

VALORISATION PROTEIQUE DES MACROALGUES



LE GUILLARD Cécile

Doctorante

Dr Jean-Pascal BERGE, *directeur de thèse*

Dr Justine DUMAY, *encadrante*

Laboratoire STBM, Ifremer

Laboratoire MMS EA 2160, Université de Nantes

cecile.le.guillard@univ-nantes.fr



- INTRODUCTION

- Les algues

- ✓ Microalgues (unicellulaires)
 - ✓ Macroalgues (pluricellulaires) → Vertes (Chlorophycées)
→ Rouges (Rodophycées)
→ Brunnes (Phéophycées)

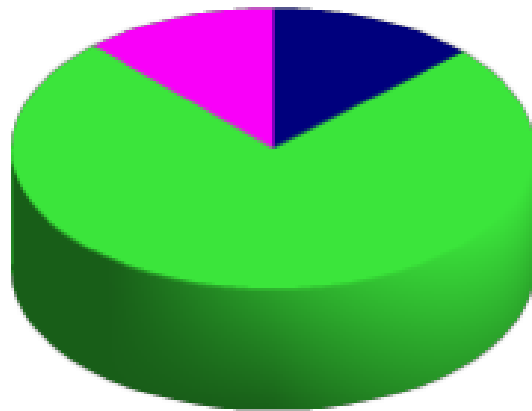
- INTRODUCTION

- Les algues
 - ✓ Microalgues (unicellulaires)
 - ✓ Macroalgues (pluricellulaires)
- Rendement production biomasse > végétaux terrestres

- INTRODUCTION

- Les algues
 - ✓ Microalgues (unicellulaires)
 - ✓ Macroalgues (pluricellulaires)
- Rendement production biomasse > végétaux terrestres
- Utilisations

Asie



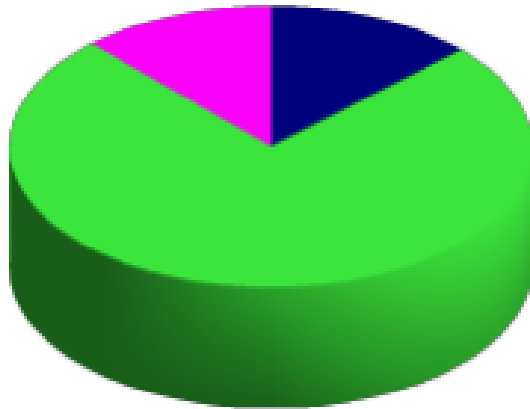
- Agriculture, cosmétique, chimie,...
- Légumes de mer
- Phycocolloïdes

D'après Le livre Turquoise, 2011

- INTRODUCTION

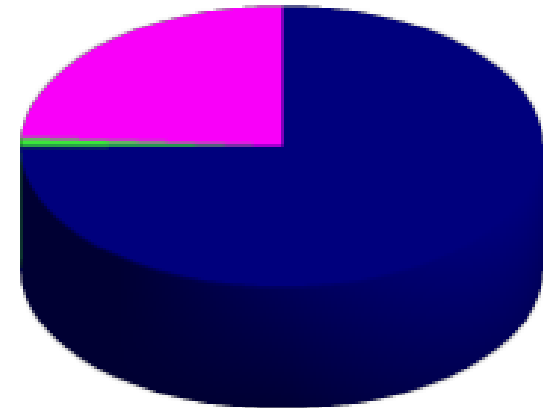
- Les algues
 - ✓ Microalgues (unicellulaires)
 - ✓ Macroalgues (pluricellulaires)
- Rendement production biomasse > végétaux terrestres
- Utilisations

Asie



- Agriculture, cosmétique, chimie,...
- Légumes de mer
- Phycocolloïdes

Europe



D'après Le livre Turquoise, 2011

- Macroalgues alimentaires : réglementation

- En France : 21 espèces autorisées en alimentation humaine (+ 3 microalgues)

	Nom scientifique	Nom commun
BRUNES (8)	<i>Ascophyllum nodosum</i>	
	<i>Fucus vesiculosus et serratus</i>	
	<i>Himantalia elongata</i>	Spaghetti ou haricot de mer
	<i>Undaria pinnatifida</i>	Wakame
	<i>Laminaria (3)</i>	Kombu (Kombu royal)
	<i>Alaria esculenta</i>	Atlantic wakame
ROUGES (11)	<i>Palmaria palmata</i>	Dulse
	<i>Porphyra (7)</i>	Nori
	<i>Chondrus crispus</i>	Pioca, lichen
	<i>Gracilaria verrucosa</i>	Ogonori
	<i>Lithothamnium calcaneum</i>	Mäerl
VERTES (2)	<i>Ulva</i>	Laitue de mer
	<i>Enteromorpha</i>	Aonori

www.ceva.fr

Les macroalgues comme source de protéines ?

- Composition protéique des macroalgues

Algues brunes

3 – 15 % MS *



Algues vertes

9 – 26 % MS *



Algues rouges

8 – 47 % MS *



Graine de soja (légumineuse)

35-38 % **

Blanc d'oeuf ***

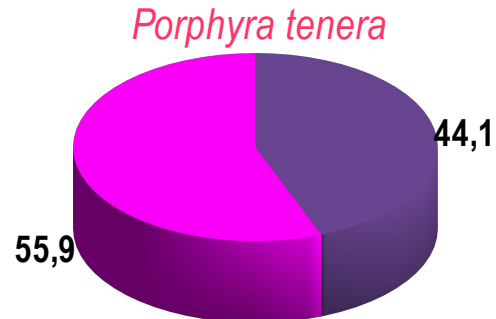
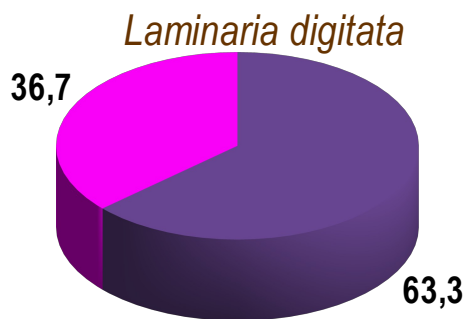
54 % ovalbumine

*Yada 2004

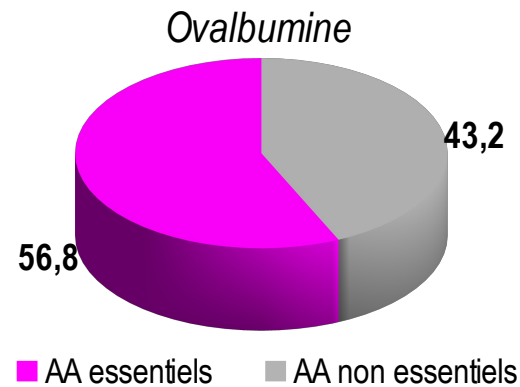
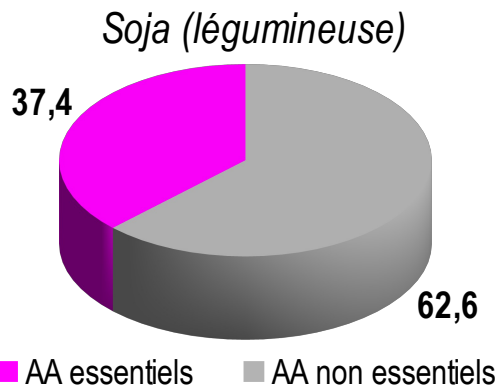
**Brumm et Hurburgh, 2002

*** <http://www.inra.fr/Grand-public/Alimentation-et-sante/Tous-les-dossiers/L-oeuf/Composition-en-nutriments-de-l-oeuf-proteines>

- Composition protéique des macroalgues
 - Profils des acides aminés de 3 macroalgues *



■ AA essentiels ■ AA non essentiels



■ AA essentiels ■ AA non essentiels

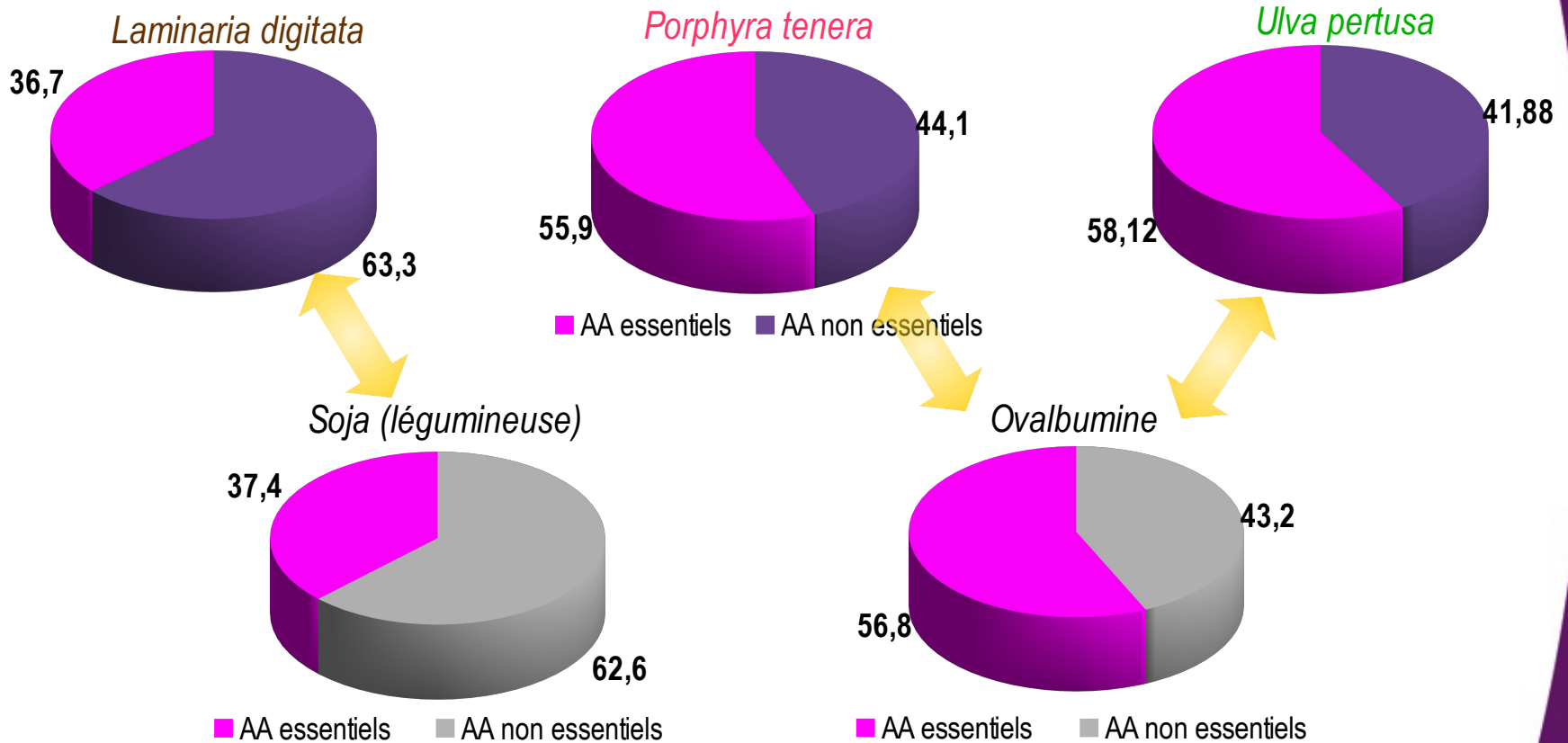
■ AA essentiels ■ AA non essentiels

* Yada 2004

** Florence *et al.* 1999

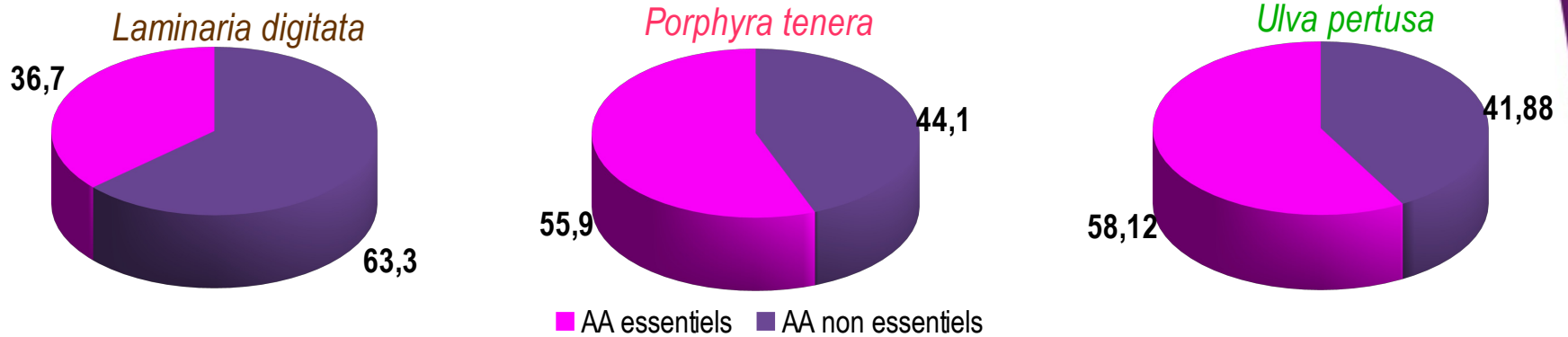
*** Panthee *et al.* 2006

- Composition protéique des macroalgues
 - Profils des acides aminés de 3 macroalgues *



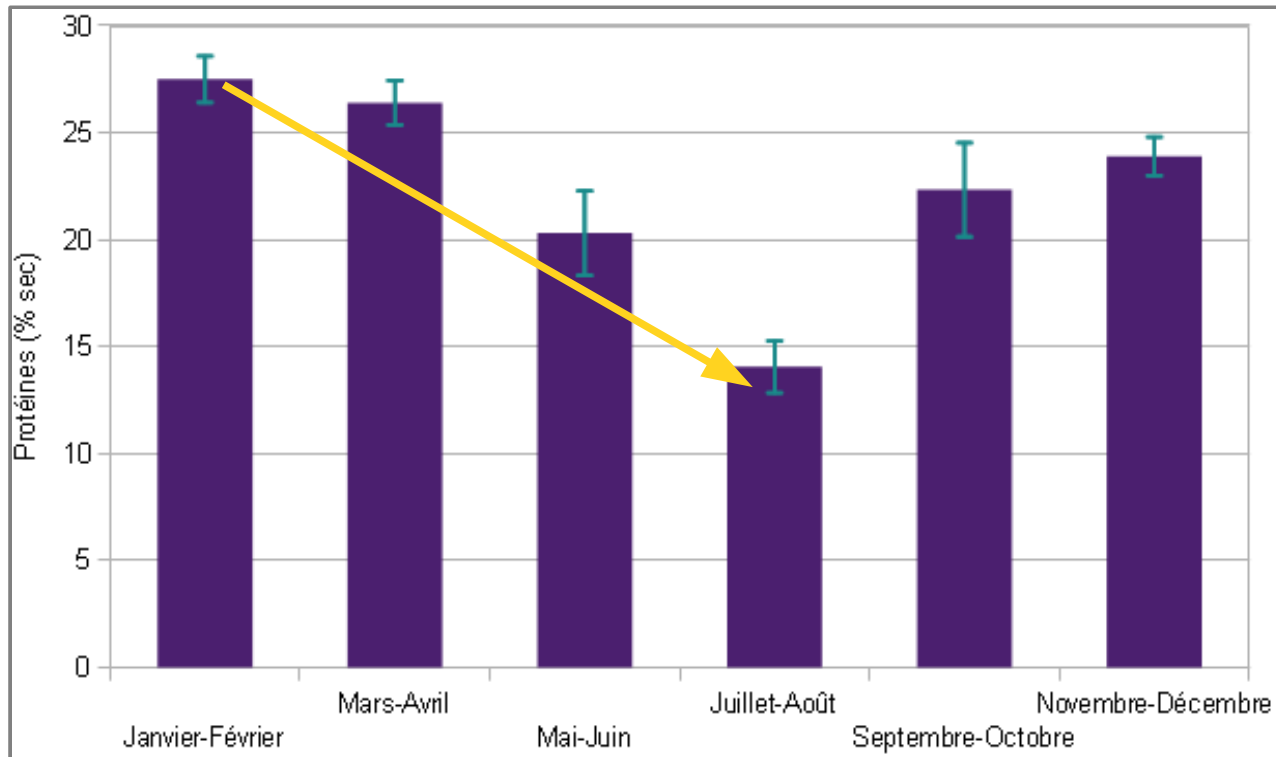
* Yada 2004
 ** Fleurence *et al.* 1999
 *** Panthee *et al.* 2006

- Composition protéique des macroalgues
 - Profils des acides aminés de 3 macroalgues *



Intérêts de la valorisation protéique des macroalgues

- Composition protéique des macroalgues
 - Variabilité saisonnière (exemple : *Grateloupia turuturu*)



D'après Denis et al. 2010

- Composition protéique des macroalgues
 - Variabilité géographique (exemple : *Grateloupia turuturu*)



± 25 % de protéines*

Quelles voies de valorisation alimentaire ?



- **DIRECTE**

- Légumes de mer
- PAI (Produits alimentaires intermédiaires)



- **INDIRECTE**

- Industrie des phycocolloïdes (agars, carraghénanes et alginates)
 - ✓ Propriétés rhéologiques (épaississant, stabilisant, gélifiant,...)

- **INDIRECTE**

- Industrie des phycocolloïdes (agars, carraghénanes et alginates)
 - ✓ Propriétés rhéologiques (épaississant, stabilisant, gélifiant,...)
- Différentes activités biologiques (exemple : peptides bioactifs *, **)
 - ✓ Antioxydant, antihypertenseur, anticoagulant, immunostimulant, antitumoral)

* Cian *et al.* 2012

** Wijesinghe et Jeon 2012

*** Samarakoon et Jeon 2012

- **INDIRECTE**

- Industrie des phycocolloïdes (agars, carraghénanes et alginates)
 - ✓ Propriétés rhéologiques (épaississant, stabilisant, gélifiant,...)
- Différentes activités biologiques (exemple : peptides bioactifs *, **)
 - ✓ Antioxydant, antihypertenseur, anticoagulant, immunostimulant, antitumoral)
- Pigments protéiques : exemple de la R-Phycoérythrine
 - ✓ Colorant : agroalimentaire et cosmétologie
 - ✓ Agent fluorescent : agroalimentaire
 - ✓ « Conservateur » => activité antioxydante (films alimentaires)****

* Cian *et al.* 2012

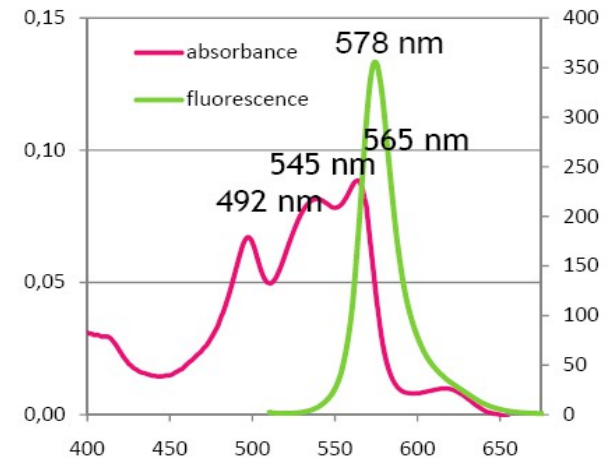
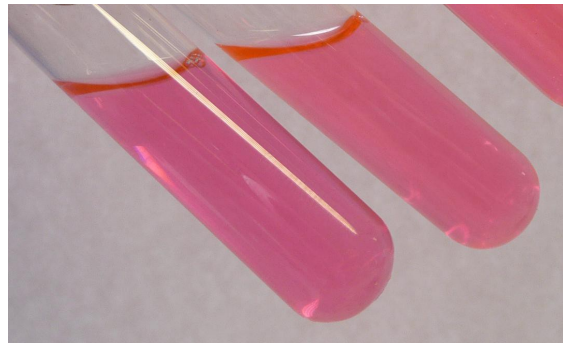
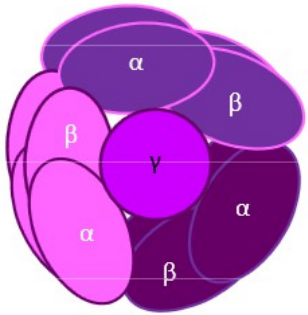
** Wijesinghe et Jeon 2012

*** Samarakoon et Jeon 2012

• INDIRECTE

– Pigments protéiques : exemple de la R-Phycoérythrine (RPE)

- ✓ Algues rouges
- ✓ Pigment protéique surnuméraire (240-292 kDa)
- ✓ Hydrosoluble
- ✓ Fluorescent
- ✓ Coloration rose - rouge

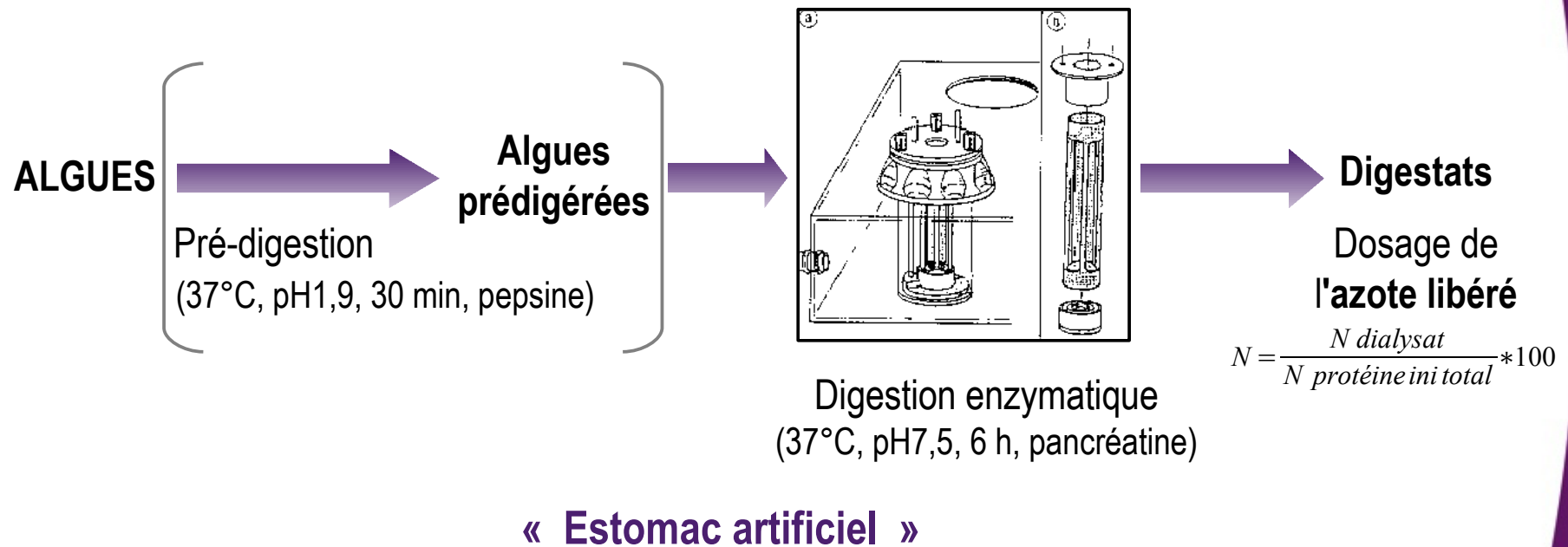


Digestibilité des protéines algales ?

- Digestibilité des protéines algales

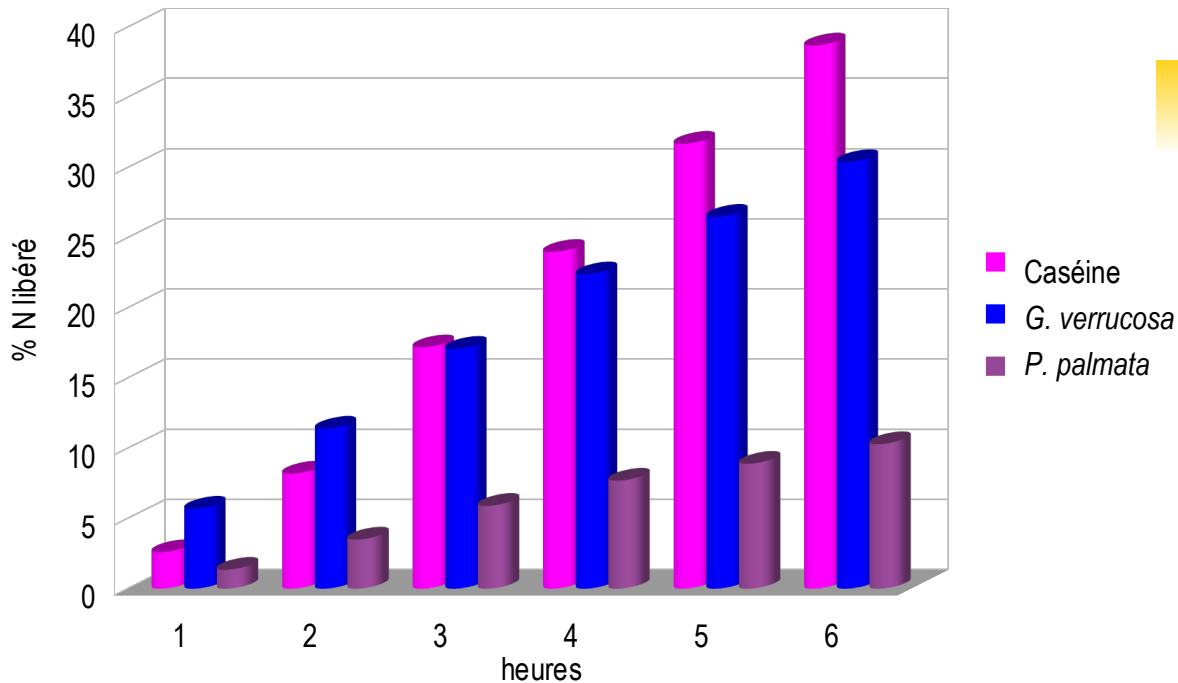
- Etudes *in vitro*

- Protéine de référence : la caséine



- Digestibilité des protéines algales

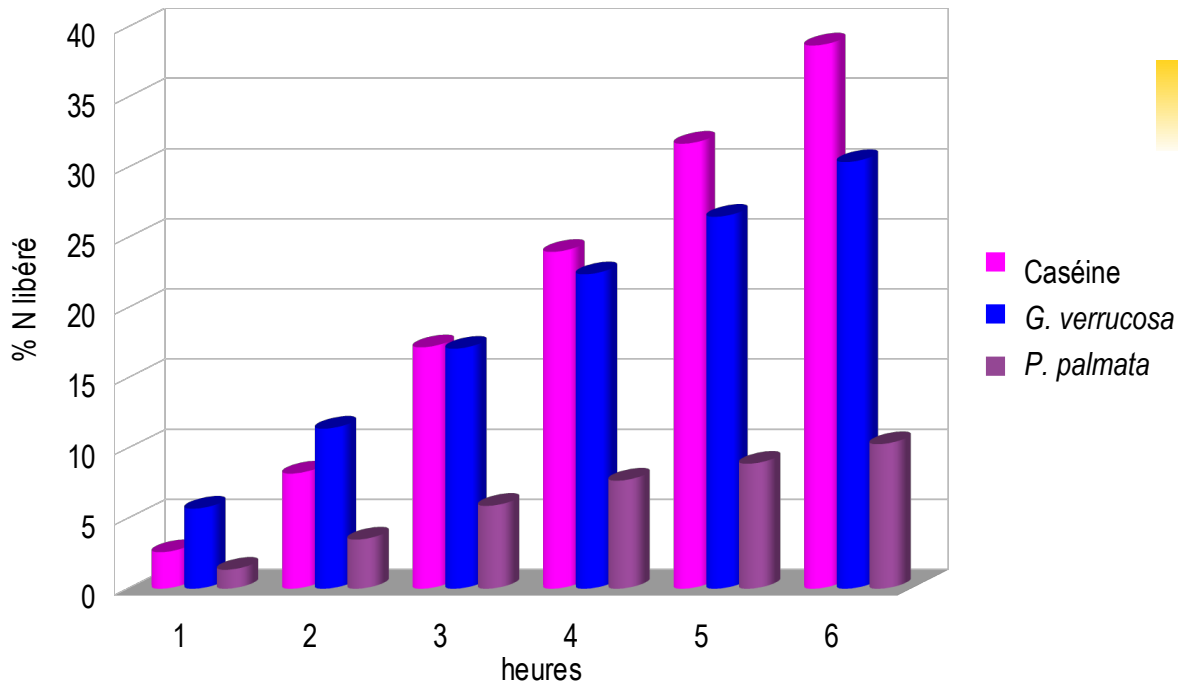
- Comparaison de 2 algues rouges : *P. palmata* et *G. verrucosa*



G. verrucosa > *P. palmata*

- Digestibilité des protéines algales

- Comparaison de 2 algues rouges : *P. palmata* et *G. verrucosa*



G. verrucosa > *P. palmata*

G. verrucosa → agars
P. palmata → xylanes

- **Digestibilité des protéines algales**

- Facteurs influençant la digestibilité des protéines :

- ✓ **Polysaccharides (PS)** (fibres solubles et insolubles)

- les fibres solubles (17 - 33 % de la MS)

- ✓ Interactions PS / protéines

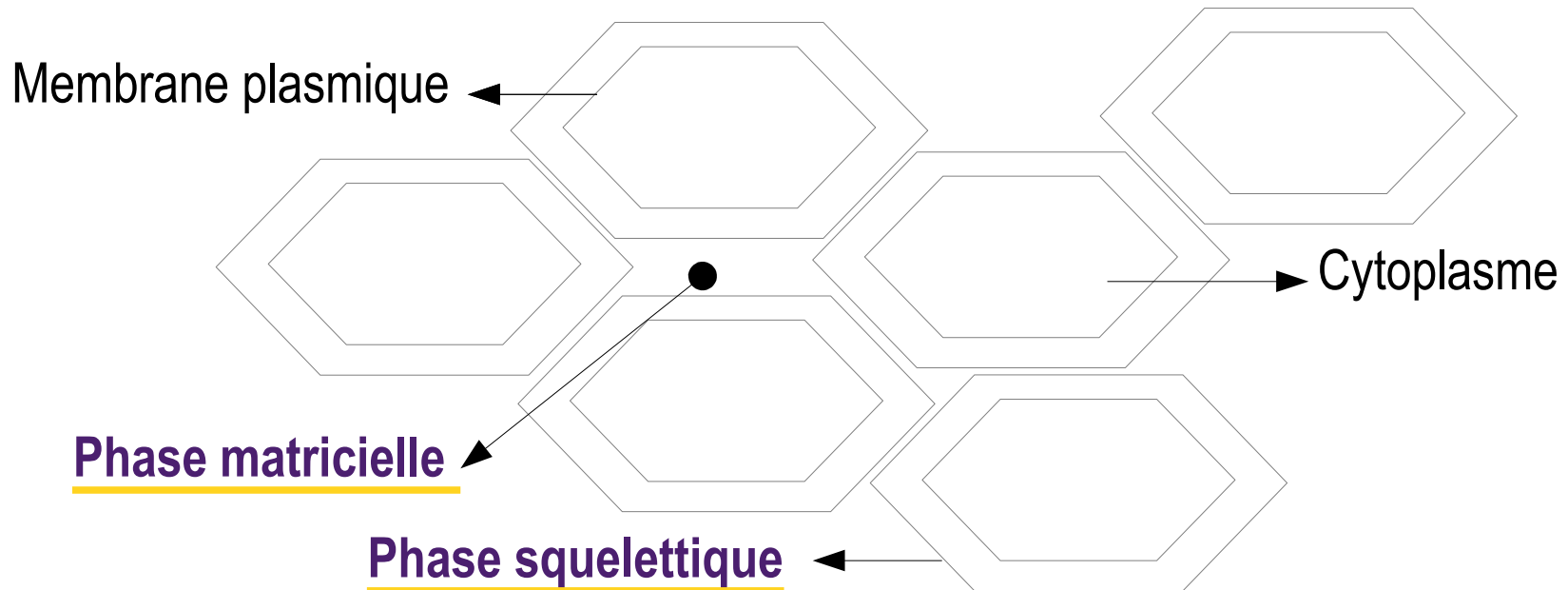
- ✓ **Polyphénols (Algues brunes) => inhibiteurs de trypsine et pepsine**

- ✓ Glycosylation des protéines

Fleurence *et al.* 1999, Yada 2004, Marrion *et al.* 2005, Galland- Irmouli *et al.* 1999

- Digestibilité des protéines algales

- Composition pariétale des macroalgues : les polysaccharides *



- Paroi cellulaire ↘ biodisponibilité des protéines **

* D'après Guibet 2007

** Bobin-Dubigeon *et al.* 1997 ; Marrion *et al.* 2003

- Digestibilité des protéines algales

- Composition pariétale des macroalgues : les polysaccharides

Phase squelettique cristalline => structure et protection

PS non hydrosolubles (fibres alimentaires)

Cellulose, hémicellulose

(+ Xylanes et mannanes pour Rodophycées)

**Polysaccharides
pariétaux**



- Digestibilité des protéines algales

- Composition pariétale des macroalgues : les polysaccharides

Phase squelettique cristalline => **structure et protection**

PS non hydrosolubles (fibres alimentaires)

Cellulose, hémicellulose

(+ Xylanes et mannanes pour Rodophycées)

**Polysaccharides
pariétaux**

Phase matricielle amorphe

PS hydrosolubles



Brunes => **Alginates** et **Fucanes** (Ordres Fucales et Laminariales)



Vertes => **Ulvanes**



Rouges => **Agars** et **carraghénanes** (30-70 % du poids sec du thalle)

- Digestibilité des protéines algales

- Composition pariétale des macroalgues : les polysaccharides

Phase squelettique cristalline => structure et protection

PS non hydrosolubles (fibres alimentaires)

Cellulose, hémicellulose

(+ Xylanes et mannanes pour Rodophycées)

Polysaccharides
pariétaux

Phase matricielle amorphe

PS hydrosolubles

Brunes => **Alginates** et **Fucanes** (Ordres Fucales et Laminariales)

Vertes => **Ulvanes**

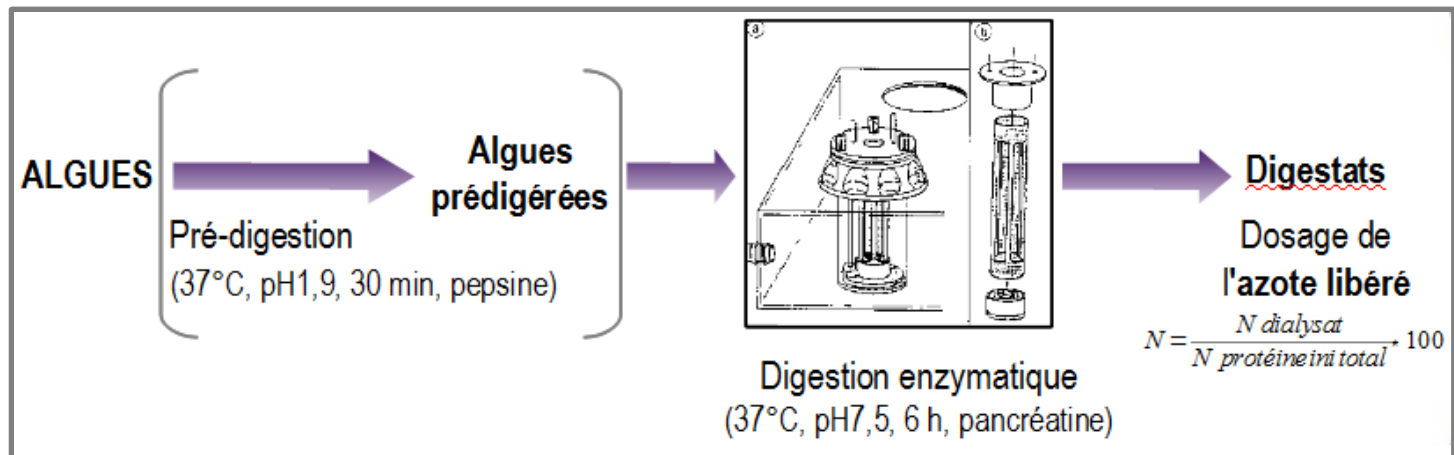
Rouges => **Agars** et **carraghénanes** (30-70 % du poids sec du thalle)



Digestibilité
différente

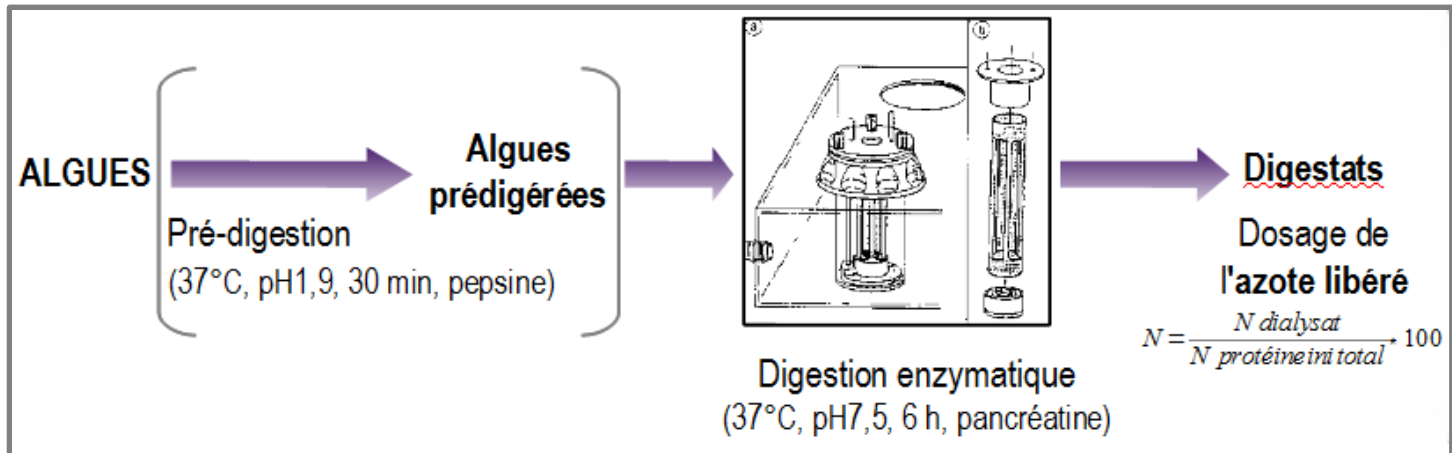
Quelles solutions ?

- Digestibilité des protéines algales
 - Solutions envisageables



- Digestibilité des protéines algales
 - Solutions envisageables

X



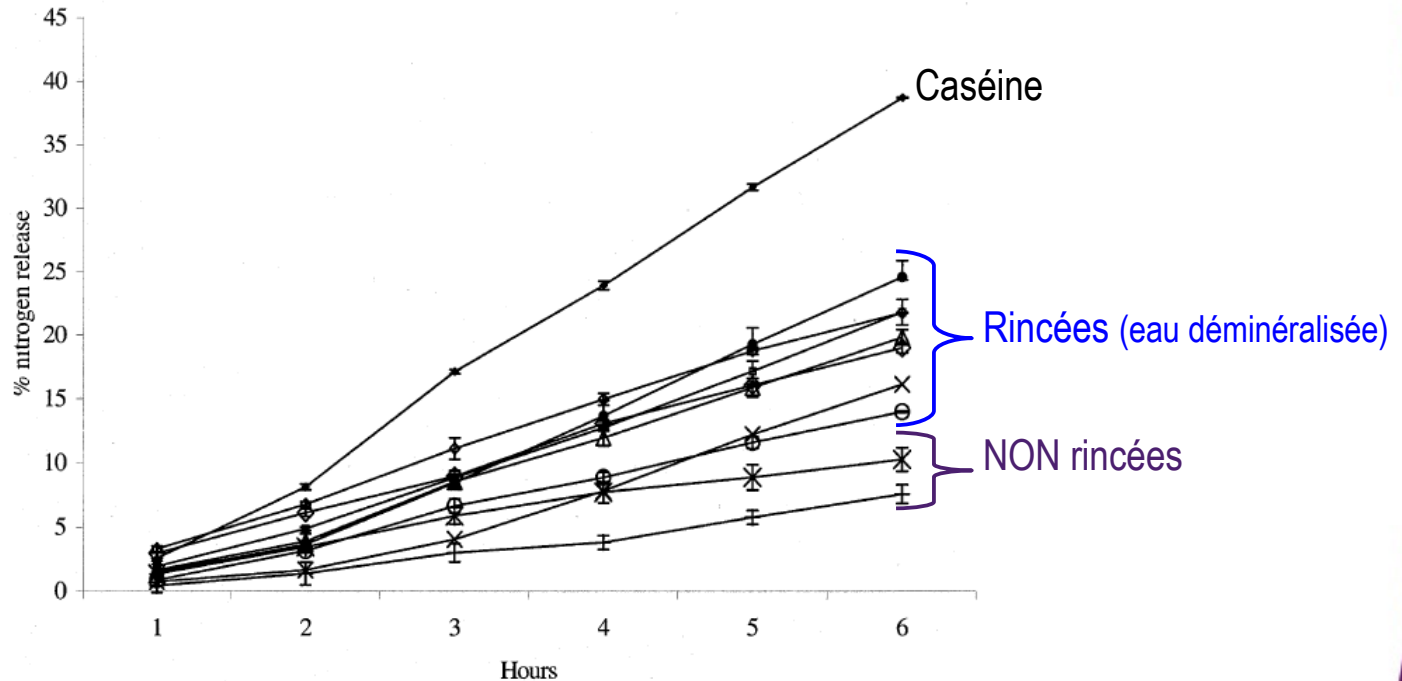
- 1) Prétraitements physiques
- 2) Hydrolyse enzymatique des PS pariétaux
- 3) Fermentation

- Digestibilité des protéines algales

- 1) Prétraitements physiques :

Rinçage, broyages (azote liquide, cryobroyage, Ultraturax), chauffage (110°C, micro ondes)

P. palmata

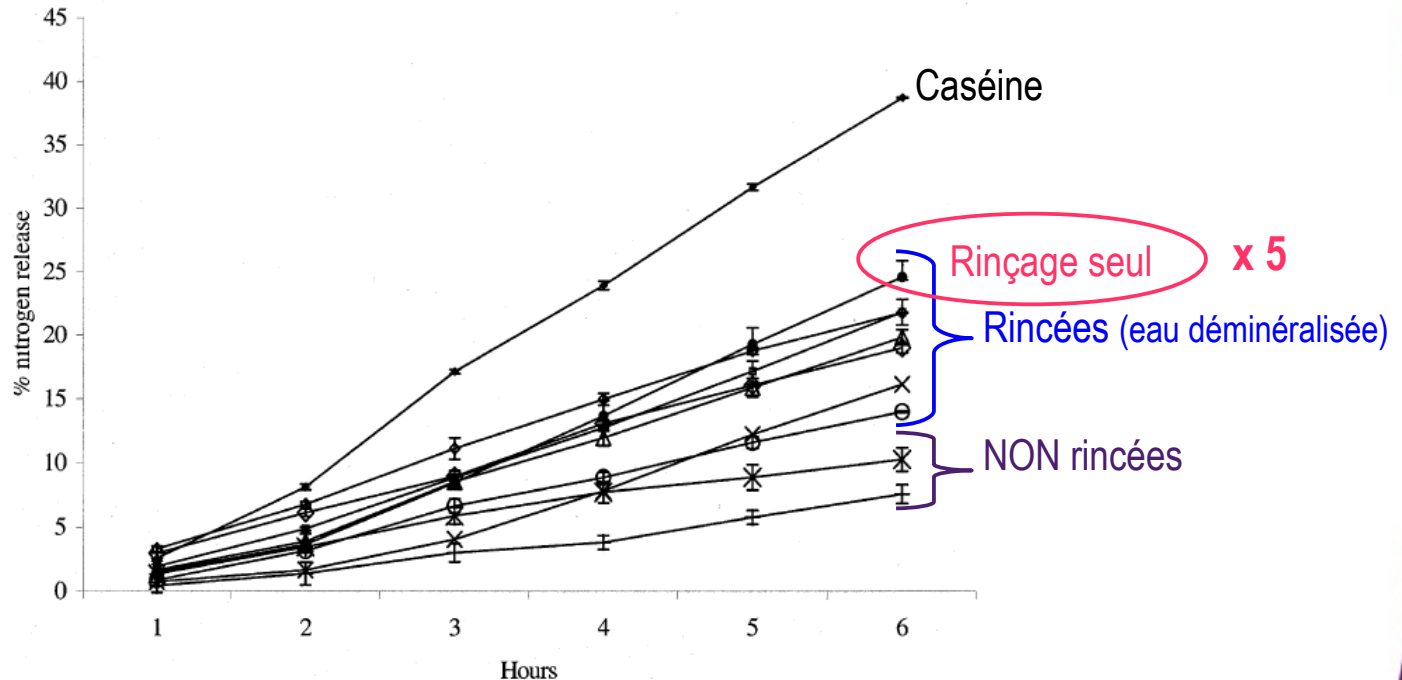


• Digestibilité des protéines algales

1) Prétraitements physiques :

Rinçage, broyages (azote liquide, cryobroyage, Ultraturax), chauffage (110°C, micro ondes)

P. palmata



teneur en sels et minéraux
xylanes
protéines solubles

- Digestibilité des protéines algales

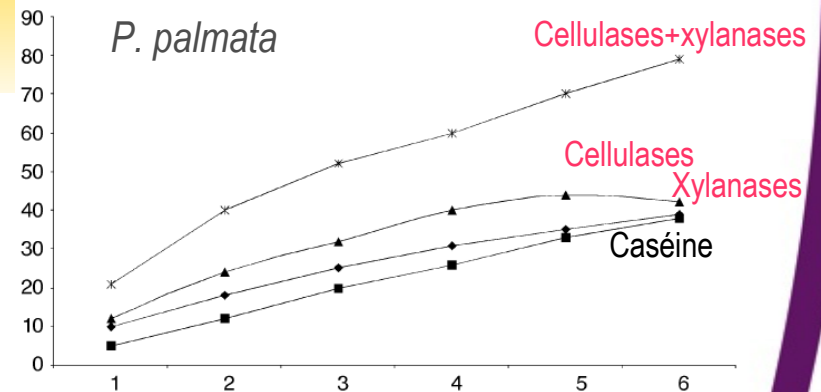
2) Digestion / liquéfaction enzymatique*, **, ***

Polysaccharidases



Xylanases
 β glucanases
Cellulases
(Agarases, carraghénases)

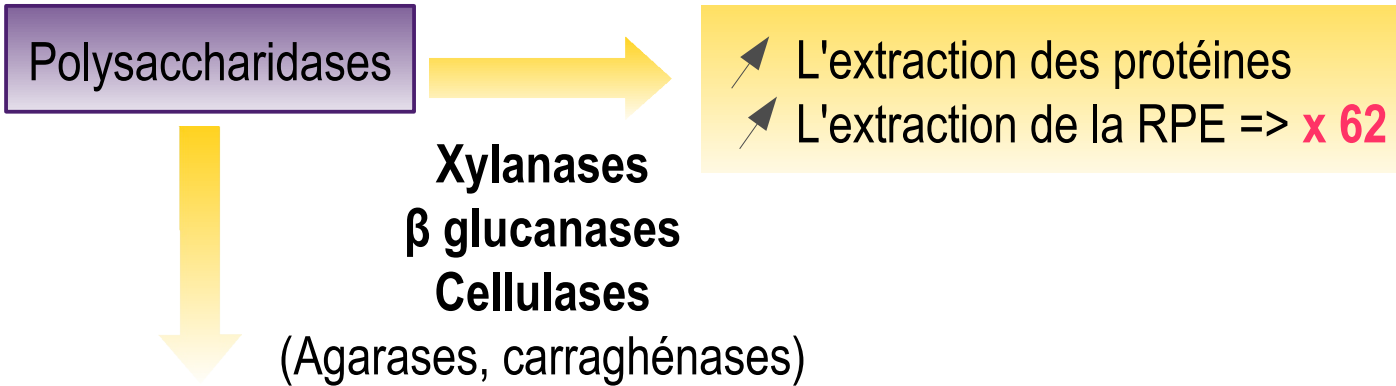
↗ La digestibilité *in vitro* des protéines ****, *****



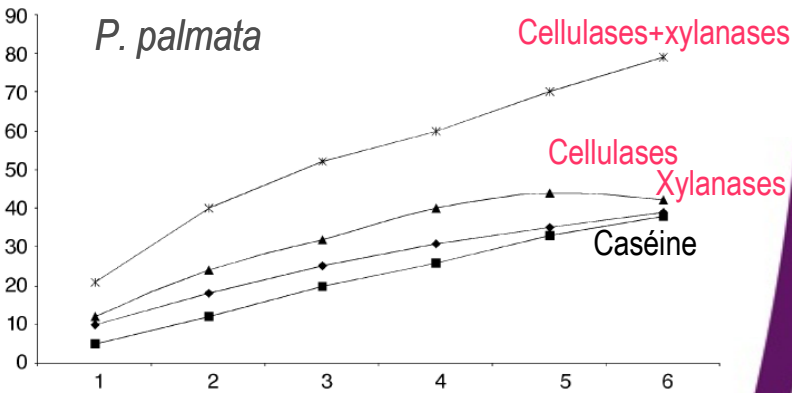
* Joubert et Fleurence 2008, ** Fleurence *et al.* 1995, Mensi *et al.* 2012
*** Dumay *et al.* 2013, **** Fleurence *et al.* 2001, ***** Yada 2004

Digestibilité des protéines algales

2) Digestion / liquéfaction enzymatique*, **, ***



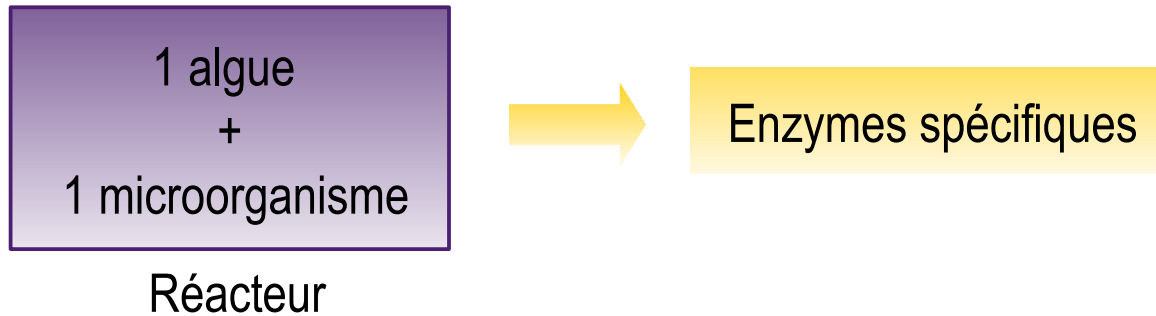
La digestibilité *in vitro* des protéines ****, *****



* Joubert et Fleurence 2008, ** Fleurence et al. 1995, Mensi et al. 2012
 *** Dumay et al. 2013, **** Fleurence et al. 2001, ***** Yada 2004

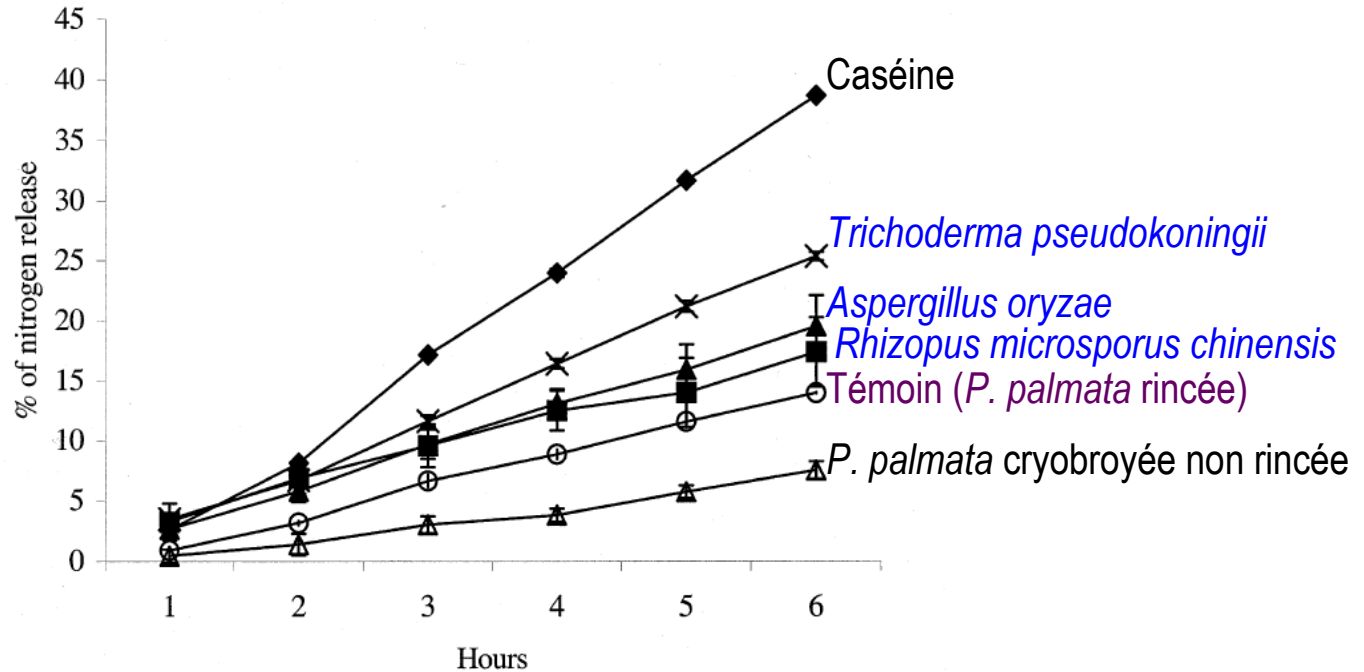
- Digestibilité des protéines algales

- 3) Fermentation



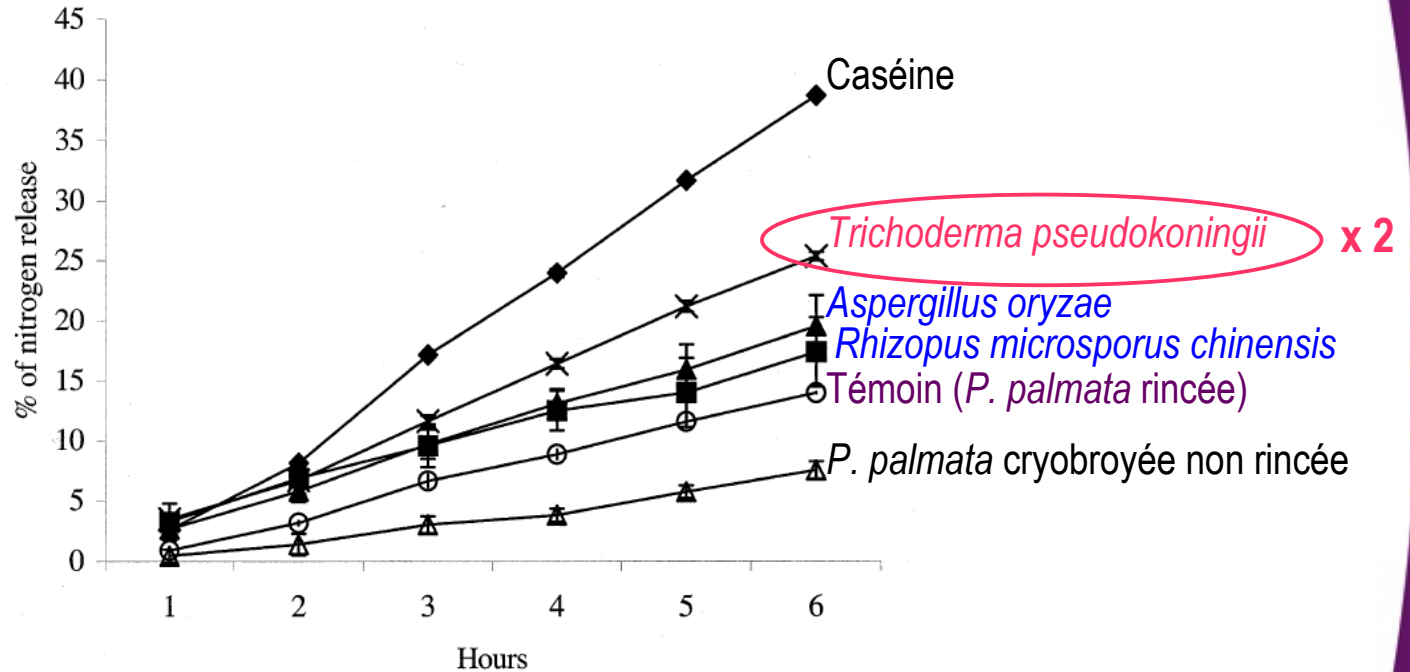
- Digestibilité des protéines algales

- 3) Fermentation



- Digestibilité des protéines algales

 - 3) Fermentation



Trichoderma pseudokoningii → glycosidases

- CONCLUSION
 - Points forts des protéines de macroalgues
 - ✓ Valeur nutritionnelle

- CONCLUSION
 - Points forts des protéines de macroalgues
 - ✓ Valeur nutritionnelle
 - ✓ Valeur ajoutée pour l'industrie des phycocolloïdes

- CONCLUSION

- Points forts des protéines de macroalgues

- ✓ Valeur nutritionnelle
 - ✓ Valeur ajoutée pour l'industrie des phycocolloïdes
 - ✓ Biotechnologies marines (génie enzymatique) => nouvelles voies de valorisation ?

- CONCLUSION

- Points forts des protéines de macroalgues

- ✓ Valeur nutritionnelle
 - ✓ Valeur ajoutée pour l'industrie des phycocolloïdes
 - ✓ Biotechnologies marines (génie enzymatique) => nouvelles voies de valorisation ?
 - ✓ Prix de vente algues légumes : vers une démocratisation ?

Ex : 5 €/kg (algue sur le marché français)*

8,2 €/kg (Haricots verts bio)**

- CONCLUSION

- Points forts des protéines de macroalgues

- ✓ Valeur nutritionnelle
 - ✓ Valeur ajoutée pour l'industrie des phycocolloïdes
 - ✓ Biotechnologies marines (génie enzymatique) => nouvelles voies de valorisation ?
 - ✓ Prix de vente algues légumes : vers une démocratisation ?

Ex : 5 €/kg (algue sur le marché français)*

8,2 €/kg (Haricots verts bio)**

- Points faibles

- ✓ Variabilité saisonnière et disponibilité de la ressource

- CONCLUSION

- Points forts des protéines de macroalgues

- ✓ Valeur nutritionnelle
 - ✓ Valeur ajoutée pour l'industrie des phycocolloïdes
 - ✓ Biotechnologies marines (génie enzymatique) => nouvelles voies de valorisation ?
 - ✓ Prix de vente algues légumes : vers une démocratisation ?

Ex : 5 €/kg (algue sur le marché français)*

8,2 €/kg (Haricots verts bio)**

- Points faibles

- ✓ Variabilité saisonnière et disponibilité de la ressource
 - ✓ Digestibilité et biodisponibilité

- CONCLUSION

- Points forts des protéines de macroalgues

- ✓ Valeur nutritionnelle
 - ✓ Valeur ajoutée pour l'industrie des phycocolloïdes
 - ✓ Biotechnologies marines (génie enzymatique) => nouvelles voies de valorisation ?
 - ✓ Prix de vente algues légumes : vers une démocratisation ?

Ex : 5 €/kg (algue sur le marché français)*

8,2 €/kg (Haricots verts bio)**

- Points faibles

- ✓ Variabilité saisonnière et disponibilité de la ressource
 - ✓ Digestibilité et biodisponibilité
 - ✓ Barrière psychologique



Merci pour votre attention

Références bibliographiques

- Bobin-Dubigeon, C., Hoebler, C., Lognone, V., Dagorn-Scaviner, C., Mabeau, S., Barry, J. L. & Lahaye, M. (1997).** Chemical composition, physico-chemical properties, enzymatic inhibition and fermentative characteristics of dietary fibres from edible seaweeds. *Sci Aliments* **17**, 619–639.
- Brumm TJ, Hurburgh CR (2002)** Quality of the 2002 soybean crop from the United States. St Louis, MO: Am Soybean Association pp 1-14.
- Cian, R. E., Martínez-Augustin, O. & Drago, S. R. (2012).** Bioactive properties of peptides obtained by enzymatic hydrolysis from protein byproducts of *Porphyra columbina*. *Food Research International* **49**, 364–372.
- Cian, R. E., Caballero, M. S., Sabbag, N., González, R. J. & Drago, S. R. (2014).** Bio-accessibility of bioactive compounds (ACE inhibitors and antioxidants) from extruded maize products added with a red seaweed *Porphyra columbina*. *LWT - Food Science and Technology* **55**.
- Denis, C., Morançais, M., Li, M., Deniaud, E., Gaudin, P., Wielgosz-Collin, G., Barnathan, G., Jaouen, P. & Fleurence, J. (2010).** Study of the chemical composition of edible red macroalgae *Grateloupia turuturu* from Brittany (France). *Food Chemistry* **119**, 913–917.
- Dumay, J., Clément, N., Morançais, M. & Fleurence, J. (2013).** Optimization of hydrolysis conditions of *Palmaria palmata* to enhance R-phycoerythrin extraction. *Bioresource Technology* **131**, 21–27.
- Fleurence, J., Massiani, L., Guyader, O. & Mabeau, S. (1995).** Use of Enzymatic Cell-Wall Degradation for Improvement of Protein Extraction from *Chondrus-Crispus*, *Gracilaria-Verrucosa* and *Palmaria-Palmata*. *J Appl Phycol* **7**, 393–397.
- Fleurence, J., Chenard, E. & Luçon, M. (1999).** Determination of the nutritional value of proteins obtained from *Ulva armoricana*. *Journal of Applied Phycology* **11**, 231–239.
- Fleurence, J, Antoine, E, Luçon, M. (2001)** 'Method for extracting and improving digestibility of *Palmaria palmata* proteins'. PCT WO 02/07528 A1. Paris: Institut National de la Propriété Industrielle, 1-18.
- Galland-Irmouli, A. V., Pons, L., Luçon, M., Villaume, C., Mrabet, N. T., Guéant, J. L. & Fleurence, J. (2000).** One-step purification of R-phycoerythrin from the red macroalga *Palmaria palmata* using preparative polyacrylamide gel electrophoresis. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* **739**, 117–123.
- Galland-Irmouli, A.-V., Fleurence, J., Lamghari, R., Luçon, M., Rouxel, C., Barbaroux, O., Bronowicki, J.-P., Villaume, C. & Guéant, J.-L. (1999).** Nutritional value of proteins from edible seaweed *Palmaria palmata* (dulse). *The Journal of Nutritional Biochemistry* **10**, 353–359.
- Guibet, M. (2007).** *Analyse structurale des carraghénanes par hydrolyse enzymatique.*

Joubert, Y. & Fleurence, J. (2008). Simultaneous extraction of proteins and DNA by an enzymatic treatment of the cell wall of *Palmaria palmata* (Rhodophyta). *Journal of Applied Phycology* **20**, 55–61.

Kornprobst J.M. 2005, substances naturelles d'origines marines : chimiodiversité, pharmacodiversité et biotechnologies. Vol 1. Tec et Doc

Marrion, O., Schwertz, A., Fleurence, J., Guéant, J. L. & Villaume, C. (2003). Improvement of the digestibility of the proteins of the red alga *Palmaria palmata* by physical processes and fermentation. *Food / Nahrung* **47**, 339–344.

Marrion, O., Fleurence, J., Schwertz, A., Guéant, J.-L., Mamelouk, L., Ksouri, J. & Villaume, C. (2005). Evaluation of protein in vitro digestibility of *Palmaria palmata* and *Gracilaria verrucosa*. *J Appl Phycol* **17**, 99–102.

Mensi, F., Ksouri, J., Seale, E., Romdhane, M. & Fleurence, J. (2012). A statistical approach for optimization of R-phycoerythrin extraction from the red algae *Gracilaria verrucosa*; by enzymatic hydrolysis using central composite design and desirability function. *Journal of Applied Phycology* **24**, 915–926.

Munier, M., Dumay, J., Morançais, Ais, M., le Jaouen, P., Fleurence, J. & I. (2013). Variation in the Biochemical Composition of the Edible Seaweed *Grateloupia turuturu* Yamada Harvested from Two Sampling Sites on the Brittany Coast (France): The Influence of Storage Method on the Extraction of the Seaweed Pigment R-Phycoerythrin. *Journal of Chemistry* **2013**.

Ogawa, H., Mizuno, H., Saito, T., Yamada, Y., Oohusa, T. & Iso, N. (1991). Effects of pH on the Conformation of Phycoerythrin from Nori *Porphyra* sp. *Nippon Suisan Gakkaishi* **57**, 899–903.

Orta-Ramirez, A., Merrill, J. e. & Smith, D. m. (2000). pH Affects the Thermal Inactivation Parameters of R-Phycoerythrin from *Porphyra yezoensis*. *Journal of Food Science* **65**, 1046–1050.

Panthee, D. R., Pantalone, V. R., Saxton, A. M., West, D. R. & Sams, C. E. (2006). Genomic Regions Associated with Amino Acid Composition in Soybean. *Mol Breeding* **17**, 79–89.

Samarakoon, K. & Jeon, Y.-J. (2012). Bio-functionalities of proteins derived from marine algae - A review. *Food Res Int* **48**, 948–960.

Wijesinghe, W. A. J. P. & Jeon, Y.-J. (2012). Enzyme-assistant extraction (EAE) of bioactive components: A useful approach for recovery of industrially important metabolites from seaweeds: A review. *Fitoterapia* **83**, 6–12.

Yada, R. Y. (2004). *Proteins in Food Processing*. Woodhead Publishing.

Le livre Turquoise : un point complet sur la filière algues (2011)

Programme Breizh'Alg

<http://www.inra.fr/Grand-public/Alimentation-et-sante/Tous-les-dossiers/L-oeuf/Composition-en-nutriments-de-l-oeuf-proteines>

<http://www.ceva.fr>