

Le Caramel



Photo : D.Mettoudi/Cedus

Dossier CEDUS
Avec la collaboration de l'Université de Reims :
Prof Mathlouthi, MC Barbara Rogè.

LE CAMEL

TABLE DES MATIERES DYNAMIQUE

INTRODUCTION

I. DEFINITIONS ET REGLEMENTATION

Tableau 1 : Les 4 classes de caramels colorants

II. PROCEDES DE FABRICATION

2.1. Matières Premières

2.2. Cuisson discontinue

2.3. Cuisson continue

III. CHIMIE DE LA CAMELISATION

Figure 1 : Produits des réactions d'élimination de H₂O et de cyclisation en milieu acide

Figure 2 : α -D Fructose- β -D-fructofuranose 1,2',2,1' dianlydride

3.1. Fraction volatile

Tableau 2 : Molécules volatiles caractéristiques

3.2. Fraction non volatile

CONCLUSION

LE CARMEL

INTRODUCTION

Le caramel est le produit issu du traitement thermique du sucre sous certaines conditions. Il y a deux sortes de caramels : le caramel aromatique et le caramel colorant, classés respectivement comme ingrédient ou additif alimentaire. Le mot « caramel » désigne également une confiserie à base de sucre appelée, par ailleurs « toffee ». Etymologiquement toffe vient de « tough » qui veut dire dur et caramel vient de l'espagnol (ou du portugais) caramelo dérivé lui même du latin médiéval caramellis (diminutif de calamus qui veut dire roseau par analogie avec la forme de tige de roseau adoptée par le sucre durci après caramélisation).

La préparation du caramel utilise des matières premières simples (sucres alimentaires, eau et parfois une goutte d'acide citrique(citron) ou d'acide acétique (vinaigre)). Il peut être préparé par la ménagère pour agrémenter desserts et pâtisseries, mais également fabriqué à l'échelle industrielle suivant des procédés thermiques récents tels que la cuisson par induction ou encore le chauffage par micro-ondes.

Si les matières premières sont simples, il n'en est pas de même du processus de transformation thermique des sucres et surtout de la composition du produit final. Il y a environ 90 à 95 % de fraction non volatile et 5 à 10 % de fraction volatile. Chacune de ces fractions comporte de nombreux constituants, notamment pour les volatils qui représentent des dizaines de composés de faible masse (< 200) à l'odeur caractéristique comme le maltol, l'isomaltol et le furanéol.

I. DEFINITIONS ET REGLEMENTATION

La norme AFNOR NF V00 – 100 (1988) définit deux sortes de caramels :

- *le caramel aromatique* est défini comme étant « un liquide ou un solide de couleur brun pâle à brun foncé, soluble dans l'eau, obtenu par l'action contrôlée de la chaleur sur des sucres alimentaires. De faibles quantités d'acides organiques peuvent être ajoutées au cours de la fabrication pour promouvoir l'hydrolyse des

sucres. L'acidité naturelle du caramel peut, éventuellement être neutralisée après caramélisation. La dénomination de caramel peut se référer à sa matière première d'origine si elle constitue la seule substance glucidique mise en œuvre ». Le caramel aromatique est fabriqué par un traitement thermique à des températures comprises entre 150 et 160 °C. L'appellation commerciale « caramel aromatique » ou « caramel » désigne un ingrédient alimentaire utilisé pour l'aromatisation ou le nappage de flans, crèmes desserts, entremets, glaces, boissons, ...

- *le caramel colorant* est « un liquide ou un solide de couleur brun plus foncée, soluble dans l'eau, obtenu par l'action contrôlée de la chaleur sur des sucres alimentaires en présence ou non de composés chimiques promoteurs de la caramélisation et dont la destination principale est la coloration des liquides alimentaires ». Il existe 4 classes de caramels colorants (Classes I, II, III, IV) ou (E150a, E150b, E150c, E150d) en fonction des produits chimiques utilisés qui déterminent la concentration en matières colloïdales du caramel et donc sa stabilité dans le produit où il est utilisé comme colorant. Chaque classe de caramel colorant trouve des applications appropriées et correspond à un étiquetage spécifique établi dans la directive européenne 94/36 (1994). En tant qu'additif alimentaire, le caramel colorant doit répondre à des critères de pureté définis par la directive européenne 95/45 (1995).

Le caramel colorant est fabriqué à des températures comprises entre 160 et 180°C. Les 4 classes de caramels colorants sont décrites dans le tableau 1.

Tableau 1 : Les 4 classes de caramels colorants

	Classe I E150a	Classe II E150b	Classe III E150c	Classe IV E150d
Composés sulfités	non	oui	non	oui
Composés ammoniacaux	non	non	oui	oui
Promoteur de caramélisation	soude	Sulfite de sodium	ammoniaque	Sulfite d'ammonium

Charge colloïdale	Peu marquée	négative	positive	négative
Stabilité : Alcool	+	+	-	-
Tanin	-	+	-	+
Acide	-	-	+	+
Nuance de couleur	-	Jaune-orangé	-	Brun-gris
Etiquetage	« Colorant E150a » ou « Colorant Caramel E150a » ou « Colorant caramel ordinaire »	« Colorant E150b » ou « Colorant Caramel E150b » ou « Colorant caramel de sulfite caustique »	« Colorant E150c » ou « Colorant Caramel E150c » ou « Colorant caramel ammoniacal »	« Colorant E150d » ou « Colorant Caramel E150d » ou « Colorant caramel au sulfite d'ammonium »
Exemples d'utilisation	Eaux de vie Extraits de café Produits pharmaceutiques sauces	Apéritifs à base de vin Eaux de vie Extraits aromatiques Potages, bouillons biscuiterie	Bières Vinaigres sauces	Boissons gazeuses et non gazeuses Aliments pour animaux

La réglementation actuelle des caramels colorants est basée sur la directive d'Octobre 1962 qui avait introduit le caramel comme additif désigné par E150. La subdivision en 4 classes a, b, c, d est intervenue en 1994.

Une standardisation au niveau international est faite pour ce qui est des études toxicologiques sur les quatre sortes de caramels colorants par l'ITCA (International Technical Caramel Association). Des études physico-chimiques sont effectuées pour montrer l'homogénéité du produit dans chacune des classes de caramel colorant. Après de nombreuses études toxicologiques, on a obtenu une allocation DJA non spécifiée pour le E150a et une DJA de 200 mg/kg de poids corporel pour les 3 autres classes.

II. PROCÉDES DE FABRICATION

2.1. Matières Premières

- *glucidiques* : Saccharose, Glucose, Fructose, Sucre inverti, Sirops de Glucose (haut DE), Oligosaccharides (lactose, palatinose), polysaccharides (inuline).
- *produits chimiques promoteurs de l'hydrolyse et de la caramélisation* : - acides : acétique, citrique, phosphorique, sulfureux, sulfurique ou carbonique ; - bases : ammoniac, hydroxydes de sodium, potassium ou calcium ; sels : carbonates, hydrogénocarbonates, sulfates , ou phosphates d'ammonium, sodium, potassium ou calcium.

2.2. Cuisson discontinue

Le procédé discontinu ou batch de caramélisation est effectué selon la méthode traditionnelle "à feu nu" dans un cuiseur ou "chaudron" de manière comparable à ce que fait la ménagère ou le pâtissier. La cuisson est plus facile à contrôler et l'on obtient des produits ayant un meilleur goût si on pousse la température jusqu'à 160°C pour les caramels aromatiques et 180°C pour les caramels colorants.

La source de chaleur peut être un brûleur à fuel, le chauffage à la vapeur sous pression dans un cuiseur à double enveloppe ou encore le chauffage électrique. Dans ce cas l'induction semble particulièrement bien adaptée : le cuiseur est chauffé par effet Joule grâce à des inducteurs (enroulements de fils de cuivre de forte section) placés autour du cuiseur. Le rendement (90%) est beaucoup plus élevé que dans le cas des brûleurs à fuel ou à gaz et la température est régulée avec une bonne précision ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Ce procédé a été développé par la Société Nigay (Fleurs, 42).

2.3. Cuisson continue

Le procédé de cuisson continue a pu être réalisé grâce à l'application du chauffage par micro-ondes du mélange de sucre, d'acide citrique et d'eau qui circule dans un tube de verre pyrex placé dans un four à micro-ondes. Le mélange est porté à 195-200°C en un temps très court puis refroidi à 40°C dans un échangeur à plaques avant d'être conditionné. Ce procédé a

été développé par la Société Bras-Foucard (Le Houllme, 76) pour la fabrication de caramels aromatiques. Il présente de nombreux avantages parmi lesquels la montée rapide de la température et la répartition uniforme de la chaleur sans effet de paroi ainsi qu'une augmentation de la productivité et une amélioration de la qualité des produits grâce à une programmation de température flexible qui a pu être adaptée pour faire correspondre la composition et la qualité du produit industriel avec un caramel traditionnel.

Les techniques de chauffage électrothermique ont permis de moderniser la fabrication des caramels. D'autres procédés continus tels que la cuisson – extrusion ou encore la cuisson continue en réacteur continu de sirops de caramel (Générale Sucrière, 1970, 1971) ont été brevetés.

III. CHIMIE DE LA CAMELISATION

L'action de la chaleur sur les sucres alimentaires en absence d'eau ou en solution aqueuse concentrée conduit à la caramélisation. Son chemin réactionnel croise celui de la réaction de brunissement non-enzymatique (Maillard) puisque les deux réactions produisent des réductions (fig.1). Mais la réaction de caramélisation n'implique pas la présence d'acides aminés. Au cours de la caramélisation, il y a deux étapes :

- une première étape correspondant aux réactions de dégradation des sucres entraîne la formation d'aldéhydes et de composés dicarbonylés. Il y a alors apparition de composés non colorés ou jaunes qui absorbent fortement dans les U.V.
- une deuxième étape de condensation et de polymérisation suit la première étape. Elle aboutit à la formation de produits bruns foncés de masse élevée.

Les réactions de dégradation lorsqu'on part de saccharose commencent par l'hydrolyse catalysée par l'eau qui joue le rôle d'un catalyseur acide. Les deux hexoses obtenus (glucose et fructose) subissent des réactions de dégradation non spécifiques qui dépendent du pH. En milieu alcalin la dégradation des oses conduit à la formation de pyruvaldéhyde et d'acide lactique et en milieu acide une première étape d'énolisation est vite suivie d'élimination de molécules d'eau et de cyclisation conduisant à trois intermédiaires importants le 5-hydroxyméthyl-furfural (5-HMF), le 2(-2-hydroxyacétyl)-furane et le maltol (fig.2)

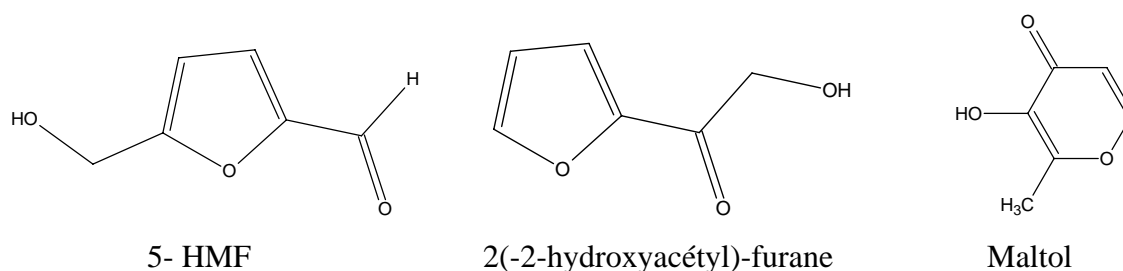


Fig. 1 – Produits des réactions d'élimination de H₂O et de cyclisation en milieu acide.

Les réactions de condensation et de polymérisation sont plus spécifiques. La perte de deux molécules d'eau avec cyclisation donne à partir de saccharose, les dianhydrides de fructose (DAF) (Figure 3), constituants majeurs de la fraction insoluble du caramel. De nombreux isomères de cycles (pyranose/furanose) et de configuration acétaliques en équilibre se trouvent dans les DAF. Le plus abondant (35%) est représenté fig. 3.

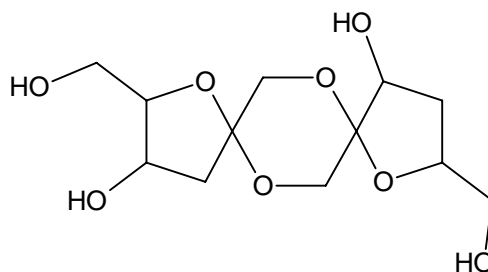


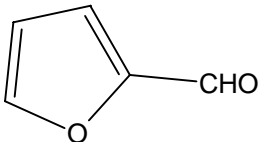
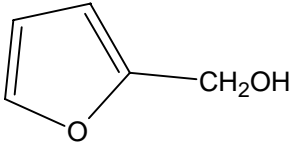
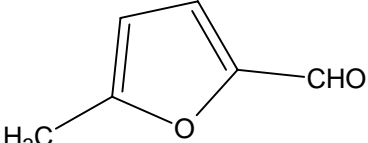
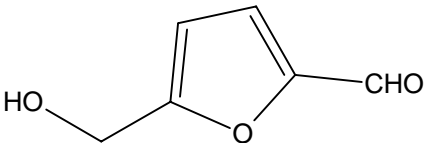
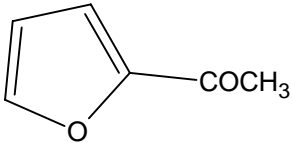
Fig. 2 - α -D Fructose- β -D-fructofuranose 1,2',2,1' dianhydride

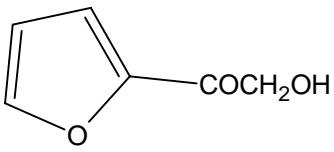
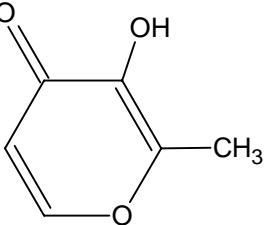
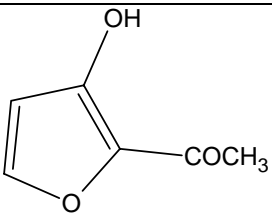
Les molécules de DAF se condensent avec des oses (D-glucose ou D-fructose) pour donner des DAF glycosides jusqu'à des octasaccharides (Ratsimba, 2000). La caramélisation de glucose tend plutôt à donner des produits de réversion (glucobioses comme l'isomaltose), cellobiose et gentiobiose jusqu'à des octasaccharides.

3.1. Fraction volatile

La fraction volatile à l'origine de l'arôme caractéristique du caramel est composée d'un grand nombre de molécules de faibles masses qui n'ont pas la couleur brune des composés obtenus en fin de caramélisation mais une odeur et une saveur caractéristiques. Nous donnons à titre d'exemple quelques molécules volatiles typiques sur le tableau 2.

Tableau 2 : Molécules volatiles caractéristiques

Molécule	Formule	Couleur	Odeur	Saveur
Furfural		Absence	Fruitée	-
Alcool furfurylique		Absence	Fruitée	Amère
Méthyl-5-furfural		Absence	Fruitée	-
5-H-M-F		Absence	Absence	Amère Astringente
Acétyl-2-furanne		Absence	Acre	Brûlante Douce

(Hydroxy-2-acetyl) 2 furane		Absence	Absence	Brûlante Douce
Maltol		Absence	Aromatique caramel	Douce Amère Caramel
Isomaltol		Absence	Brûlée fruitée âcre	Acide Sucrée Fruitée

3.2. Fraction non volatile

La fraction volatile est essentiellement constitué de dianhydrides de fructose (DAFs). Il en existe plus de 12 isomères. Les propriétés de ces molécules ont été étudiées récemment. Elles se sont avérées de bons rétenteurs de maltol. Leur saveur n'est pas amère comme on aurait pu l'attendre mais plutôt légèrement sucrée. A concentration égale un sirop de DAF est plus visqueux qu'un sirop de fructose ou de fructo-oligosaccharides. Les DAF ne semblent pas être fermentescibles par certaines levures et l'augmentation de leur concentration dans un caramel diminue le risque de contamination microbienne. Leur proportion peut représenter jusqu'à 70% d'un caramel. Les DAF semblent également stimuler les bifidobactéries, avoir des propriétés acariogènes et seraient de bons ingrédients aux propriétés nutritionnelles intéressantes si on pouvait les séparer de manière rentable.

CONCLUSION

Les caramels peuvent être obtenus à partir de saccharose, fructose, glucose ou de maltodextrines. Le brunissement non enzymatique de ces glucides catalysé par des acides carboxyliques (pour les caramels aromatiques) ou des hydroxydes alcalins, l'ammoniac ou les sulfites (caramels colorants) emprunte un chemin réactionnel parallèle à celui de la réaction de Maillard, qui met en jeu des acides aminés ou des protéines en plus des sucres.

La fraction volatile a été identifiée plus tôt que la fraction non volatile. Elle contient en particulier le maltol à l'odeur caractéristique de caramel. L'analyse de la fraction non volatile est plus récente. Elle a permis d'identifier des molécules caractéristiques (les dianhydres du fructose (DAF) aux propriétés prometteuses. Le caramel ou toffee est une confiserie importante. Chaque région en a fait sa spécialité sous un nom particulier. Ainsi, les Marocains de Vichy, les Nègres de Nevers, les Niniches de Bordeaux, les Chuques du Nord, le C. B. S. (caramel au beurre salé) de Quimper ou encore les vérités de Lapalisse sont des formes variées de caramels régionaux.