

Nouvelle mise au point sur la question des édulcorants.

P. DUPAIGNE*

NOUVELLE MISE AU POINT SUR LA QUESTION DES EDULCORANTS

P. DUPAIGNE (IRFA)

Fruits, Fev. 1977, vol. 32, n°2, p. 117-136.

RESUME - Cette mise au point se révèle nécessaire après quatre ans car le nombre d'études, travaux et brevets sur les édulcorants non classiques est de plus en plus important, montrant l'intérêt actuel du problème. Toutes les questions ne sont pas envisagées, mais celles seulement qui sont appuyées par la bibliographie parvenue depuis la parution des articles précédents de l'auteur. Dans la dernière partie de la bibliographie, nous avons relevé les articles très récents dont nous avons pris connaissance après la rédaction de notre texte, en ajoutant un court résumé ; on voit qu'ils sont nombreux.

Les chapitres suivants permettent de regrouper cette bibliographie :

I - Travaux généraux sur le goût sucré, ou sur plusieurs corps à goût sucré naturels ou artificiels.

II - Opinions diverses sur les cyclamates.

III - La saccharine.

IV - Les dipeptides.

V - Les dihydrochalcones.

VI - Edulcorants de synthèse possibles.

VII - Glucides connus : A - Glucose

B - Lévulose

C - Sucres - alcools

VIII - Edulcorants naturels : A - Glycyrrhizine

B - Synsepalum

C - Dioscoreophyllum

D - Thaumatococcus

E - Momordica.

IX - Conclusion.

En résumé pendant ces dernières années on a surtout parlé des dipeptides et des sirops riches en levulose ; nous avons appris l'existence d'un ester synthétique d'un pouvoir sucrant extraordinaire, et d'une cucurbitacée contenant un édulcorant assez puissant. Mais nous restons partisan des édulcorants naturels d'origine tropicale.

Ayant publié depuis 1970 au moins six articles et notes sur l'édulcoration des aliments par des produits autres que le sucre classique, il peut sembler inutile de revenir sur le problème sans apporter à sa solution des résultats originaux d'expériences ou de travaux inédits ; en réalité, bien que notre Institut ait depuis cette époque accumulé une expérience notable dans le domaine agronomique, l'extraction et la purification des produits naturels actifs, le transport des plantes fruits ou parties de plantes fraîches depuis le pays d'origine jusqu'aux laboratoires de métropole, il ne s'agit pas cette fois-ci de rapporter en détails ces résultats, mais de faire une mise au point actuelle (c'est-à-dire fin 1976) sur nos connaissances acquises.

En effet nous constatons tous les jours, à notre surprise car bien peu de résultats sont positifs sur le plan économique, une inflation d'informations, d'articles, de brevets ou d'expériences sur l'ensemble de la question des édulcorants glucidiques et non glucidiques destinés à sucrer nos aliments.

Par ailleurs, nous recevons souvent des demandes de renseignements et même d'échantillons pour évaluer le pouvoir sucrant des produits naturels végétaux dont nous pouvons disposer - quelles peuvent être les raisons de cet engouement ? Nous en apercevons plusieurs :

I - La suspicion largement répandue par la grande presse, les organes des associations de consommateurs et quelques auteurs d'ouvrages très lus sur la pollution industrielle, la culture biologique, les vertus des plantes, etc., à l'encontre de tout ce qui est chimique ou synthétique, comme si tout produit naturel était automatiquement sain et si tout produit synthétique était dangereux. Nous savons que cette généralisation est fautive, car la nature fabrique aussi des poisons, et l'industrie chimique part en général de molécules naturelles pour produire des médicaments fort utiles ou des aliments excellents. Cependant, il faut étudier chaque cas et en particulier bien connaître les conséquences à court et à long terme de l'absorption d'aliments nouveaux avant leur lancement commercial ; d'autre part sans parler de toxicité il faut bien constater que la qualité de l'aliment de l'homme

* - IRFA - 6, rue du Général Clergerie - 75116 PARIS.

actuel a tendance à baisser : TRÉMOLIERES (décédé malheureusement en août 1976) indiquait récemment que la teneur des jambons en protéines était passée en dix ans de 28 p. cent à 21 p. cent en raison de l'élévation de l'humidité à cause de la présence des sels autorisés, et que l'arôme d'une boisson aux fruits est rarement celui du jus qui vient d'être extrait en raison de l'instabilité des composants naturels volatils.

Par ailleurs, le Dr GAZAVE pouvait prouver que beaucoup d'agrumes de vergers industriels, s'ils restent suffisamment aromatiques, ne présentent malheureusement que des teneurs très faibles en vitamines anti-scorbutiques.

2 - En conséquence de ces tendances du consommateur surtout dans les pays développés, les organismes de défense et de protection, comme la toute-puissante Food and Drug Administration du Ministère de l'Agriculture des États-Unis, ont établi des listes positives d'additifs utilisables en alimentation (Generally Recognized As Safe, GRAS) en dehors desquelles l'industriel n'a pas de recours ; ces listes sont revisables en fonction des travaux sur l'innocuité à court ou long terme. En particulier l'interdiction des cyclamates a provoqué dans les milieux industriels une controverse qui n'est pas près de se calmer, et la suspicion qui a suivi envers la saccharine continue à justifier des travaux sérieux et des discussions qui le sont moins.

3 - La prévention des consommateurs contre ces deux produits a entraîné bien des recherches sur les autres édulcorants, en particulier ceux qui sont dits « naturels » ; parmi ceux-ci l'un obtenu par une synthèse simple entre deux acides aminés, à vite connu le succès commercial qui le fait utiliser dans beaucoup de pays : l'ester méthylique de l'Aspartyl-Phénylalanine ; malgré tout il n'est encore autorisé aux États-Unis que pour certaines catégories d'aliments, car à haute dose il présenterait quelques inconvénients. Il en est de même pour certaines molécules nouvelles, ou même la Glycyrrhizine de la Réglisse et des feuilles d'*Abrus precatorius*.

Pour essayer de dégager les tendances actuelles des fabricants et utilisateurs des édulcorants non classiques, nous n'allons pas examiner dans un ordre chronologique ou alphabétique tous les articles ou brevets, mais les classer par genre de produit avant de les résumer. Naturellement cette liste est loin d'être complète, car nous n'avons pas connaissance des revues très spécialisées, et de mois en mois les informations continuent d'arriver ; mais en raison de l'évolution de ces produits notre conclusion sera différente de celle de nos articles précédents et il est toujours utile d'avoir une opinion basée sur les connaissances effectivement acquises le jour où on est capable de l'émettre.

I - TRAVAUX GÉNÉRAUX SUR LE GOÛT SUCRÉ OU PLUSIEURS CORPS A GOÛT SUCRÉ, NATURELS OU ARTIFICIELS.

Outre nos propres articles précédents dont nous rappelons les titres et dates, et dans lesquels on peut trouver une bibliographie déjà abondante, nous citerons ici des travaux qui sont parvenus à notre connaissance depuis, dont l'intérêt est souvent assez mince quand il ne s'agit que d'une controverse, mais qui apportent parfois des informations précieuses soit sur le marché des édulcorants divers, soit sur leur avenir en raison des circonstances.

Commençons par les travaux anonymes, classés suivant la date de leur parution.

Le premier (1), édité en 1967 par la Division de Nutrition de la FAO, reprend les travaux précédents sur la comparaison des édulcorants non caloriques au point de vue de leur toxicité relative : en particulier le P 4.000, la Dulcine, le Stéviolide et bien entendu les Cyclamates et la Saccharine ; nous en avons parlé dans nos articles antérieurs.

Voici deux brevets anglais publiés le 29 novembre 1970 qui proposent des mélanges édulcorants :

- l'un de la société japonaise Ajinomoto envisage un saccharinate de sodium additionné de D. Tryptophane, sans doute pour atténuer l'arrière-goût amer de la saccharine (2),
- l'autre de la société allemande Böhringer propose d'ajouter à la saccharine du fructose et du xylitol, en indiquant que le but est d'avoir un édulcorant faible en calories (3).

Une revue surtout commerciale a publié en 1972 (4) un article d'information sur l'apparition à cette époque des édulcorants non classiques (ni les cyclamates, ni la saccharine). La revue plus technique « Food Processing » a montré en 1973 (5) que le problème des édulcorants, en raison de l'interdiction d'emploi des cyclamates, ne va pas être facile à résoudre ; de même la revue spécialisée « Confectionery Products » (6) proposait de nouveaux substituts pour le sucre, en raison du prix croissant de ce dernier et de la demande de certaines catégories de consommateurs.

En 1974 et 1975 nous voyons deux brevets d'une société chimique suisse de Coire, sur la présentation de substituts de sucre contenant des cyclamates, de la saccharine ainsi que des dextrines et de l'amidon (7, 8) ; l'année dernière également un article allemand montrant que les édulcorants non-caloriques ont une place à prendre (9), et une étude américaine présentant un autre argument : le prix toujours élevé du sucre de canne ou de betterave ; le graphique qui en est tiré montre que le cours mondial du sucre avait quintuplé pendant l'année 1974 ; depuis il tend à baisser un peu, mais la consommation mondiale continue à s'élever régulièrement (10).

Prix du sucre brut :

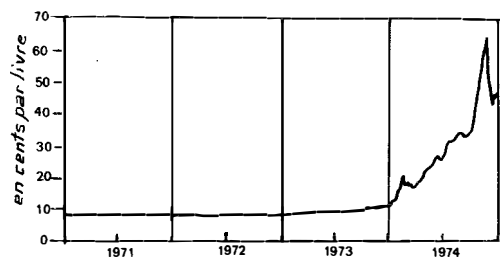


Fig. 1 • Prix du sucre brut.

Cette année est parue une information dans la revue anglaise «Flavours» (11), un peu contradictoire avec l'information suivante expliquant que la Suisse admettait l'usage des cyclamates et de la saccharine : selon le Dr HICKS ces produits seraient en fait faiblement cancérigènes par leurs impuretés ou métabolites : Cyclohexylamines et O-Toluène-sulfonamide.

Voici maintenant les travaux signés, classés par ordre alphabétique, selon le nom du premier auteur.

Récemment BECK envisageait les conditions technologiques de l'utilisation des cyclamates, saccharine, aspartame, glycyrrhizine et dihydrochalcones (12).

Dans un autre ordre d'idées, BELITZ reprenait en 1973 la théorie de SHALLENBERGER pour expliquer l'action des molécules à goût sucré et à goût amer (13).

BICKEL en 1971 a étudié pour une revue allemande de diététique divers édulcorants : saccharine, dulcine, périllartine et cyclamates (14) : notons que tous ces produits sont suspectés à l'heure actuelle.

Un spécialiste bien connu des édulcorants, BIRCH, a fait en 1975 un exposé sur les relations entre structure des molécules et goût sucré (15) : quant à Madame BUSH, elle a repris dans la revue «Economic Botany» les anciennes recettes préconisant l'emploi de sirops de sucre (saccharose ou glucose) pour imprégner des pansements destinés à soigner les ulcères variqueux et les escarres : les expériences prouvent que c'est efficace (16).

Avec l'ouvrage de DANIELS sur les matières à goût sucré mais non glucidiques, nous pouvons accéder, comme dans tous les livres édités par la «Noyes Data Corporation», aux brevets américains pris entre 1960 et 1972 qui sont résumés, accompagnés souvent de la représentation de la structure chimique du produit (17).

Les produits envisagés sont les suivants :

- la miraculine de la baie de *Synsepalum*,
- la glycyrrhizine de la réglisse,
- l'insuline du topinambour,

- les dipeptides,
- les dihydrochalcones,
- les maltols et isomaltols,
- la périllartine,

et les édulcorants synthétiques classiques, dont la saccharine. Tous les produits ont été envisagés dans nos précédentes études, mais il est intéressant d'avoir des résumés détaillés des brevets.

A propos de l'insuline (figure 2) nous savons, depuis la période de pénurie pendant laquelle le topinambour a été largement cultivé en France dans les terres marginales, qu'avec un rendement moyen de 50 tonnes de tubercules à l'hectare, à 75 p. cent de la matière sèche en inuline, cette plante peut fournir plus de sucre que la betterave.

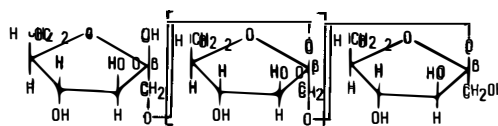


Fig. 2 • Inuline. Chaîne linéaire formée d'environ 30 molécules de fructofuranose.

DEINIGER a repris, dans deux articles assez proches, la liste des principaux édulcorants «naturels» utilisables en alimentation, incluant cependant le stéviolside dont nous connaissons l'action ambiguë (18) ; ces produits et ceux qui, synthétiques, semblent inoffensifs, ont été énumérés dans une publication de DEWDNEY en 1973 dans l'optique de l'alimentation des diabétiques (19) ; une étude sur le même sujet, mais beaucoup plus sérieuse, vient de paraître sous la signature du Docteur HÉRAUD qui envisage les différentes formes de diabète et les édulcorants commerciaux utilisables dans chaque cas (20).

Le spécialiste anglais des baies tropicales édulcorantes que nous avons déjà cité souvent, G.E. INGLET, a publié un court article dans une revue spécialisée sur l'avenir des édulcorants glucidiques ou non (21), et en outre un petit ouvrage de 240 pages reprenant les rapports de divers auteurs connus qui avaient été présentés en 1973 au cours d'une réunion de la société américaine de chimie à Dallas ; dix de ces rapports traitent des produits sucrants glucidiques, les dix suivants, des édulcorants naturels ou synthétiques déjà connus (22).

Dans une revue spécialisée allemande, KAMMERER (23) envisageait pour l'édulcoration du chocolat destiné aux diabétiques, soit le lévulose, soit des alcools : xylitol, mannitol, sorbitol ; leur pouvoir sucrant est cependant assez faible. KAPPELLER signalait l'existence des protéines à goût sucré et des dihydrochalcones dans la petite revue de la firme hollandaise DRAGOCO (24) ; dans une revue plus scientifique deux spécialistes, LINDLEY et BIRCH, ont

tenté d'expliquer par la théorie de SHALLENBERGER pourquoi les sucres par leur groupement fructopyranose présentent tantôt un goût sucré, tantôt un arrière-goût amer (25) ; le point de vue purement nutritif des différentes matières à goût sucré a récemment été mis en relief par PANGBORN et LARSON (26).

La controverse sur les différents édulcorants est apparue même en 1975 comme une vaste loterie pour SLATER (27), et un auteur allemand, STEINLE, a rappelé aussi en 1975 les valeurs des pouvoirs sucrants très différents des cyclamates, de la saccharine et des baies tropicales (28).

OPINIONS DIVERSES SUR L'UTILISATION ET L'INNOCUITÉ DES CYCLAMATES

Ici nous n'envisagerons pas les nombreux articles et travaux sur les méthodes analytiques permettant de découvrir ou de doser les cyclamates dans les aliments, ainsi que la cyclohexamine qui est à la fois une impureté et un résidu du métabolisme des cyclamates dans l'organisme et dont l'action est nettement cancérigène. Nous ne rapporterons que des travaux sur la toxicologie du produit et les opinions souvent contradictoires, selon l'auteur ou la revue qui publie l'information, car la controverse est toujours très vive, aux États-Unis, comme ailleurs, surtout comme information anonyme. En voici quelques-unes.

En 1973, étant donnée la vivacité des opinions opposées, on pouvait encore penser que l'interdiction américaine allait être levée (29). Au début de 1975 des spécialistes de l'alimentation le demandaient encore (30), et un rapport partiel de l'Institut national du Cancer avait même une conclusion positive en attendant des essais à long terme chez l'homme (31), à la demande de la « Food and Drug Administration » (32). Comme la Suisse (11), l'Allemagne fédérale n'a pas interdit entièrement l'emploi des cyclamates dans l'alimentation courante, sous condition de déclaration sur l'étiquette (33). En définitive, la pétition des industriels américains a été rejetée (34).

En 1972, DALZIEL a rapporté des résultats de dosage de cyclamates dans les boissons à l'orange et au citron (35), en Allemagne, GROEBEL dans divers aliments (36), et KOCI pour les aliments diététiques au Canada (37).

La production de la cyclohexamine et son action physiologique chez l'homme a été étudiée dès 1971 par LICHTFIELD (38), et des édulcorants de constitution voisine : sulfate de cyclosyle, sulfate de méthylcyclopentyle et sulfamate ont été examinés par UNTERHALT quant à leur pouvoir sucrant (39).

L'année dernière WENDT appuyait encore la suggestion de limites de l'usage des cyclamates à certains aliments, tout en maintenant l'interdiction pour les autres (40).

Enfin notons deux travaux allemands sur la toxicologie de ces produits, appuyés par une expérience de plusieurs années (41-42).

En définitive, même en raison du renchérissement du sucre, il est peu vraisemblable que l'utilisation sans limite des cyclamates soit de nouveau autorisée dans l'alimentation générale. La position de la France est exemplaire à ce sujet, puisqu'ils restent interdits en alimentation courante et autorisée à doses limites pour des spécialités pharmaceutiques.

LA SACCHARINE

Avec ce produit, sans doute le plus ancien édulcorant synthétique, nous sommes de nouveau en pleine controverse : les uns voudraient le voir supprimer de toute utilisation par l'homme, en raison des expériences chez l'animal qui ont parfois donné des résultats prouvant un certain danger (cancer et tératogénèse), d'autres se basent sur la longue expérience de son ingestion par l'homme sans inconvénient apparent et sur le fait qu'il est difficile d'assimiler un animal à l'homme ou que les doses provoquant des désordres sont hors de proportion avec ce que l'homme ingère normalement.

Des revues industrielles ont publié des articles illustrant ces façons de voir : *Food Eng.*, en février 1975, a montré que la controverse continuera tant que les tests officiels de non toxicité à long terme ne seront pas publiés (44). *Food Ind.*, en mars, que l'usage sans danger de la saccharine a été défini pour les utilisateurs industriels par la Food and Drug Administration (45) ; *Food Processing Ind.*, en juin, que l'utilisation de la saccharine dans les bases concentrées pour boisson pose quelques problèmes technologiques (46).

Une enquête statistique effectuée au service de concérologie d'un hôpital d'Oxford (46) concluait qu'il faudrait trente ans d'observations pour vérifier si, oui ou non, la consommation de la saccharine est à l'origine de cancers de la vessie pour l'ensemble d'une population, mais que, par contre, les gros consommateurs, tels que les diabétiques, prennent un risque évident en abusant du produit.

Dans un tout autre ordre d'idées, BECK et BIDWELL ont pu constater, dans une université de North Caroline, que des rats affamés choisissaient une solution de sucre à 8 p. cent de préférence à une solution de saccharine à 0,2 p. cent, alors que les mêmes rats assoiffés n'indiquaient aucune préférence du moment qu'ils pouvaient boire (47) ; ceci semblerait logique pour un homme, à condition que le flacon porte une étiquette car à ces pourcentages il semble difficile de distinguer les deux boissons.

Passons à deux brevets britanniques proposant des mélanges édulcorants non glucidiques et dépourvus de

cyclamates (48-49) ; un saccharinate de sodium est débarrassé de son arrière-goût amer par adjonction de chlorure de calcium.

Un travail récent de l'Institut de Chimie et Technologie de Karlsruhe (50) a prouvé que, dans différentes conditions de température et de concentration, la molécule de saccharine possède le même pouvoir sucrant ; cependant dans un jus de pomelo assez acide (pH : 3,05), elle a semblé aux dégustateurs 20 p. cent plus sucrée ; c'est intéressant de le savoir pour les producteurs de boissons acides, telles que celles de citron, lime ou grenadille.

La saccharine est encore utilisée pour le chewing-gum, quand ce ne serait que pour en diminuer le prix et le pouvoir calorifique ; mais il faut pouvoir la doser ; un article de 1975 a décrit une méthode simple et efficace : par épuisement avec du chloroforme, la solution est évaluée par une spectrométrie à 235 et 244 nm (51).

Voici maintenant une série d'exposés sur des travaux sérieux destinés à élucider le problème de la non-nocivité ou de la toxicité relative.

Une revue de toxicologie s'est attachée à montrer, par des dosages des métabolites apparus et récupérables en divers organes, quels étaient ces produits de digestion et transformation chez le rat albinos ayant absorbé des doses variables de saccharine (52). Par ailleurs, lors d'un congrès international de science des aliments, qui s'est tenu il est vrai voici plus de six ans, LESSEL a rapporté les aspects nocifs de la consommation habituelle de saccharine : cancer des voies urinaires et tératogénèse (53) ; un peu comme l'avant-dernière référence citée, le rat albinos a servi d'animal d'expérience pour savoir comment se répartissait dans le corps et s'éliminait la saccharine présente dans la ration (54) ; mais on sait que des impuretés qui accompagnent cet édulcorant pourraient être à l'origine des désordres constatés, c'est pourquoi tout récemment, NELSON a exposé sa méthode de dosage des acides O et P sulfamoylbenzoïques dans la saccharine du commerce par chromatographie gazeuse (55) (figure 3).

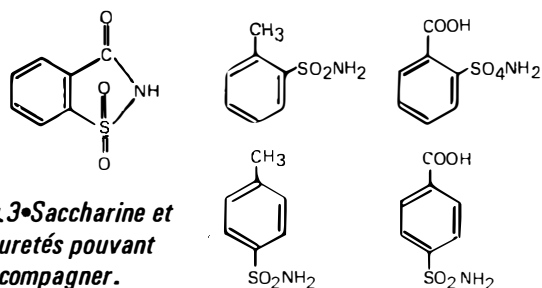


Fig.3•Saccharine et impuretés pouvant l'accompagner.

Enfin voici deux auteurs qui semblaient, l'année dernière, plutôt optimistes quant à l'avenir de la saccharine en alimentation : TRAUBERMAN suppose que les Américains

vont balayer la suspicion qui pèse sur ce produit (56), DE DEVRIES montre, avec tableaux et nombreuses références à l'appui, que l'administration de 1,5 g pendant trois jours de saccharine dans l'eau ne modifie pas statistiquement le pourcentage de chromosomes anormaux dans la moelle osseuse du hamster (57). C'est donc qu'une forte dose ne peut produire d'effets tératologiques. Mais il reste à faire la même expérience avec des doses faibles, poursuivie pendant plusieurs mois ; car il est bien connu qu'un essai à long terme peut avoir des effets que ne reproduit pas un essai unique à haute dose (et réciproquement).

DIPEPTIDES

Ainsi qu'il a été souligné plus haut, l'apparition des dipeptides à goût sucré, synthétisés par la firme Searle aux États-Unis, à partir d'acide aspartique et de phénylalanine, et commercialisés sous le nom d'aspartame, a été accueillie avec soulagement par les industries des aliments sucrés désirant présenter des produits à faible valeur calorique ou pauvres en glucides. C'est pourquoi depuis peu d'années les articles, travaux originaux ou brevets, sont nombreux dans cette branche, et on ne peut les citer tous.

Commençons par les brevets :

La préparation de l'aspartame a été détaillée dans un brevet britannique, puis par la société Squibb en 1970 (58) et un autre, pris par Imperial Chemicals, la même année (59) ; par contre, une société japonaise a proposé, l'année suivante (60), un nouveau dipeptide : l'ester méthylique de la carboxybenzoyl- β -benzyl-aspartyl-O-butylsérine, puis le diester de l'acide L-aspartyl-L-aspartique α -méthyle- β -butyl.

La préparation des esters alkyliques de l'acide aspartique et d'un autre acide aminé, a été décrite par STAMICARBON et Co (62) puis AJINOMOTO a précisé son procédé de purification du dipeptide fabriqué (63-64).

Voici maintenant quatre brevets français : l'un pris en 1972 par Hoffman La Roche proposait des comprimés effervescents (65), d'autres de la General Foods des mélanges solubles, avec un acide organique (66), ou non-hygroscopique avec addition de polymaltose ou dextrine insipides (67). Enfin SCARPELLINO, toujours de la General Foods, préconisait un dessert aux fruits édulcoré avec un dipeptide (68). En 1974, SHOAF brevetait des pastilles solides d'aspartame fondu dans l'acide citrique et le saccharose (69).

Le brevet décrit sous le numéro précédent a été également pris en Allemagne (70), et d'autres mélanges ont été proposés par des brevets américains (71-72) : de l'aspartame avec du bitartrate, du bicarbonate et du gluconate, ou avec du lactose et du glucose, puis un brevet français de

1975 (73) avec du phosphate monocalcique. Un brevet japonais de Takeda Cham. Ind. (74) complétant le précédent (60) sur les esters de la carbobenzoxy- β -benzyl-L aspartyl-L-sérine, et l'autre encore plus récent sur la fabrication de gelée au millet (75).

Quelques articles non signés :

L'aspartame peut être légalement utilisé aux États-Unis pour l'édulcoration des boissons (76) ; c'est quand même un produit artificiel (77) et il n'est autorisé par la FDA que pour une liste limitative d'aliments (78) car cette organisation prend des précautions avant de l'autoriser pour tout (79) ce qui bien entendu gêne les utilisateurs éventuels (80), quand ce ne serait que pour la confiserie (81).

Passons à quelques articles signés :

Dans le «*Journal of Food Science*», BALDWIN et CLONINGER indiquent comment les dipeptides peuvent être utilisés pour donner un goût sucré aux aliments (82) ; au cours d'un symposium sur les édulcorants organisé par INGLET, en 1973, BECK était chargé de présenter les produits tirés de l'acide aspartique (83), Mc CORMICK les années suivantes semblait ajouter que la non-toxicité de l'aspartame est confirmée, ce qui n'est pas encore certain (84, 85) ; en effet les essais à long terme ne sont pas terminés, et FURDA a énuméré une série de produits de décomposition pour lesquels il faudra encore effectuer des tests de non-toxicité (86) ; enfin MAZUR a parlé aussi de l'aspartame au symposium de 1973 que nous venons de citer (87).

En conclusion, retenons les règlements édictés par la FDA concernant l'aspartame (maintenant nommé Equa) fabriqué par Searle aux États-Unis (78) ; étant donné sa composition, il est autorisé pour les gelées, pâtisseries, chewing-gum, céréales de petit déjeuner et pour édulcorer le thé ou le café ; par contre il reste interdit pour les boissons douces et pour les produits à frire ou à concentrer par la chaleur : dans ce cas il donne une dicétopipérazine (figures 4 et 5) dont il ne faudrait pas abuser. Enfin il est obligatoire d'inscrire sur l'étiquette pour les personnes affligées d'une phénylcétourie : «contient de la phénylalanine», puisque ces malades ne doivent jamais absorber cet acide aminé.

Fig. 4 • Aspartame

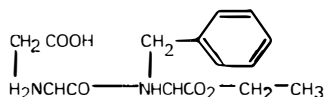


Fig. 5
Dicétopipérazine

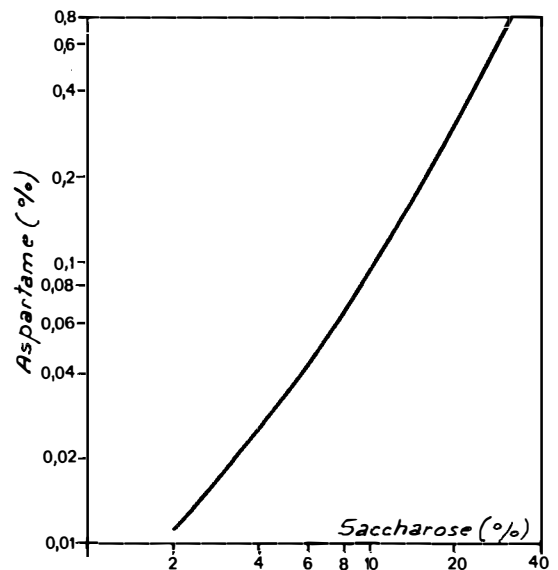
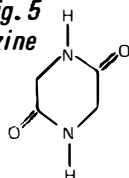


Fig. 6 • Rapport entre les pouvoirs sucrants de l'aspartame et du sucre selon les concentrations.

DIHYDROCHALCONES

Là encore il s'agit de produits qu'on ne trouve pas directement dans la nature, donc synthétisés, comme les dipeptides que nous venons de voir. Mais la synthèse part de molécules déjà complexes, comme le sont les acides aminés, qui sont produits bien plus économiquement par la nature que si le chimiste les obtenait à partir d'éléments tirés du charbon, du pétrole, de l'air ou de l'eau par une synthèse totale.

Nous avons décrit ces corps qui parfois ont une saveur prononcée (sucrée ou amère) dans nos articles précédents, car ils apparaissent intéressants par leur pouvoir sucrant important et par la matière première, provenant surtout des fruits, que l'on peut utiliser ; ainsi la néohesperidine-dihydrochalcone qui pourrait être produite à partir d'essence de citron ou d'autres agrumes (figure 7).

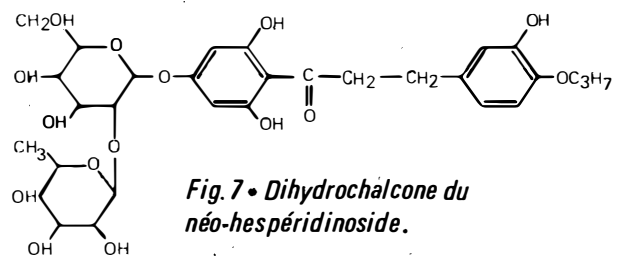


Fig. 7 • Dihydrochalcone du néo-hesperidoside.

Après dégustation nous avons noté quelques inconvénients gustatifs : un arrière-goût de réglisse (bien que la structure de la molécule soit bien différente), et une

persistance de la saveur sucrée qui en rend l'utilisation pratique difficile.

C'est peut-être la raison pour laquelle les travaux sur ce produit sont rares, d'autant que des essais de toxicité instantanée et à long terme n'ont pas été entrepris, à notre connaissance.

A part quelques articles généraux où ils sont souvent cités parmi d'autres édulcorants possibles et que nous avons examinés au premier chapitre, nous ne voyons que quatre travaux spécifiques à citer ici.

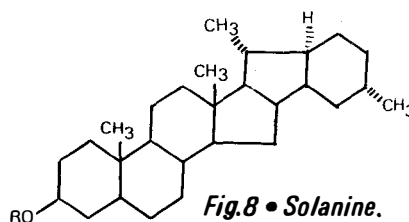
D'abord un exposé de HOROWITZ et GENTILINI, deux spécialistes américains, au cours du symposium de Dallas en 1973 sur les édulcorants (88), qui rappelle ce qui a été dit par ailleurs, en particulier à notre Commission scientifique de la Fédération internationale du Jus de Fruits en 1970, à Palerme.

Ensuite deux travaux originaux japonais sur le goût de dihydrochalcones synthétisées à partir de naringénine et d'hésperétine : seule les naringénine dihydrochalcone 41- β -maltoside et 41- β -cellobioside étaient plus sucrés que le saccharose, les autres produits synthétisés étaient insipides (89-90) ; ils ont été comparés avec le néohespéridine-dihydrochalcone qui est à l'origine des travaux américains de MAIER et de HOROWITZ sur une utilisation éventuelle de la naringine de l'écorce de pomelo, pouvant donner un composé 100 fois plus édulcorant que le sucre.

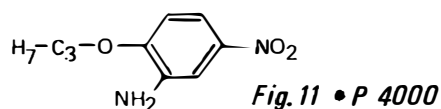
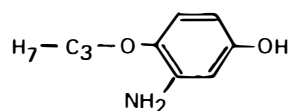
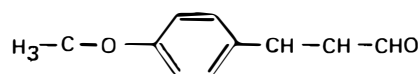
A ce propos, nous avons vu un brevet français de la société suisse de matières aromatiques Givaudan, sur un procédé de préparation de ce composé à partir du chloroacétophénone-41- β -néohespéridoside, l'isovanilline, une amine secondaire et un acide organique, puis en hydrogénant (91).

EDULCORANTS DE SYNTHESE POSSIBLES

Dans ce chapitre nous classerons les travaux récents dont le but était, soit de créer des édulcorants dont la synthèse n'avait jamais été réalisée, soit de montrer que certains composés déjà connus pourraient avoir un intérêt, étant donné les circonstances actuelles (la suspicion des consommateurs envers les produits synthétiques classiques et le taux élevé du cours mondial du sucre). En ce qui concerne ces derniers, signalons une information curieuse : une revue sud-africaine (92) propose comme édulcorants des gluco-alcaloïdes de la pomme de terre : solanine (figure 8) et solatriose, que l'on retrouve dans quelques solanées (douce-amère, tomate, morelle) mais dont la toxicité a été établie depuis longtemps, soit pour l'homme, soit pour les insectes, avec souvent des propriétés antimitotiques et antifongiques (tomatine) et utilisés en pharmacie comme diurétiques, dépuratifs, laxatifs.

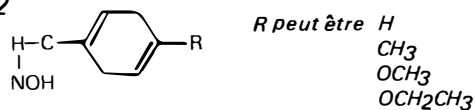


Deux brevets américains maintenant : le premier de NEELY et THOMPSON, de la firme Proctor et Gamble définit des mélanges contenant du paraméthoxy-cinnaldéhyde (figure 9). sans dire si ce produit a fait preuve de son innocuité (93), l'autre fait état de l'alcool 3-amino-4-n-propioxybenzylique (94) (figure 10) dont la structure rappelle fâcheusement celle du P 4000 (figure 11) ou ultra-süss que sa toxicité a fait interdire.



Voici ensuite une série de brevets français. L'un (95), pris par l'Institut de Recherches de Stanford, décrit l'obtention de synoximes du carboxaldéhyde de 1,4-cyclohexadiène, qui sont stables en solution acide, n'ont pas d'arrière-goût et semblent non toxiques (figure 12).

Fig.12



Les autres sont de la société allemande Hoechst AG. Ces trois brevets ne datent que de juillet 1975 (96-97-98) décrivant le processus de la synthèse des sulfohalogénures d'oxazinédione et leur utilisation ; pour fabriquer la 2,2-dioxy-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazinones, et ont été étudiés dans un travail très documenté de CLAUSS et JEUSEN (99) dans une revue allemande de chimie : l'édulcorant le plus puissant était un dérivé 5-éthyl-6-méthyl dont la configuration est la suivante (figure 13).

Son sel de sodium est soluble dans l'eau ; son pouvoir sucrant est 250 fois celui du saccharose, enfin sa toxicité

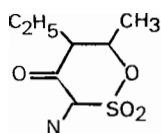


Fig. 13 • dérivé 5-éthyl-6-méthyl.

(LD 50) a été évaluée à 10 g/kg sur le rat (ce qui n'est pas négligeable).

Un autre groupe d'édulcorants est constitué par des kinurénines provenant du tryptophane (figure 14), acide aminé bon marché ; mais le pouvoir sucrant ne dépasse pas 35 fois celui du sucre. Celles qui sont liées à l'acide formique ou à l'acide acétique ont été proposées en 1973 par FINLEY et FRIEDMAN (100).

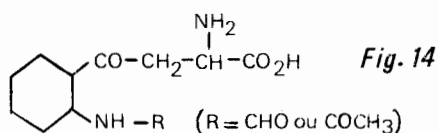
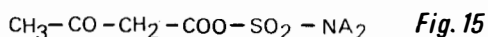


Fig. 14

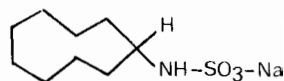
Une molécule très simple a été récemment proposée par la firme allemande Hoechst sous le nom d'acétosulfam.

C'est en fait une sulfamide dont le pouvoir sucrant est d'environ 130 et qui, au vu de sa configuration chimique (figure 15), ne devrait pas présenter de toxicité notable : le Docteur HÉRAUD pense qu'il devrait être utile aux diabétiques (100) mais la revue « Valeurs actuelles » estime qu'il faudra plusieurs années avant de pouvoir l'autoriser en alimentation en raison des essais de toxicité à long terme (101).

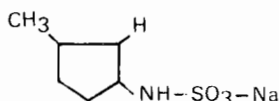


Le spécialiste UNTERHALT a publié deux de ses travaux sur la synthèse d'édulcorants ; le premier en 1971 (102) dans le but de remplacer les cyclamates, sur des oximes à pouvoir édulcorant (nous en avons rencontrés dans le brevet de STANFORD (95), le second sur des acides cycloalkylsulfaminiques dont certains ont une saveur sucrée (103) ; en voici quelques-uns (figure 16).

Cyclononylsulfamate de Na.



Méthylsulfopentylsulfamate de Na.



Cyclohexylsulfamate de Na.

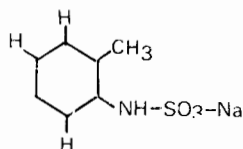
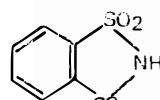


Fig. 16

Il est quand même un peu inquiétant que ces configurations soient assez voisines de celles de la saccharine ou des cyclamates (figure 17) : que peut-on dire des impuretés qui accompagneraient ces produits ou des résidus de catabolisme qui se produiraient dans l'organisme ?

Un article très récent sur les applications, variées, des fermentations dans la technologie alimentaire, exposait entre autre, le moyen d'obtenir des acides aminés tirés par exemple de levures cultivées sur des résidus sucrés, et d'en obtenir le dipeptide déjà répandu, l'aspartame (104) ;



Saccharine

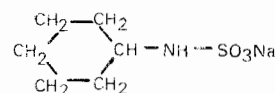


Fig. 17

Cyclamate de sodium.

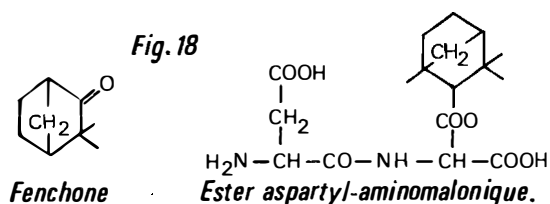
comme il est interdit de s'en servir pour sucrer les boissons acides, en raison de la formation des cétopipérazines en milieu aqueux et acide, beaucoup de recherches ont été entreprises dans le domaine des acides aminés afin de découvrir un composé édulcorant, et l'article en cite deux.

Le premier, rédigé en anglais dans une revue allemande, provient du Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine de Lyon (105) ; il donne, sous forme de tableaux, les goûts (sucré, amer ou insipide) des acides L aminés et de quelques esters d'acides aminés ; l'ester butylique de L-alanine paraît le plus sucré.

Le second rapporte des travaux japonais assez récents, que nous avons recherchés car ils apportent une information vraiment extraordinaire : il s'agit d'une note assez courte provenant du laboratoire des produits pour l'alimentation de la société Takeda Chemical Industries d'Osaka, déjà citée pour divers brevets (106).

Cette note est quand même étayée par des travaux sérieux, démontrant que parmi sept composés de l'acide L-aspartyl avec de l'acide aminomalonique, soumis à une double estérification, l'un était insipide et cinq autres fortement sucrés : 100 à 800 fois la valeur sucrante du saccharose, par comparaison au moyen de sirops de sucre et détermination des seuils d'apparition de la sensation sucrée par un « panel » de sept experts confirmés. L'ester méthylique L-aspartyl-L-phénylalanine était 100 à 200 fois plus sucré, en confirmation des travaux de MAZUR en 1969 ; le diester méthylique et cyclopentylrique des acides aspartiques et aminomalonique a donné un pouvoir sucrant de 300 à 600, celui du cyclohexyl un pouvoir de 556 à 880, celui de l'acide chlorhydrique de 156 à 236 ; remarquons la précision des chiffres malgré leur fourchette assez large.

Ce qui est proprement stupéfiant est le résultat donné par l'ester aspartyl aminomalonyl de méthyl et de fenchyl (radical cyclique que l'on trouve comme dérivé des terpènes dans une plante aromatique, *Lavandula dictata*) (figure 18) ; les chiffres donnés par les dégustateurs s'étagaient entre 22.200 et 33.200 ! Autrement dit il suffirait de prendre 30 mg de ce produit pour remplacer 1 kg de sucre, ou 1/3 de mg pour sucrer une tasse de thé. D'ailleurs les auteurs, tout en constatant le fait, pensent que les problèmes de fabrication industrielle et d'utilisation sont insolubles pour l'instant. On voit mal des ouvriers travaillant avec des gants, masques et vêtements étanches, comme ceux d'une centrale à plutonium, et on voit mal comment pourrait se faire avec certitude la fabrication de pastilles ou tablettes ne contenant qu'un 1/3 de mg du produit (dont la stabilité reste à connaître) dans un excipient insipide et soluble ou effervescent.



Le problème de la toxicité éventuelle de l'édulcorant n'a pas été abordé ; sa molécule ne donne guère d'inquiétude a priori, mais comment expliquer, simplement par la théorie ionique de SHALLENBERGER, un tel pouvoir sucrant ?

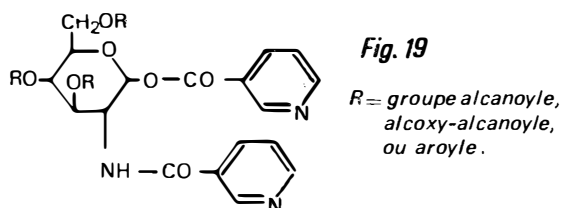
GLUCIDES CONNUS

Normalement ce que l'on peut appeler un sucre classique (saccharose, glucose, lévulose, maltose, xylose, etc.) ne devrait pas être examiné par un article ayant pour but de montrer où en sont aujourd'hui les édulcorants destinés à remplacer en partie ces sucres pour des raisons soit économiques, soit diététiques. C'est pourquoi nous n'avons relevé que les travaux qui montrent l'intérêt du remplacement du saccharose, le sucre ordinaire, par ces glucides qui, quoique plus chers, n'ont pas toujours des propriétés équivalentes.

Le **glucose** obtenu du maïs par hydrolyse de l'amidon peut remplacer au moins partiellement le saccharose dans les conserves ou les boissons douces (107), on le sait depuis longtemps ; de même il est courant d'utiliser comme sirop, plus facile à transporter et à stocker que le sucre cristallisé, le sucre liquide qui est parfois un mélange équimoléculaire glucose-lévulose obtenu par inversion de sucre de canne ou de betterave. C'est d'ailleurs la solution pratique que nous avons proposée aux pays qui nous ont demandé comment faire du sucre de dattes, puisque ce

fruit ne contient (sauf la variété Deglett Noir) que peu de saccharose et beaucoup de sucres réducteurs.

Le glucose pur, en poudre ou liquide, est importé en France en provenance de Belgique, d'Allemagne et d'Italie, mais les quantités ne sont pas énormes : 3.058 tonnes en 1975. Il peut servir de matière première pour l'industrie chimique, par exemple Hoffman-Laroche a pris en 1975 un brevet pour l'obtention d'un dérivé abaissant le taux des lipides dans le plasma (108) (figure 19).



Un brevet de la société Pfizer propose un édulcorant non calorifique par polycondensation à chaud jusqu'à 300 en évitant une pyrolyse d'un glucide comme le glucose, et en déshydratant son vide partiel (109). Enfin nous avons noté un travail expérimental de RABE rapporté à l'Académie des Sciences sur les effets de satiété obtenus comparativement sur l'animal par une huile végétale et par une solution de glucose introduites artificiellement dans l'estomac : seul le sirop provoque la satiété (110).

L'autre sucre réducteur important est le **lévulose** ou fructose. C'est un sucre dont le pouvoir sucrant est un peu supérieur à celui du saccharose, et dont la digestibilité est rapide surtout c'est un sucre dont on parle beaucoup depuis peu d'années, car on peut l'obtenir à partir de l'amidon, transformé d'abord en dextrines et glucoses par une première action enzymatique, puis isomérisé en lévulose par un autre enzyme que l'on commercialise depuis que l'on peut l'extraire de cultures de *Streptomyces*, aux États-Unis, grands producteurs d'amidon, et au Japon où les industries de fermentation ont permis beaucoup de progrès.

Le lévulose a-t-il un intérêt diététique, en dehors de son pouvoir calorifique ? D'après les travaux anciens de LAVOLLAY, à l'École des Arts et Métiers, l'absorption de jus de raisin permettait de neutraliser partiellement les effets de l'alcool en facilitant son métabolisme grâce à la présence de vitamine B 1 et aux sucres réducteurs très rapidement assimilés par le muscle ; elle permettait aussi d'améliorer les performances physiques du coureur, par exemple. Récemment le Professeur LEREBOLLET a prouvé que le fructose ingéré en même temps que l'alcool faisait tomber l'alcoolémie et améliorerait quelques tests d'adresse (123), avis aux automobilistes : buvez du jus de raisin à la fin de vos repas !

Nous n'allons pas ici détailler les nombreux brevets pris par quelques grosses sociétés françaises ou étrangères pendant les dernières années : nos lecteurs en trouveront simplement une liste partielle (111 à 121) ; notons un brevet japonais pour l'obtention d'esters gras par la culture sur du lévulose de certaines bactéries : ces glycolipides ont des propriétés tensio-actives (122). Un article anonyme de la revue «*Food Eng.*», montre l'importance pour les États-Unis d'utiliser plus de sucre indigène, le lévulose semblant une excellente matière utilisable sous forme liquide dans les industries alimentaires (124) ; dans une revue anglaise on signale simplement l'utilisation de l'isomérisation enzymatique (125). C'est aussi ce qu'a fait BARKER (126) en 1975. Alors que pour BECKER le problème des édulcorants restera toujours un casse-tête pour l'industriel (127). Pour DOTY le lévulose, par son assimilation rapide, est presque un produit diététique, utilisable par exemple en biscuiterie (128-129), d'autant que la Finlande ne produit guère de sucre ! Une autre revue allemande bien connue sur l'amidon a expliqué comment est fabriqué le lévulose (130), et JACKEL a montré comment un sirop à 42 p. cent, le lévulose tiré du maïs, sera plus qu'un sucre de remplacement provisoire pour le pâtissier (131).

Un article technologique datant de 1972 présentait le mélange glucose-lévulose comme un produit d'avenir (132) : on a vu que maintenant on parle plutôt du lévulose seul, plus sucrant, hygroscopique et facile à employer liquide.

Le spécialiste SHALLENBERGER vient de faire paraître avec LINDLEY, dans une revue scientifique, une étude documentée sur les raisons des différences du pouvoir sucrant entre les isomères en C_6 : glucose et lévulose ; il est

curieux de constater que les formes cristallines apparaissent plus sucrées que les solutions dans l'eau (133).

La technologie reprend ses droits avec une description assez précise de MERMELSTEIN (134) sur l'utilisation des enzymes immobilisés dans l'isomérisation du glucose en lévulose. Nous donnons un schéma proposé par l'auteur pour une fabrication industrielle (figure 20).

Le travail de PARK (135) est basé sur l'action de *Streptomyces* cultivé sur pomme de terre. ROBINSON, en 1975, se posait quand même la question d'une utilisation plus massive du lévulose dans les années à venir (136) ; enfin dernièrement SAUSSELE fournissait toute une série de recettes pour utiliser le lévulose en pâtisserie et biscuiterie (137).

Que pouvons-nous conclure, provisoirement, sur l'apparition explosive du lévulose comme succédané industriel du saccharose ? Il est certain que ce glucide produit à bon marché à partir d'amidon, matière première abondante en toute région, est une solution en période de pénurie ; on peut l'employer pour les produits laitiers, et pas seulement en pâtisserie ou biscuiterie (138). Naturellement, comme pour tout aliment, il ne faut pas en abuser ; un travail expérimental de ABBOTT (139) sur les effets mutagéniques du sorbitol sur la drosophile, rappelait récemment que WARD avait démontré que le sorbitol comme le lévulose arrivent à s'accumuler dans le système nerveux des animaux diabétiques et à provoquer une cataracte dans les yeux du rat diabétique (140).

Le sorbitol (figure 21) est un polyalcool tiré du glucose par hydrogénation, sa digestion ne dépend que de l'insuline mais il est peu sucré et a des propriétés laxatives. Le

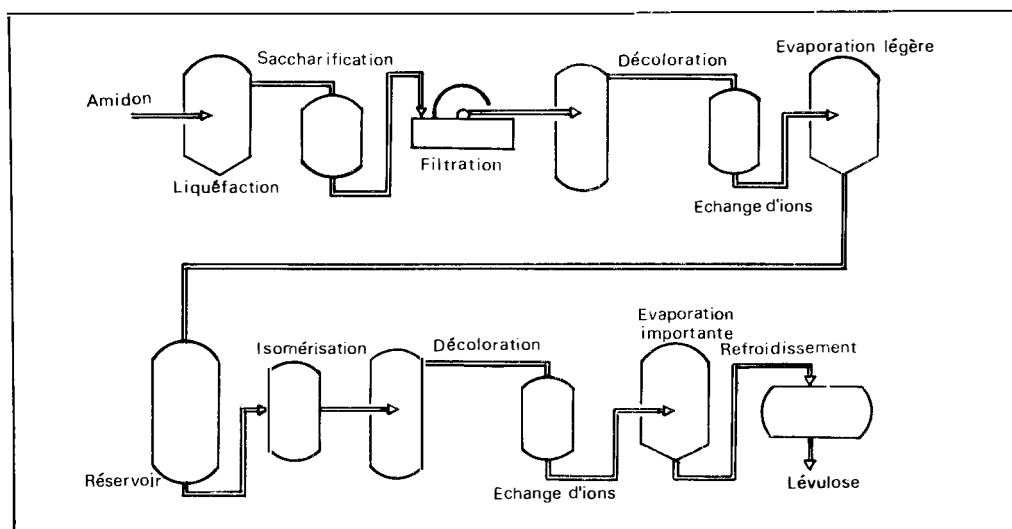


Fig.20-Schéma de la production en continu du lévulose à partir de l'amidon.

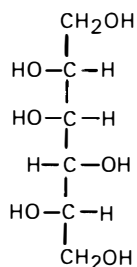


Fig.21 • Sorbitol

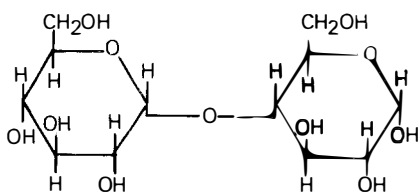


Fig.22 • Maltose

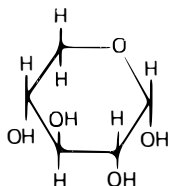


Fig.23 • Xylose

maltose est aussi un glucide obtenu de l'amidon, mais son prix reste élevé pour un pouvoir sucrant bas (figure 22) ; un brevet français décrit sa fabrication avec un mélange enzymatique (141) produit par un bacille qui synthétise à la fois une β -amylase et une α -glucosidase.

Le xylose (figure 23) est un pentose qui se trouve dans certains fruits, mais son pouvoir sucrant est faible et il provoque des diarrhées osmotiques, ainsi que la cataracte expérimentale chez le rat, c'est pourquoi il ne sert que pour la fabrication du xylitol par hydrogénation (142, 143) ; on le tire des pentosanes du bois, surtout dans les pays du nord.

Sucres-alcools :

Nous avons déjà rencontré le sorbitol qui est peu intéressant comme édulcorant. Le maltitol (figure 24) est presque aussi sucré que le saccharose et n'étant pas digestible ne provoque pas de troubles intestinaux, mais évidemment il reste plus cher que le sucre ordinaire ; si l'on arrive à faire baisser son prix, il est possible qu'il ait un certain avenir.

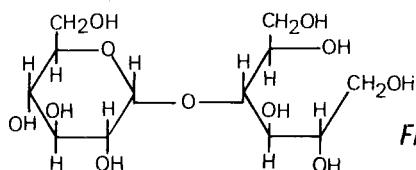


Fig.24 • Maltitol

De même l'iso-maltitol peut-être considéré comme un édulcorant non-calorique, selon un brevet américain (144) ou le maltotri-itrol selon un brevet britannique (145).

Un brevet français propose une poudre non-hygroscopique contenant le maltitol comme édulcorant non-calorique (146).

LEDERER constatait après expérience que le maltitol n'est pas métabolisé par le rat (donc non-calorique) mais

qu'il provoque une hyperglycémie et un ralentissement de croissance (147).

C'est surtout le xylitol qui semble avoir un intérêt, tout au moins pour les diabétiques, car son pouvoir sucrant est voisin de celui du saccharose et il participe au métabolisme des glucides, donc a un pouvoir énergétique tout en étant insulino-indépendant ; cependant il stimule comme le glucose la sécrétion insulinaire, sans provoquer d'insulinémie importante. Son avantage dans la diététique réside surtout dans son effet inhibiteur de caries dentaires, contrairement aux sucres classiques qui nourrissent la prolifération des bactéries qui se trouvent derrière la plaque dentaire ; c'est pourquoi il est fabriqué industriellement, à partir de la cellulose du bois par exemple, dans les pays nordiques. Mais cette fabrication ne fait que débiter et on ne peut dire qu'elle représente une concurrence, avec quelques milliers de tonnes par an.

Deux articles anonymes récents, en allemand puis en anglais, montrent qu'il a des propriétés qui attirent l'attention de l'économiste (sucre tiré du bouleau) et l'hygiéniste (édulcorant non cariogène) (148-149) ; de même pour l'Italien ARENA le xylitol pourrait concurrencer par la suite le saccharose dans les boissons (150) ; l'article de GEHRING (151) reprend un an après, dans la même revue allemande, les arguments précédemment développés (148), de même celui de GRUTTE dans une revue de santé (152), celui de KAMMERER dans une revue technique du même genre (153), puis nous trouvons quelques détails sur la production industrielle par KRACHER (154).

La découverte sur le rôle anticariogène du xylitol (figures 25 et 25 bis) est très récente, par SCHEININ et MAKINEN à l'Université de Turku en Finlande, le pays des bouleaux et des sapins. Selon RUSSO, en avril 1976, le chewing-gum pourrait être avantageusement édulcoré au xylitol qui, non seulement ne favorise pas les caries dentaires, mais les fait disparaître (155).

Le travail de TURKU a été rapporté par SCHEININ lui-même dans une revue diététique anglaise (156) ; il a été relevé les résultats des essais de un an de consommation par 125 volontaires séparés en trois groupes (figure 26).

Selon la société productrice, la Finlande a produit 2.000 tonnes de xylitol extrait des bouleaux en 1975, sur 3.000 tonnes dans le monde.

EDULCORANTS NATURELS

Glycyrrhizine.

Ces chapitres sur les édulcorants naturels, qui sont en général sans danger, ne seront malheureusement pas très fournis, bien que nous en ayons toujours prouvé l'utilité

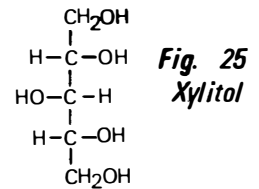
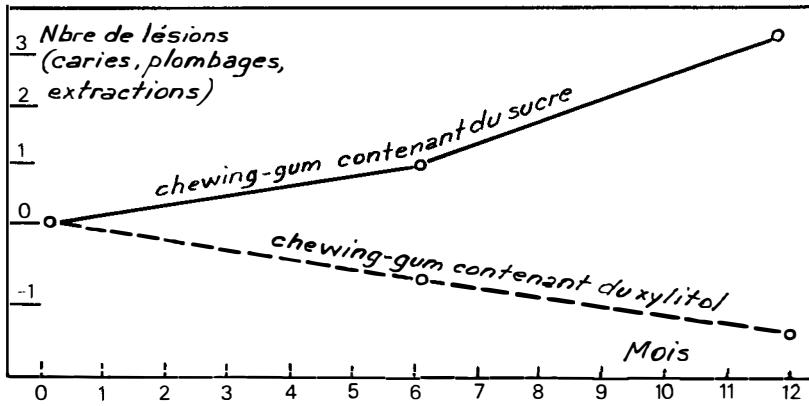


Fig. 25
Xylitol

Fig. 25b • Résultats des essais de consommation de chewing-gum au saccharose ou au xylitol. (réf. 155)

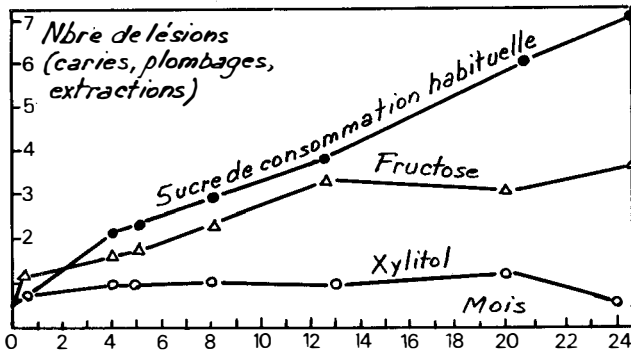


Fig. 26 • Résultats des essais après un an de consommation de saccharose, fructose ou xylitol.

en raison de la conjoncture économique (prix élevé du sucre), des besoins des utilisateurs industriels particuliers (nécessité de donner le goût sucré tout en diminuant le pouvoir calorifique) de la tendance actuelle du consommateur (vers les produits garantis naturels) et souvent du pouvoir sucrant très important de beaucoup de ces produits, qui devrait en diminuer le prix.

Cela s'explique aisément à notre avis, car il est sans doute plus facile de choisir parmi les innombrables molécules chimiques possédant un goût sucré, quitte à vérifier ensuite leur innocuité réelle, que d'extraire et de conserver des molécules, en général beaucoup plus lourdes, sans en modifier le goût et, d'autre part, de les mettre dans le commerce sous une forme acceptable. C'est pourtant le véritable avenir des édulcorants non glucidiques à condition d'éliminer dès maintenant les produits dont l'action est ambiguë ou même dangereuse : nous avons parlé naguère du stéviolside doté de propriétés anti-androgéniques, la périllartine ou anti-oxine du périllaldéhyde de structure simple rappelant un peu celle du P 4000 de triste mémoire et est un insecticide, même des dihydrochalcones dont l'autorisation d'utilisation est toujours en attente aux États-Unis.

Pour l'instant, nous avons à examiner quelques travaux récents sur la glycyrrhizine qui, bien entendu, est toujours

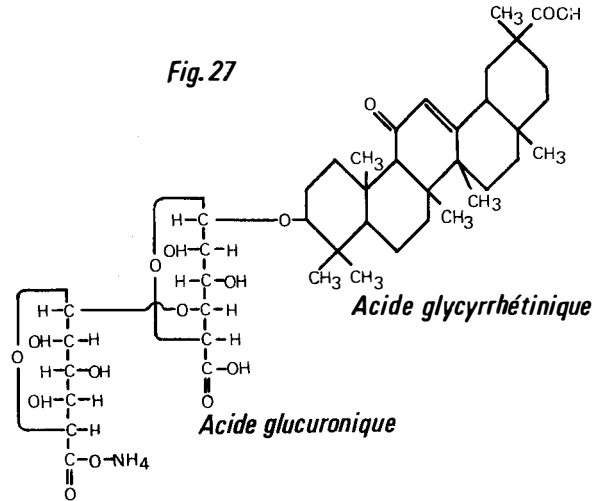


Fig. 27

Acide glycyrrhétinique

Acide glucuronique

autorisée et largement utilisée, et pas seulement pour faire des dérivés alimentaires de la réglisse. Cette plante est toujours cultivée dans les régions méditerranéennes, et son édulcorant d'un pouvoir sucrant de 120 fois celui du saccharose est un glycoside, l'aglycone étant un triterpène, l'acide glycyrrhétinique (figure 27).

Nous avons vu précédemment que l'absorption abusive de sucre de réglisse a des effets semblables à la désoxy-corticostérone (figure 28), elle peut provoquer des oedèmes et des accidents d'hypokaliémie ainsi que de l'hypertension ; elle est donc contre-indiquée pour les hypertendus qui sont malheureusement certains anciens alcooliques qui apprécient

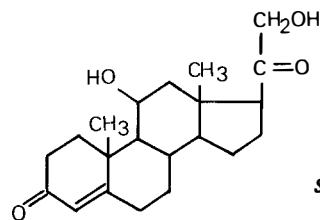


Fig. 28
11-déoxycorticostérone (cortexone)

les boissons à la réglisse lors des cures de désintoxication.

Il est probable que la structure de l'aglycone, qui rappelle celle des stérols, soit responsable de l'effet hypertenseur, comme des effets anti-inflammatoires (la cortisone et les corticoïdes) et même de l'action anti-œstrogénique ; la réglisse entre d'ailleurs dans des spécialités pharmaceutiques anti-inflammatoire et antalgiques. Un brevet d'un laboratoire français pris en 1975 propose des dérivés de l'acide glycyrrhétinique (157) et un article de KRAUSS en 1960 montre que cet acide se comporte comme un glucocorticoïde (158).

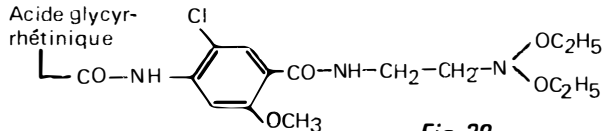


Fig. 29

Récemment MOLYNEUX présentait un exposé accompagné de schémas sur la préparation et l'extraction de produits de réglisse pour pharmacie, ou de poudres obtenues par un atomiseur (159) (figure 30).

La réglisse n'est pas que méditerranéenne : on en cultive maintenant en Corée du sud pour les usages pharmaceutiques (160) ; à Marseille il existe un syndicat des fabricants de réglisse, et les méthodes d'analyse pour le dosage de l'acide glycyrrhizique ont été récemment améliorées par L. VO VAN qui a transmis son procédé à la Commission d'Unification des Méthodes du Ministère de l'Agriculture, l'année dernière.

Une autre source de glycyrrhizine est tropicale cette fois, abondante et pourrait concurrencer les rhizomes habituels de *Glycyra glabra* : il s'agit de la feuille d'un arbuste ou liane-réglisse, une légumineuse *Abrus precatorius*. Les essais ont montré que l'extraction est facile à partir des feuilles

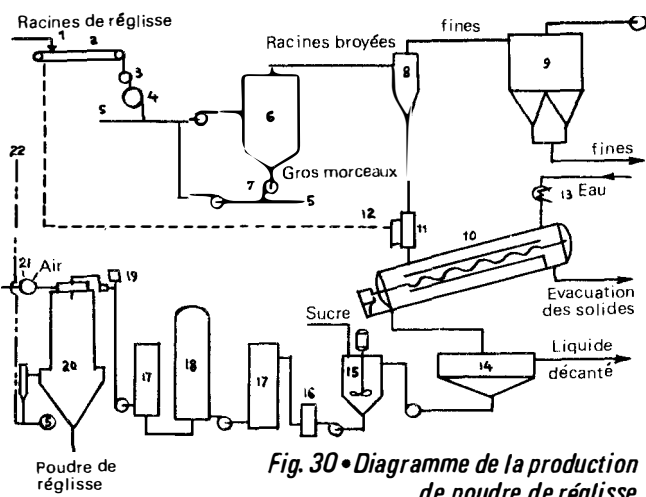


Fig. 30 • Diagramme de la production de poudre de réglisse.

fraîches ; l'inconvénient majeur réside ailleurs : c'est l'extrême toxicité de la graine (une jolie graine dure, rouge et noire, dont on fait des colliers ou des chapelets) due à une protéine de masse moléculaire 65.000 et dont la D L 50 n'est que de 0,02 mg/kg chez l'animal ; cette protéine qu'on nomme abrine est utilisable comme oncostatique à condition de savoir la doser avec précision et de l'administrer avec précaution : par injection intratumorale, il ne faut pas dépasser 30 mg par jour. Un brevet français pris par une société japonaise propose de l'associer avec un acide nucléique (161).

Synsepalum :

La production et l'utilisation éventuelle de cette baie africaine ne semble plus soulever autant d'engouement que lors des années 65, sans doute pour deux raisons :

- d'abord, la glycoprotéine n'est pas exactement un édulcorant, mais un modificateur de goût qui transforme la sensation d'acide en sucré, d'où une certaine difficulté d'emploi,
- ensuite, la compagnie américaine qui avait envisagé une production commerciale et rentable, au point de faire des investissements considérables a cessé ses activités ou les a mises en veilleuse.

Elle avait demandé à la « Food and Drug Administration » l'autorisation de vendre ses pastilles (comprimés de pulpe lyophilisée avec un excipient) (162) et pris un brevet sur le désucrage partiel de cette pulpe avant séchage (163). Cependant une thèse de BUCKMIRE prévoyait de valoriser les baies produites dans les plantations déjà développées en divers pays (dont la plantation expérimentale de l'IRFA au Dahomey), par une extraction des 5 anthocyanes et 2 flavones qui auraient pu être vendues comme colorant naturel (164).

DASTOLI, le spécialiste déjà connu, a composé en 1973 un chapitre sur la préparation d'un concentré de fruit-miracle dans l'ouvrage d'INGLETT dont il a été question plus haut (165).

Nous avons cependant trouvé un travail scientifique sur la constitution de la glycoprotéine du fruit : celle-ci en contient en réalité deux, de poids moléculaires 28 000 et 17 000 (166).

Notons enfin une information de SOKOLOV dans un quotidien américain, mais elle date de juin 1971 (167).

Dioscoreophyllum :

Là, nous n'avons pu trouver que trois références à ajouter à celles citées dans nos articles précédents ; deux relativement anciennes : MORRIS en 1972 estimait que l'édulcorant constituait un substitut du sucre (168), VAN DER WELL expliquait que le goût du produit extrait de cette plante était purement sucré (169) ; une, plus récente, qui

s'intéresse non pas au composé édulcorant, mais aux composés à saveur amère que l'on peut extraire séparément : il s'agit de la columbine et de l'ico-columbine (170).

Cette pauvreté relative tient sans doute à la difficulté de se procurer des échantillons frais, que nous avons résolu à l'IRFA pour d'autres plantes.

Thaumatococcus :

Les recherches étrangères publiées sont encore plus rares : cependant le fruit semble intéressant car la gelée blanche qui entoure les graines a vraiment un goût sucré intense, sans faux-goût ni arrière-goût ; ces fruits se transportent aisément, il suffit de les protéger contre les moisissures.

L'inconvénient est qu'on ne connaît pas exactement le moyen de faire fructifier régulièrement et abondamment la plante ; l'IRFA l'a mise au programme de ses recherches et quelques résultats sont déjà acquis (171-172).

La composition des molécules protéiques a été détaillée en 1972 par VAN DER WEL, il y en a deux de poids moléculaires presque équivalents de 20 400 et 21 000, ayant chacune un pouvoir sucrant d'au moins 1 600 fois celui du saccharose.

Les acides aminés des deux fractions sont au nombre de 18, leurs pourcentages respectifs sont presque les mêmes. Par séparation sur gel de Sephadex, on obtient une troisième protéine, qui elle, est parfaitement insipide. Avec 2,7 kg de fruits, on peut obtenir 4,9 g d'extrait purifié (173).

Momordica grosvenori :

Cette plante d'origine chinoise (Lo Han Kuo) ne donne pas de baies ou de petits fruits comme les précédentes, mais des fruits consommés comme légumes dans le sud-est asiatique. C'est une cucurbitacée, comme beaucoup d'autres de culture facile ; le principe édulcorant est extrait à l'eau avec moitié d'alcool, puis séparé des principes amers (parfois toxiques chez les cucurbitacées) par ultrafiltration et purifié sur échangeur d'ions : il est environ 150 fois plus sucré que le saccharose, avec toutefois un arrière-goût de réglisse comme les dihydrochalcones ; au point de vue constitution chimique, c'est sans doute le glycoside d'un triterpénoïde, comme nous l'avons vu dans le cas de la réglisse. La constitution exacte est actuellement à l'étude aux États-Unis par le chercheur chinois (174) qui l'a mise en évidence au laboratoire de la General Foods Corp.

Peut-être a-t-elle un rapport avec un amaroïde déjà extrait de la feuille de *Momordica charantia*, que l'on nomme momordicine (figure 31) (ou 7,25 stigmastadien-3 β -ol), un stérol qu'on trouve dans le melon, la courge et d'autres cucurbitacées ; remarquons en passant que les principes amers de cette famille (les cucurbitacines figure 32) sont

Fig. 31
Momordicine

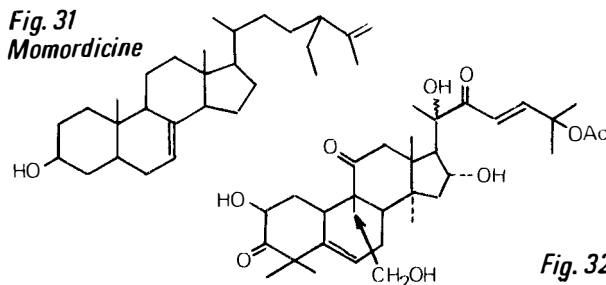


Fig. 32
Cucurbitacine

souvent toxiques et même pour cette raison utilisables pour réduire les tumeurs ; c'est donc sous toutes réserves que l'on peut penser à une utilisation commerciale du principe édulcorant du Lo Han Kuo.

CONCLUSION

Il est toujours aléatoire d'émettre des hypothèses séricuses sur l'avenir de la production du saccharose et des édulcorants, considérés comme concurrents ou compléments. On sait déjà que la consommation globale des matières sucrées ne fait que s'accroître, malgré l'élévation rapide des prix, car elle correspond à un besoin ; ce besoin provient surtout des pays en voie de développement, car les pays industrialisés, tout en consommant toujours plus de boissons et d'aliments à goût sucré, commencent à se rendre compte du danger de la surconsommation des glucides et des graisses. On peut donc penser que les édulcorants non classiques ne feront que se développer ; mais lesquels ? Sans doute pas ceux qui, naturels ou artificiels, restent suspects pour un grand consommateur ; pas non plus, en attendant des travaux sur la technologie et l'innocuité de cet ester, ce produit qui est environ 30.000 fois plus sucré que le sucre. Bien qu'une grosse publicité soit faite sur le dipeptide américain, il est douteux qu'il prenne la place laissée par la saccharine et les cyclamates. Par contre, les sirops riches en lévulose provenant de l'amidon, matière première abondante en tous pays, vont se développer et le font déjà même en Grande Bretagne selon un renseignement très récent (176) et quelques brevets parus après la rédaction de notre chapitre (177-187). Restent les produits naturels tropicaux, dont nous avons toujours montré le grand intérêt : d'abord ils ont des structures moléculaires (protéines pures ou glycoprotéines) qui, a priori, ne semblent pas suspectes, d'autant que leur grand pouvoir sucrant, dépassant le millier, permettrait une consommation très faible ; de plus ils sont consommés sur place traditionnellement sans qu'on ait jamais rapporté d'accidents. Bien entendu les tests officiels d'innocuité massive ou à long terme restent à faire. Les travaux de recherche fondamentale sur la structure des molécules sont assez avancés, de même que les essais sur la technologie de leur utilisation. Malheureuse-

ment le travail le plus long est à peine commencé, et l'IRFA comme d'autres l'a toujours dans son programme de recherche appliquée : sélection des variétés les plus riches, mise en culture, conditions agronomiques et climatiques optimales, traitements, engrais, etc. Peu à peu nous accumulons les renseignements pratiques.

Quant au nouveau venu, *Momordica*, il est sans doute intéressant par sa productivité mais il faut attendre la fin des travaux sur la constitution de la molécule d'édulcorant pour savoir si elle est suspecte et si des tests d'innocuité sont nécessaires.

RÉFÉRENCES

Travaux précédents de l'auteur dans lesquels on pourra trouver des références permettant de compléter la liste suivante :

DUPAIGNE (P.).

Sur les produits végétaux, doués de propriétés remarquables relativement à la saveur.

Note IFAC inédite, 4 juin 1970.

DUPAIGNE (P.).

Problèmes nouveaux pour les boissons diététiques à base de fruits.

Fruits, oct. 1970, 25 (9), 625-647.

DUPAIGNE (P.).

Les modificateurs naturels du goût.

Rev. Cons., dec. 1970, 27 (12), 85-91.

DUPAIGNE (P.).

Note sur *Synsepalum dulcificum*

C.R. Réunion annuelle IFAC, 1971.

DUPAIGNE (P.).

Édulcorants synthétiques, édulcorants naturels.

Fruits, jan. 1973, 28 (1), 51-64.

DUPAIGNE (P.).

Quelques édulcorants naturels à fort pouvoir sucrant.

Plantes médicinales et Phytothérapie, apr. 1974, 8 (2), 104-108.

CHAPITRE I.

1. Anon.

Low calorie sweeteners

Publ. Div. of Nutrition, FAO, Rome, 1967.

2. Anon.

Sweetening compositions and preparation.

Brit. Pat. 1.297.741, 29 novembre 1970.

3. Anon.

Low calorie sugar substitute.

Brit. Pat. 1.315.724, 29 novembre 1970.

4. Anon.

Zwei neue Susstoffe im Weltlauf.

Ind. Obst Gemuseverw., apr. 1971, 58 (7), 189.

5. Anon.

Artificial sweeteners - where do we go from here ?

Food Proc. Ind., nov. 1973, 42 (505), 52-55.

6. Anon.

New sweetening substitutes for sugar.

Confect. Production, nov. 1973, 39 (11), 580.

7. Anon.

Procédé pour fabriquer un substitut de sucre.

Br. fr., 2.239.953, 7 août 1974.

8. Anon.

Verfahren zur Herstellung von Zuckerersatz.

D. Pat., 2.434.483, février 1975.

9. Anon.

Kalorienarme Getränke haben Zukunftchance.

Ind. Obst Gemuseverw., fev. 1975, 60 (4), 86.

10. Anon.

Foods sweeteners enter a new area.

Food Eng., mai 1975, 47 (5), 55-56.

11. Anon.

Calorie control council to fund repetition of Hick's study.

Flavours, jan. 1976, 6 (1), 26.

12. BECK (K.).

Practical considerations for synthetic sweeteners.

Food Prod. Devel., apr. 1975, 9 (4), 47-54.

13. BELITZ (H.D.).

Struktur und Geschmack süßer and bitterer Verbindungen.

Z. für Ernährungswiss., sep. 1973, 12 (3), 190-200.

14. BICKEL (M.).

Kunstliche Süsstoffe.

Nutritio et Dieta, 1971 (16) 29-37.

15. BIRCH (G.G.).

Structure activity relationship in the taste of sugar molecules.

ECRD, Wadenswil, 1976, 268 p.

16. BUSH (A.).

The sweetest cure.

Econ. Bat., apr. 1974, 28 (4), 175-177.

17. DANIELS (R.).

Sugar substitutes and enhancers.

Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 275 p. 1973.

18. DEINIGER (R.).

Neue Süsstoffe aus Natur

Brauwelt 1973, 113 (81), 1747-1749.

Gordian, 1974, 74 (4), 146-148.

19. DEWDNEY (P.A.)

Alternative sweeteners.

Morgan Grampian Publ., Letherhead, GB, 1973.

20. HÉRAUD (G.).

Substances édulcorantes et diabète.

Alim. et Vie, jan. 1976, 64 (1), 14-23.

21. INGLETT (G.).

Sweeteners in perspective.

Cereal Sci. Today, 1974, 19 (7), 258-295.

22. INGLETT (G.).

Symposium on Sweeteners, Dallas 1973.

Avi Publ. Corp., Westport, 1974, 240 p.

23. KAMMERER (F.X.).

Zuckerausstoffe bei der Süßwaren Herstellung

Kakao Zucker, 1972, 24 (5), 184-190.

24. KAPPELLER (K.).

Produits édulcorants.

Dragoco Rap., 1973 (1), 7-10.

25. LINDLEY (M.G.) et BIRCH (G.G.).

Structural functions of taste in the sugar series.

J. Sci. Food Agric., jan. 1975, 26 (1), 117-124.

26. PANGBORN (R.M.) et LARSON (N.L.).

Chemical senses and nutrition. I- Role of sweeteners in human nutrition.

Food Techn., aug. 1975, 29 (8), 20-28.

27. SLATER (L.E.).

Sweeteners, still the best game in town.

Food Eng., mai 1975, 47 (5), 51.

28. STEINLE (G.).

Kunstliche Süsstoffe.

Zucker, jan. 1975, 28 (1), 20-28.

CHAPITRE II - CYCLAMATES.

29. Anon.

Legalized cyclamates ?

Food Eng., oct. 1973, 45 (10), 27.

30. Anon.

Food spokesman asks cyclamate ban lift.

Food Eng., jan. 1975, 47 (1), 13.

31. Anon.
Cyclamates non carcinogenic.
Flavours, mars 1975, 6 (2), 70-73.
32. Anon.
FDA asks, National Cancer Institute for cyclamate review.
Food Eng., mai 1975, 47 (5), 9.
33. Anon.
West Germans approve wider use of cyclamates.
Food Eng., sep. 1975, 47 (9), 29.
34. Anon.
Cyclamate petition rejected.
Food Techn. Austr., nov. 1975, 431.
35. DALZIEL (J.A.), JOHNSON (R.M.) et SHENTON (A.).
Determination of cyclamate in soft drinks.
Analyst, sep. 1972, 97 (1158), 719-722.
36. GROEBEL (W.) et WESSELS (A.).
Bestimmung von Zyklamaten in Lebensmitteln
D. Lebensm. Rdsch., dec. 1972, 68 (12), 393-396.
37. KOCI (B.).
Dietetic Foods - Cyclamate.
Foods in Canada, sep. 1972, 32 (9), 38-39.
38. LICHTFIELD (M.A.) et SWAN (I.B.).
Cyclohexamine production and physiological incursions in subjects ingesting sodium.
Toxicol. Appl. Pharmacol., mars 1971, 18 (3), 535-541.
39. UNTERHALT (B.) et BOHEMEYER (L.).
Cycloalkylsulfamid Säuren and ihre Salze.
Z. Leb. Unt. Forsch., apr. 1972, 149 (4), 220-229.
40. WENDT (A.S.).
FDA suggests possibility of clearance of cyclamates for limited use.
Flavours, mai 1975, 7 (3), 165-166.
41. ZBINDEN (G.).
Toxicologie der Zyklamaten.
Bibl. Nutritio et Dieta., 1971, 16, 38-59.
42. ZOLLNER (N.) et PIEPER (M.)
Abschlussbericht einer dreijährigen Klinischen Prüfung von Zyklamaten.
Arzneimittel Forschung, mars 1971, 21 (3), 431.
- CHAPITRE III - LA SACCHARINE.
43. Anon.
Saccharin safety dispute rolls on.
Food Eng., fev. 1975, 47 (2), 11.
44. Anon.
FDA cautions food processor on proper use of saccharin.
Food Eng., mars 1975, 47 (3), 11.
45. Anon.
Saccharin in concentrated soft drinks.
Food Proc. Ind., juin 1975.
46. ARMSTRONG (B.) et DOLL (R.).
Epidemiological study of effects of saccharin.
Brit. J. Soc. Prev. Med., nov. 1974, 28 (11), 233-240.
47. BECK (R.C.) et BIDWELL (L.D.).
Incentive properties of sucrose and saccharin under different deprivation conditions.
Learning and motivation, 1974, 5, 328-335.
48. CULVER (A.).
Sweetening composition.
Brit. Pat., 1.371.711, 5 juillet 1972.
49. CUMBERLAND PACKING.
Cyclamate-free calorie-free sweetener.
Brit. Pat., 1.299.135.
50. FRICKER (A.), GUTSCHMIDT (J.) et POCLAZKA (E.).
Nenermittlung der Süsskraft von Saccharin.
D. Lebensmittel Rdsch., apr. 1975, 71 (4), 138-139.
51. HUSEIN (M.M.), JACIN (M.) et RODRIGUEZ (F.).
Quantitative determination of saccharin by UV Spectrometry.
J. Agr. Food Chem., jan. 1975, 36-40.
52. KENNEDY (G.O.), FANCER (E.C.), CALANDRA (J.C.) et

- KELLER (R.E.).
Metabolic fate of saccharin in the albino rat.
Food Cosmet. Toxicol., 1972, 10 (2), 143-149.
53. LESSEL (B.).
Carcinogenic and teratogenic aspects of saccharin.
Proceed. 35 Int. Congr. Food Sci. Technol., 1970, p. 764-770.
54. MATTHEWS (H.B.), FIELDS (M.) et FISHBEIN (L.).
Saccharin distribution and excretion of a limited dose in the rat.
J. Ag. Food Chem., mai 1973, 21 (5), 916-919.
55. NELSON (J.J.).
Quantitation of sulfamoybenzoic acids in commercial saccharin.
J. of AOAC, fev. 1976, 59 (2), 243-250.
56. TRAUBERMAN (L.).
Saccharin probably OK.
Food Eng., mai 1975, 47 (5), 17-19.
57. DE VRIES (U.F.) et KRAGTEN (M.C.).
Saccharin. Lack of chromosome damaging activity in hamsters.
Food Cosmet. Toxicol., fev. 1975, 13 (2), 177-183.

CHAPITRE IV - DIPEPTIDES.

58. SQUIBB & Sons.
Peptide sweetening agent.
Br. Pat., 1.328.368, 4 novembre 1970.
59. Imperial Chemical Ind.
Manufacture of aspartyl dipeptides.
Br. Pat., 1.248.700, 13 mai 1970.
60. STAMICARBON (S.V.).
Preparation of aspartyl-aminoacid alkyl esters.
Br. Pat., 1.359.123, 19 novembre 1971.
61. Takeda Chemicals.
Novel dipeptide ester compound.
Br. Pat., 1.367.491, 21 août 1971.
62. Takeda Chemicals.
Novel dipeptide ester compound.
Br. Pat., 1.374.588, 3 décembre 1971.
63. Ajinomoto Co.,
Process for purifying phenylalanine derivatives.
Br. Pat., 1.377.313, 1972.
64. Ajinomoto Co.,
Aspartyl dipeptide esters.
Br. Pat., 1.377.314, 1972.
65. Hoffmann Laroche Co.
Compositions effervescentes contenant une substance active.
Brev. fr., 2.145.590, 11 août 1972.
66. General Foods Corp.
Amélioration de la solubilité d'édulcorants dipeptidiques.
Brev. fr., 2.222.961, 2 avril 1974.
67. General Foods Corp.
Composition édulcorante multifonctionnelle.
Brevet. fr., 2.251.274, 13 août 1974.
68. General Foods Corp.
Procédé de rehaussement des arômes de fruits.
Brev. fr., 2.201.840, 31 août 1973.
69. SHOAF (M.D.) et PICHKE (L.D.).
Composition édulcorante et procédé de préparation.
Brev. fr., 2.252.815, 3 décembre 1974.
70. General Food Corp. USA.
Süssstoff.
D. Pat., 2.438.317, 22 mai 1975.
71. EISENHARDT (M.E.).
Dipeptide sweetener.
USA Pat., 3.875.311.
72. EISENHARDT (M.E.).
Dipeptide sweetener.
USA Pat., 3.875.312.
73. General Foods Co.
Composition édulcorante soluble dans l'eau.
Brev. fr., 2.273.797, 10 juin 1975.

74. Takeda Chemical Ind.
Dipeptide sweetener.
Jap. Pat., 2.027/75.
75. HASHIBARA (K.K.).
Millet jelly sweetener.
Jap. Pat., 2.746/75
76. Anon.
Dipeptide shown effective as beverage sweetener.
Food Eng., mars 1974, 46 (3), 64.
77. Anon.
Artificial sweetener.
Food Proc. Ind., apr. 1974, 43 (509), 5.
78. Anon.
Dipeptide sweetener cleared for limited use
Food Eng., sep. 1974, 46 (9), 33.
79. Anon.
FDA considers with holding aspartame.
Food Eng., nov. 1974, 46 (11), 13-14.
80. Anon.
Aspartame marketing delaying pending clarification.
Food Eng., jul. 1975, 47 (7), 11.
81. Anon.
New sweetening products for sugar.
Confect. Prod., nov. 1973, 39 (11), 580.
82. BALDWIN (R.E.) et CLONINGER (M.R.).
Aspartame as sweetener.
J. Food Sci., mars 1974, 39 (2), 247-349.
83. BECK (C.I.).
Sweetness, character of aspartic acid based sweeteners.
C.R. Sympos. Sweeteners, Dallas, 1973, 164-181.
84. McCORMICK (R.).
Extensive test program confirms safety for aspartame.
Food Prod. Dev., dec. 1974, 8 (10), 30-35.
85. McCORMICK (R.).
Aspartame, a new dimension for controlling product sweetness
Food Prod. Dev., jan. 1975, 9 (1), 22-36.
86. FURDA (I.).
Decomposition products of aspartame.
J. Agr. Food Chem., fev. 1975, 23 (2), 240-343.
87. MAZUR (R.M.).
Aspartic acid based sweeteners.
Sympos. Sweeteners, Dallas, 1973, 159-163.
- CHAPITRE V - DIHYDROCHALCONES.
88. HOROWITZ (R.) et GENTILINI (B.).
Dihydrochalcone sweeteners.
dans : *INGLETT, Symposium on sweeteners, Dallas*, 1973
Avic Publ. Corp. N.J., 1974, p. 182-193.
89. ESAKI (S.), KAMIYA (S.) et KONISHI (F.).
Synthesis and taste of some dihydrochalcone glycosides.
Agr. and Biol. Chem., jul. 1975, 39 (7), 1.385-1.389.
90. KAMIYA (S.), ESAKI (S.) et KONISHI (F.).
Synthesis and taste of some flavanone and dihydrochalcone glycosides.
Agr. and Biol. Chem., sep. 1975, 39 (9), 1.757-1.762.
91. GIVAUDAN et Co.
Procédé pour la préparation du néohesperidine-dihydrochalcone.
Br. Fr., 2.272.103, 31 décembre 1974.
- CHAPITRE VI - EDULCORANTS SYNTHÉTIQUES NOUVEAUX.
92. Anon.
On non-caloric sweeteners, potato alkaloid.
Food Ind. S. Africa, dec. 1971, 23 (12), 29.
93. NEELY (J.S.) et THOMPSON (J.A.).
Artificial sweetener.
US Pat., 3.867.557.
94. CROSBY (G.A.) et SAFFRON (P.M.).
Artificial sweetener.
US Pat., 3.876.814.

95. STENFORD (Res. Inst).
Synoximes de 1,4-Cyclohexadiene-1-Carboxaldehyde, obtention et préparation comme édulcorant.
Brev. fr., 2.273.801, 9 juin 1975.
96. Hoechst (AG.)
97. Sulfohalogénines d'oxazinedione, transformation en édulcorant.
98. *Br. fr.*, 2.278.689, 17 juillet 1975, 2.278.691, 17 juillet 1975 2.278.692, 17 juillet 1975.
99. CLAUSS (K.) et JEUSEN (M.).
Oxathiazone dioxides, a new group of sweetening agents
Angewandte Chemic, nov. 1973, 12 (11), 869-942.
100. HERAUD (G.) et ROUX (E.).
Acquisitions récentes relatives aux substances édulcorantes.
Application à la diététique du diabète.
C.R. Journées diabétologie Hôtel Dieu, Flammarion, 1976, 169-185.
101. Anon.
Pour remplacer les cyclamates.
Valeurs actuelles, 28 avril 1975, (2004) 12.
102. UNTERHALT (B.) et BOSCHEMEYER (L.).
Oxime mit Süssstoffeigenschaften, IX.
Z. Lebensin-Unt. Forsch., mars 1971, 147 (3), 153-155.
103. UNTERHALT (B.) et BOSCHEMEYER (L.).
Cyclo alkylsulfaminsäuren and ihre Salze III
Z. Lebensin-Unt. Forsch., avril 1972, 149 (4), 222-229.
104. BARNES (C.S.).
The future of fermentation technology in the food industry.
Food Techn. Austr., fev. 1976, 28 (2), 55-64.
105. NOFE (C.), SABADIE (J.) et BOL (O.).
Sweetening properties of L-alanine-tert-butylester.
Naturwissensch., sep. 1974, 60 (9), 404-405.
106. FUJINO (M.), WAKIMASU (M.), TANAKA (K.), AOKI (M.) NAKAJIMA (N.).
L. aspartyl-aminomalonic acid diesters, a new group with intense sweet ness.
Naturwissensch., jul. 1973, 60 (7), 351.

CHAPITRE VII - SUCRES CLASSIQUES

GLUCOSE.

107. Anon.
Doctor PEPPER approves dextrose as sweetener.
Food Eng., mars 1974, 46 (3), 62.
108. Société Hoffmann La Roche
Dérivés du glucose.
Br. fr., 2.258.861, 29 janvier 1975.
109. PFIZER Inc.
Procédé de polycondensation de glucides.
Br. Fr., 2.266.742, 4 avril 1974.
110. RABE (E.) et CABANAC (M.).
Alliesthésie olfactogustative. Effets comparés d'une huile végétale et du glucose intragastriques.
C.R. Acad. Sci., fev. 1974, 278 D, 765-768.

LEVULOSE.

111. Société Roquette.
Procédé d'isomérisation enzymatique du glucose en fructose.
Br. fr., 2.225.514, 10 avril 1973.
112. Société Rhône Poulenc.
Procédé continu d'isomérisation de glucose en lévulose.
Br. fr., 2.245.765, 27 septembre 1973.
113. Société Naarden Internat.
Obtention d'hydrates de carbone contenant du fructose.
Br. fr., 2.215.467, 4 janvier 1974.
114. Standard Brands Inc.
Glucose conversion.
Brit. Pat., 1.374.057.
115. Standard Brands Inc.
Procédé d'isomérisation du glucose en fructose.
Br. fr., 2.232.594, 8 juin 1973.

116. Société Givaudan.
Procédé pour la préparation du fructose à partir de glucose.
Br. fr., 2.219.229, 20 fév. 1974.
117. LEROY (P.) et DEVOS (F.).
Isomérisation du glucose en lévulose.
Br. fr., 2.225.514, 10 avril 1974.
118. Corning Glass Works.
Fabrication du fructose à partir du glucose par la glucose-isomérase.
Br. fr., 2.218.385, 23 jan. 1974.
119. Corning Glass Works.
Procédé de régénération de supports d'enzymes.
Br. fr., 2.285.164, 17 septembre 1975.
120. Corning Glass Works
Composite de glucose-isomérase immobilisée.
Br. Fr., 2.285.399, 17 septembre 1975.
121. Novo Industrie US
Préparation d'une glucose-isomérase
Br. fr., 2.283.148, 28 août 1975.
122. Kowa Hakko Ltd.
Procédé microbiologique de production d'esters gras de fructose.
Br. fr., 2.270.321, 27 août 1974.
123. Anon.
Les anti-alcools.
Suppl. Gaz. Méd. Fr., fev. 1975.
124. Anon.
Engineering sugar.
Food Eng., oct. 1975, 47 (10), 14-17.
125. Anon.
Sweetener from enzyme technology.
Food Process., mai 1976, 45 (534), 54.
126. BARKER (S.).
High fructose syrup, new sweetener in the food industry.
Process Biochem., oct. 1975, 10 (10), 31-37.
127. BECKER (R.).
Sweetness, a study in regularly bore.
Food Prod. Devel., sep. 1975, 9 (9), 26-30.
128. DOTY (T.).
Einige Vorteile der Stoffwechsels von diätetischer Fruktose.
Alimenta, jan. 1975, 14 (1), 29-31.
129. DOTY (T.).
Fructose sweetness - a new dimension
Cereal Foods World, 1976, 21 (2), 62-63.
130. HOLLO (J.), LASZLO (E.) et HOSCHKE (A.).
Herstellung Fruktose. haltiger Sirupe ans Stärke.
Die Stärke, jul. 1975, 27 (7), 232-235.
131. JACKEL (S.).
Corn sweeteners, more than alternative.
Bakery Prod. Marketing, sep. 1975, 10 (9), 100-105.
132. KOOI (E.R.) et SMITHS (R.J.).
Nerwest natural sweetener : dextrose - levulose.syrup from dextrose.
Food Techn., sep. 1972, 26 (9), 57-59.
133. LINDLEY (M.G.) et SHALLENBERGER (R.S.).
Comparison of the sweetness of glucose and fructose with their ring-thio analogs.
J. Food Sci., mai 1976, 41 (3), 575-577.
134. MERMELSTEIN (N.H.).
Immobilized enzymes produce high fructose corn syrup.
Food Techn., jun. 1975, 29 (6), 20-26.
135. PARK (Y.K.) et TOMA (M.).
Isomerisation of glucose to fructose by isomerase from *Streptomyces*.
J. Food Sci., nov. 1965, 40 (6), 1.112-1.116.
136. ROBINSON (J.W.).
Will high fructose corn syrup sweeten your future ?
Food Eng., mai 1975, 47 (5), 57-60.
137. SAUSSELE (H.), ZIEGLER (M.), et WEIDERMAN (J.).
High fructose corn syrup for bakery applications.
Bakers' digest, jan. 1976, 50 (1), 32-34.
138. WARDRIP (E.K.).
High fructose corn syrup.
Amer. Dairy Rev., jun. 1975, 37 (6), 18 B.F.
139. ABBOTT (D.M.) et BOWMAN (J.T.).
Test of the mutagenic effects of sorbitol ou drosophila.
J. Food Sci., mai 1976, 41 (3), 572-574.
140. WARD (J.D.), BAKER (R.W.) et DAVIS (B.).
Effect of flood sugar control on the accumulation of sorbitol and fructose in nervous tissues.
Diabetes, 1972, 21 (1), 173.
141. CASABONGA (A.).
Fabrication du maltose à partir d'amidon.
Br. fr., 2.257.683, 10 janvier 1975.
142. SUOMEN SOKERI.
Procédés de préparation du xylose et du xylitol.
Br. fr., 2.238.695, 23 avril 1974.
143. SUOMEN SOKERI
Préparation du xylose.
Br. fr., 2.247.539, 23 avril 1974.
- SUCRES-ALCOOLS.
144. DEUTSCHER ZUCKER (K.).
Low calorie sweetener
US Pat. 3.865.957.
145. Hayashibara Co.
Production of sweeteners for foods and drinks.
Brit. Pat., 1.315.724, 12 juillet 1970.
146. KOISHI (O.), SEIJI (H.) et KASUAKI (K.).
Poudre composite de maltitol.
Br. fr., 2.236.005, 1 juillet 1974.
147. LEDERER (J.), DELVILLE (P.), CREVECOEUR (E.).
Etude d'un nouvel édulcorant, le maltitol.
Sucrierie Belge, juillet 1974, 93 (7), 311-319.
148. Anon.
Xylitol.
Kakao Zucker, avr. 1974, 27 (4), 108-112.
149. Anon.
Xylitol, production and marketing.
Flavour, mar. 1976, 86.
150. ARENA (C.).
Le xilitolo dolcificante sostitutivo del saccarosio.
Succhi di Frutta, apr. 1975, 14 (53), 99-109.
151. GEHRING (F.) et KAH (E.).
Der Zuckerans sctoffe Xylit.
Kakao Zucker, mai 1975, 27 (5), 162-167.
152. GRUTTE (F.) et RODEL (H.).
Zuckeralkohols Xylit als Zuckeranstanschstoff.
Erhanrungsforsch., mar. 1975, 20 (3), 74-79.
153. KAMMERER (F.X.).
Xylit der moderne Zuckeranstanschstoff.
Susswaren, 1971, 21, 887-890.
154. KRACHER (F.).
Xylit Bedeutung.
Kakao Zucker, mar. 1975, 27 (3), 65-75.
155. RUSSO (J.R.).
Xylitol, anticarie sweetener.
Food Eng., apr. 1976, 1 (4), 37-39.
156. SCHEININ (A.).
Caries inhibition by xylitol.
Gordian, 1975, 75, 305.
- CHAPITRE VIII - EDULCORANTS NATURELS.
- REGLISSE.
157. Lab. Biorex.
Dérivés de l'acide glycyrrhétinique, préparation et applications.
Br. fr., 2.260.338, 6 février 1975.
158. KRAUSS (S.D.).
Glycyrrhetic acid, a triterpene with anti-oestrogenic and anti-

inflammatory activity.

J. Pharm. Pharmacol., mai 1960, 12 (5), 300-306.

159. MOLYNEUX (F.)

Liquorice production and processing.

Food Techn. Austr., jun. 1975, 27 (6), 231-234.

160. PARK (C.I.) et KIM (C.W.).

Studies on cultivation of italian liquorice.

Korean J. Pharmacognosy, jan. 1970, 1 (1), 33-34.

161. Eisai Co.

Composition thérapeutique à base d'Abrine.

Br. fr., 2.269.351, 28 avril 1975.

SYNSEPALUM.

162. Anon.

Miracle fruit petition.

Food Technol., dec. 1974, 28 (12), 78.

163. Mirlin Corp.

Flavor modification.

US Pat., 3.920.815.

164. BUCKMIRE (R.).

Evaluation of miracle fruit pigments as possible for colorants.

These Ph. D. Univ. Mass., 1974.

Dissertation Abstr., n°75.5 997.

165. DASTOLI (F.R.) et HARVEY (R.J.).

Miracle fruit concentrate, p. 111-130.

in : (GE)INGLETT, *Sympos. Sweeteners, Avi. Publ. Corp.*, 1974.

166. GIROUX (E.L.) et HENKIN (R.I.).

Purification and some properties of Miraculin.

J. Agr. Food Chem., apr. 1974, 22 (4), 595-601.

167. SOKOLOV (A.).

New miracle product.

N.Y. Times, 10 juin 1971, p. 38.

DIOSCORCOPHYLLUM.

168. MORRIS (J.A.).

Protein discovery. Monellin aids search for new sweetener substitute.

Candy and Snack Ind., oct. 1972, 137 (8), 18-24.

169. VAN DER WELL (H.) et LOEVE (K.).

Characterization of the sweet taste of *Dioscoreophyllum*.

FEBS Letters, 1973, 29, 181.

170. RAMSTAD (E.), POWELL (J.), WILSON (B.).

The bitter principles of *Dioscoreophyllum cumensii*.

Phytochem., dec. 1975, 14 (12) 2.719-2.720.

THAUMATOCOCCUS.

171. BOURDEAUT (J.).

Thaumatococcus danielli.

IRFA, Réunion ann., 1971, doc. 53, 2 p.

172. MONTAGUT (G.).

Essais sur *Thaumatococcus*.

IRFA, Réunion Ann., 1971, doc. 53, 2 p.

173. VAN DER WELL (H.) et LOEVE (K.).

Isolation and characterization of Thaumatin I and II.

Eur. J. Biochem., fev. 1972, 31 (2), 221-225.

MOMORDICA.

174. LEE (C.H.).

Intense sweetener from Lo Han Kuo.

Experiencia, mai 1975, 31 (5), 533-534.

REFERENCES PARUES APRES LA REDACTION DE L'ARTICLE

175. Anon.

La transformation du dextrose en fructose.

Alimentation, juin 1976 (46), 79-81.

176. Standard Brands Inc.

Production de dextrose par utilisation d'enzymes immobilisés.

Br. fr., 2.283.225, 26 août 1975.

177. Miles Lal. Inc.

Prétraitement de cellules données d'activités glucose-isomérose.

Brev. fr., 2.283.904, 2 septembre 1975.

178. CPC Internat. Ltd.

Procédé de traitement d'une solution de dextrose.

Br. Fr., 2.286.669, 3 octobre 1975.

179. General Foods Corp.

Sweetening composition (Aspartame séché sur tambour)

Brit. Pat., 1.411.664, 9 avril 1973.

180. General Foods Corp.

Enhancing fruit flavours (Aspartame).

Brit. Pat., 1.418.087, 5 décembre 1972.

181. Chinoin Gyogyszeres, Hongrie.

Diphenylpropenone derivatives (édulcorants)

Brit. Pat., 1.418.305, 20 décembre 1972.

182. Dynapol USA.

Non-nutritive sweeteners (Eugénol polymérisé).

Brit. Pat., 1.423.700, 16 octobre 1973.

183. General Foods Corp.

Sweetening composition (Hydrohalide d'Aspartame).

Brit. Pat., 1.431.057, 19 mars 1973.

184. Culver Co USA.

Dry sweetening composition (avec Aspartame)

Brit. Pat., 1.431.822, 1 juin 1973.

185.

Mc Andrews Co, USA

Sweetening agent (Glucyrrhizine et 5'-nucléotide).

Brit. Pat., 1.432.452, 2 août 1973.

186. SUOMEN SOKERI.

Processo per la separazione del fruttosio dal glucosio.

Br. Ital., 937.508, 12 août 1970.

187. Standard Brands.

Isomerizzare glucosio in fruttosio.

Br. ital., 988.059, 27 avril 1972.

188. Procter et Gamble.

Sweetener composition (hydroxyphenyl-phloropropiophénone)

US Pat., 3.932.678.

ARTICLES NON SIGNES.

189. Isomérose : un nouvel édulcorant

(obtention à partir du maïs).

Rev. Techn. de l'Ind. alim., 1976, 23 (242), 35-39.

190. Isomérose, the new natural sweetener.

(propriétés et utilisation).

Confectionery Production, 1976, 42 (5), 232-234.

191. Xylitol, new natural sweetener

(annonce de la nouvelle production).

Manuf. Confectione, nov. 1975, 55 (11), 29.

192. Xylitol gum dental study report.

(Chewing-gum à propriété anti-caries).

Manuf. Confectioner, 1976, 54 (4), 59-60.

193. Nouveau produit sucrant.

(Chewing-gum au xylitol, pas encore admis en France)

Rev. Fabr. Confiserie Choc. Conf. Biscuit., 1976, 51 (6), 23-24.

194. Nouveau type de sucre naturel.

(Isomérose fabriqué en Hollande)

Rev. Fabr. Confiserie, Choc. Conf. Biscuit., 1976, 51 (7), 32.

195. FDA retains ban of cyclamates

(suite de la controverse sur les cyclamates).

Flavours, jul. 1976, 7 (4), 157.

196. Cyclamat Situation in den USA

(point actuel de la controverse).

Ind. Obst-u. Gemuseverw., sep. 1976, 61 (17), 458-459.

197. Stärkesirupe wird beld starten

(entreprises européennes productrices).

Ind. Obst-u. Gemuseverw., 1976, 61 (9), 234-235.

198. Isomerose, ein nieuw Zoetmiddel

(fabrication, propriétés)

Vitos BRD, 1976, 9 (27), 8-9.

199. Progress in non-sucrose sweeteners.
Food Mach., aug. 1976, 51 (8), 5.

ARTICLES SIGNÉS.

200. AHNEFELD (F.W.).
Nicht-Glukose für die parenterale Ernährung
(Bons résultats avec fructose, xylite ou sorbite).
Infusionstherapie, 1975, 2 (4) 227-230.
201. ASCHENGREEN (N.).
Production of a glucose-fructose syrup.
(schéma du procédé).
Process Biochem., apr. 1975, 10, (4), 17-19.
202. BRUSSEL (L.B.), PEER (H.G.) et HEIDJEN (A.).
Structure taste relationship of some sweet dipeptide esters
(méthode permettant de prévoir si le dipeptide est sucrant).
Z. Leb. Unters. Forsch., 1975, 159 (6) 337-343.
203. COOK (M.K.).
Natural and synthetic sweeteners
(énumération).
Drug and Cosmetic Ind., sep. 1975, 117 (3), 46-48.
204. GROSBY (G.) et BEIDLER (L.).
New sweeteners
(dihydrochalcones, dulcine, nitroaniline)
Critical Rev. Food Sci. and Nutrition, 1976, 7 (4), 297-325.
205. DOTY (T.E.) et VANNINEN (E.).
Crystalline fructose expected to increase.
(propriétés physiques, utilisations).
Food Technol., nov. 1975, 29 (11), 34-38.
206. ELLRICH (E.).
Glukosesirup und Fruktose für Getränke
(emploi limité par la réglementation imprécise).
Brauer und Maltzer Leholing, 1976, 116 (19), 572-574.
207. KUPPERS (S.).
Die Zuckerstoffe der Topinambur
(fabrication de produits pour diabétiques, sucrés à l'inuline).
Zucker, 1976, 29 (3), 121-123.
208. LEE (Y.), FRATZKE (A.), WUN (K.) et TSAO (G.).
Glucose isomerase immobilized on porous glass
(purification à partir de culture de *Streptomyces*).
Biotechnol. Bioengineering, 1976, 18 (3), 389-413.
209. LINDLEY (M.G.), BIRCH (G.G.) et KHAN (R.).
Sweetness of sucrose and xylitol.
(la théorie de Shallenberger explique les pouvoirs sucrants).
J. Sci. Food Agr., 1976, 27 (2), 140-144.
210. MORTON (L.).
Intensita dolcificante di diversi zuccheri.
(comparaison entre saccharose, glucose et lévulose).
Ind. delle Bevande, 1976, 5 (21), 86-90.
211. MORRIS (J.A.) et CAGAN (R.H.).
Enzymatic proteolysis of Monellin
(impossible d'obtenir avec la broméline des fragments sucrés).
J. Agr. Food Chem., sep. 1976, 24 (5), 1075-1077.
212. MOSKOWITZ (H.R.) et TOSCANO (V.A.).
Sweetness measurement.
(prix comparé de divers sucres).
Food Prod. Development., jul. 1976, 9 (6), 34-42.
- 212 bis. NATARAJAN (S.), EVELIGH (D.E.) et DAWSON (R.H.).
A natural source of Neohesperidin
(à partir d'oranges acides du Guatémala).
Econ. Botany, jan. 1976, 30 (1), 38.
213. PIENIAZEC (S.).
Natürliche Süßungsmittel.
(pouvoir sucrant des baies tropicales).
Ind. Obst- u. Gemuseverw., 1976, 61 (9), 229-231.
214. RENNARD (H.) et BIANCHINE (J.).
Metabolism of orally administered maltitol.
(utilisé à 90 % par fermentation intestinale)
J. Agr. Food Chem., 1976, 24 (2), 297-291.
215. ROTONDO (A.).
Identificazione di edulcoranti sintetici nei vini
(chromatographie de saccharine, dulcine, cyclamates, P 4000).
Riv. Viticolt. Enologia, jul. 1972, 25 (7), 501-510.
216. SCHUCHEWYTSCH (G.).
Conversion industrielle du glucose en fructose.
(par enzymes immobilisés dans les cellules microbiennes).
Rev. Ferment. ind. Alim., 1975, 30 (5), 132-137.
217. SELZER (R.).
Work on new synthetic sweeteners advances
Chem. Eng. News, 25 août 1975, 27-28.
218. SHANTON (A.J.) et JOHNSON (R.M.).
Determination of cyclamate in non-alcoholized beverages
(dosage par l'acide nitreux en présence de safranine).
Analyst, oct. 1973, 98 (1171), 749-754.
219. SODEMAN (K.).
Zuckerauschstoffe stehen den Diabetikern zu Verfügung
(sorbitol, Fructose, Xylitol, Saccharose, Cyclamate).
Ernährungsforschung, 1976, 21 (3), 78-80.
220. STARE (F.).
Zucker und Zuckerauschstoffe in der Preventivmedizin
(effets physiologiques des sucres et succédanés).
Zucker, 1976, 29 (3), 103-107.
221. STANLEY (W.), WATTERS (G.), KELLY (S.) et CHAN (S.).
Immobilization of glucose isomerase on chitin.
(par simple adsorption sur chitine pulvérisée)
Biotechnol. Bioengineering, 1976, 18 (3) 439-443.
222. TAMAKI (E.).
Preparing licorice material for tobacco flavoring
(édulcorant de réglisse au lieu de sucres classiques).
US Pat. 3.710.512, 16 janvier 1973.
223. VAN DE DUNGEN (P.).
Polarographische Bestimmung von Saccharin in Getränken
(extrait étheré purifié sur célite - détection 5 ppm).
Z. Leb. Unters. Forsch., 1976, 161 (1), 61-63.
224. VITON (A.).
Le sirop de maïs à haute teneur en fructose.
(inconvenients : prix et durée courte de conservation).
Sucrierie Belge, 1976, 95 (2), 43-46.
225. WOELLEN (A.).
New Tilbury factory will make high fructose corn sirup.
(information).
Food Manuf., 1976, 51 (5), 51-58.
226. ZIMMERMAN (M.).
Les sirops de glucose dans les articles à base de réglisse.
(utilisations possibles avec farine, épaississants et réglisse).
Rev. Ind. Confiserie Choc. Conf. Biscuit., 1976, 51 (4), 14-26.
227. ZITTAN (L.), POULSEN (P.) et HEMMINGREN (S.).
Sweetzyme - a new immobilized glucose isomerase.
(schéma de fabrication).
Die Stärke, jul. 1975, 27 (7), 236-241.

