[23] Zhang et al. (2015). 5-HMF prevents against oxidative injury via APE/Ref-1. Free Radical Research, January 2015; 49(1): 86–94.

[24] Li et al. (2015). Ameliorative effects of 5-hydroxymethyl-2-furfural (5-HMF) from Schisandra chinensis on alcoholic liver oxidative injury in mice. Int J Mol Sci. 2015 Jan 22;16(2):2446-57. doi: 10.3390/ijms16022446.

[25] Houben GF et al. (1992). Effects of Caramel Colour III on the number of blood lymphocytes: a human study on Caramel Colour III immunotoxicity and a comparison of the results with data from rat studies. Food Chem Toxicol. May;30(5):427-30.

[26] Chan et al. (2007). NTP Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 4-methylimidazole in F344/N rats and B6C3F1 mice. NIH Publication No.07-4471.

[27] Contribution à l'étude analytique, microbiologique et sensorielle des dianhydrides du dfructose (DAF), composants essentiels de la fraction non volatile des caramels. Doctorat en Sciences Biologiques fondamentales et appliquées. Valérie Ratsimba (2000). Thèse CIFRE financée par la société NIGAY.

[28] García-Moreno MI et al. (2008). Chemical and enzymatic approaches to carbohydrate-derived spiroketals: di-D-fructose dianhydrides (DFAs). Molecules. Aug 12;13(8):1640-70.

[29] Mellet CO, García Fernández JM (2010). Diffructose dianhydrides (DFAs) and DFA-enriched products as functional foods. Top Curr Chem. 2010;294:49-77.

[30] Kashimura J. et al. (1991). Comparison of fecal microflora among subjects given palatinose and its condensates. Nippon. Eiyō, Shokuryō Gakkaishi 43 , 175-180. Chem. Abstr., 113 : 224418.

[31] Peinado MJ et al. (2013). Effects of inulin and di-D-fructose dianhydride-enriched caramels on intestinal microbiota composition and performance of broiler chickens. Animal, 7:11, pp 1779–1788.

[32] Saito, K.; Tomita, F. (2000). Diffructose anhydrides: Their mass-production and physiological functions. Biosci. Biotechnol. Biochem. 64, 1321-1327.

- [33] Arribas et al. (2010). Di-D-fructose dianhydride-enriched caramels: effect on colon microbiota, inflammation, and tissue damage in trinitrobenzene sulfonic acid-induced colitic rats. *Agric Food Chem.* May 26;58(10):6476-84.
- [34] Orban JI. et al. (1997). Effect of sucrose thermal oligosaccharide caramel, dietary vitamin-mineral level, and brooding temperature on growth and intestinal bacterial populations of broiler chickens. *Poultry Sci.* 76, 482-490.
- [35] Rubio LA. et al. (2014). A Di-D-Fructose Dianhydride-Enriched Caramel Modulates Pig Fecal Microbiota Composition. *Advances in Microbiology*, 4, 242-251.
- [36] Tamura A et al. (2003). Evidence suggesting that difructose anhydride III is an indigestible and low fermentable sugar during the early stages after ingestion in humans. *J Nutr Sci Vitaminol (Tokyo)*. Dec;49(6):422-7.
- [37] Afsana K. et al. (2003). Ingestion of an indigestible saccharide, difructose anhydride III, partially prevents the tannic acid-induced suppression of iron absorption in rats. *J Nutr. Nov*;133(11):3553-60.
- [38] Hara H. et al. (2010). Difructose anhydride III promotes iron absorption in the rat large intestine. *Nutrition* 26, 120-127.
- [39] Sato et al. (2012). Effect of difructose anhydride III on serum immunoglobulin G concentration in newborn calves. *J Dairy Sci. Sep*;95(9):5336-9.
- [40] Shigematsu, N. et al. (2006). The efficiency of combination intake with iron and DFA III (Twintose) on female college students. *Seito Gijutsu Kenkyu Kaishi*, 54, 9-14.
- [41] Idri I. et al. (2013). Prebiotic Di-D-fructose dianhydride-enriched caramels: development of batch process (1 L) and optimization of operating conditions. *Journal of Food Process Engineering* 36; 95–102.
- [42] Idri I. et al. (2012). Microwave-assisted synthesis of prebiotic di-D-fructosedianhydride-enriched caramels. *Food Chemistry* 134, 1527–1532.
- [43] COST Action 919 on "Melanoidins in Food and Health" (2001-2003). Research action on food consumption and composition data, European Union.
- [44] Helou C et al. (2016). Maillard reaction products in bread: A novel semi-quantitative method for evaluating melanoidins in bread. *Food Chem.* 2016 Jan 1;190:904-11.
- [45] Rufian-Henares JA et al. (2007). Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities. *Food Research International* 40,995–1002.
- [46] Wang HY et al. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry* 128,573–584.

La société Nigay

Forte de ses réussites depuis 1855, la société Nigay a su s'imposer au niveau international comme l'expert des caramels au sens très large du terme : du caramel aromatique blond au caramel E150d très colorant pour les boissons gazeuses, en passant par les fourrages pour chocolats ou encore l'irrésistible caramel au beurre salé... Elle est en permanente innovation et fait du caramel une source intarissable de nouveautés !

PLUS D'INFOS SUR

www.nigay.com