

Biochimie alimentaire

Introduction

- Les pertes de nourriture et l'empoisonnement alimentaire ont été reconnus depuis des siècles,
- Ces causes peuvent être microbiologiques, physiques (mécaniques) et / ou chimiques (y compris biochimiques).
- Cependant, l'importance de la biochimie alimentaire est maintenant reconnue dans la sous-discipline de la manipulation et de la transformation des aliments, car beaucoup de ces problèmes sont liés à la biochimie.

- La compréhension de la biochimie alimentaire suivie des développements de la biotechnologie alimentaire au cours des dernières décennies a permis, outre de meilleures matières premières et produits, d'améliorer la nutrition humaine et la sécurité alimentaire, et ces développements sont appliqués dans l'industrie alimentaire.
- Par exemple, les consommateurs intolérants au lait dans le passé n'avaient pas l'avantage de consommer des produits laitiers. Maintenant, ils peuvent, avec la disponibilité de la lactase (un produit biotechnologique) au niveau du détail dans certains pays développés.

- Ex: Le lait sans lactose est également produit commercialement dans certains pays industrialisés.

Contenu de la matière

- Chapitre 1 : L'eau.
- Chapitre 2 : Les systèmes protéiques.
- Chapitre 3 : Les lipides.
- Chapitre 4 : Etude des polysaccharides.
- Chapitre 5 : Systèmes alimentaires.
- Chapitre 6: Altérations alimentaires.

Chapitre 1:L'eau

- La teneur en eau des aliments est corrélée avec leur durée de conservation. Cette observation empirique a conduit au séchage, ou au saumurage des aliments, dans le but d'augmenter leur conservation.
- L'eau est le constituant le plus abondant dans les aliments, et son rôle est central en agroalimentaire.

- L'eau, le composé H_2O , est l'ingrédient alimentaire le plus commun.
- Ses noms chimiques rarement utilisés sont l'oxyde d'hydrogène ou le monoxyde de dihydrogène.
- De plus, les eaux naturelles contiennent toujours des substances dissoutes, et seuls des processus élaborés produisent de l'eau pure.
- Elle contient aussi des substances minérales et organiques ou les substances sont limitées et les substances organiques sont innombrables.

Les matières minérales

- L'eau contient beaucoup d'ions : calcium, potassium, sodium, les carbonates, les sulfates, les nitrates...
- Ils proviennent pour l'essentiel du lessivage des sols par les eaux de pluie.
- La salinité de l'eau peut varier du milligramme au gramme par litre.
- L'eau contient des éléments nutritifs, tels que: l'azote, la silice, le phosphore et un peu de fer.

- L'eau contient aussi l'arsenic, le plomb, le zinc et le cobalt.
- Ces éléments proviennent principalement des roches et quelquefois des activités industrielles.

L'eau contient du calcium, du magnésium et d'autres cations et anions qui complètent sa

- le calcium est indispensable dans la constitution de nos os et de nos dents;
- le magnésium combat la fatigue, lutte contre les spasmes digestifs et la constipation;
- le sodium contrôle l'équilibre en eau de nos tissus et aide à transmettre l'influx nerveux;
- le potassium agit positivement sur les contractions musculaires;
- le bicarbonate ou hydrogénocarbonate est vital dans le maintien de l'équilibre acido-basique et du pH de nos cellules;
- les chlorures sont présents dans nos liquides intracellulaires;
- le sulfate favorise l'élimination des toxines. C'est aussi un élément essentiel des cartilages, cheveux, vaisseaux sanguins et tissus conjonctifs.

Les «oligo-éléments», dits également «éléments-traces» parce qu'ils existent en quantité infinitésimales, sont pour certains reconnus essentiels pour la santé. On peut citer:

- le fluor l'anticarie par excellence;
- le cuivre qui intervient dans le fonctionnement de nombreux enzymes ainsi que la synthèse des protéines;
- le fer constituant de l'hémoglobine;
- l'iode entre dans la composition d'hormones de la glande thyroïde; et bien d'autres encore.

- Besoins quotidiens moyens: (moyen: individu adulte 60 kg, en règle générale)
 - boissons: 1 000 - 1 500 g/jour
 - denrées "solides" (eau des aliments): 1 200 g/jour
 - endogène, produite par le métabolisme des autres constituants des aliments: 300 - 400 g/jour (digestion de 1 g hydrate de C: 0,6 g H₂O / 1 g lipide: 1,1 g H₂O / 1 g protéine: 0,4 g H₂O).

ils sont couverts par les sources suivantes:

Sources

eau de boisson:	100 %		
tomates, laitues:	95 % env.	céréales, farines:	12 - 14 %
fruits/légumes frais:	90 %	lait en poudre:	4 %
jus de pommes:	87 %	huiles comestibles:	0 %
lait entier:	87 %		
viandes (crués):	65 - 75 %		
poulet frais:	70 %		
fromages:	37 % (valeurs très variables)		
pain:	35 % (état frais)		
beurre:	15 % env. (émulsion)		
minarine:	50 % min. (mini-calories)		

- L'eau se trouve dans 3 états:
 - Liquide.
 - Solide.
 - Vapeur.



1- Composition de l'eau:

L'équation chimique pour la formation d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux est:



L'équation indique que 2 moles d'hydrogène gazeux, $\text{H}_2(\text{g})$, réagissent avec 1 mole d'oxygène gazeux, $\text{O}_2(\text{g})$, pour former 2 moles d'eau liquide.

2- Propriétés physiques de l'eau

- L'eau est un petit solvant qui occupe environ $0,03 \text{ nm}^3$ par molécule à l'état liquide à température et pression ambiantes ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 101\,325 \text{ Pa}$), mais elle est fortement cohésive en raison des fortes interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène ou liaisons H) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène.

Table 1 Selected physical properties of water

Property	Water	Methanol	Dimethyl ether
Formula	H ₂ O	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ O
Molecular weight (g mol ⁻¹)	18	32	46
Density (kg L ⁻¹)	0.998	0.7914	0.713
Boiling point (K)	373	338	248
Molecular volume (nm ³)	0.0299	0.0420	0.107
Volume of fusion (nm ³)	0.0027	Negative	Negative
Liquid density maximum (K)	277	None	None
Specific heat (JK ⁻¹ g ⁻¹)	4.18	2.53	2.37
(JK ⁻¹ mol ⁻¹)	75.2	81.0	109.0
Heat of vaporization (kJ g ⁻¹)	2.3	1.16	0.40
(kJ mol ⁻¹)	41.4	37.1	18.4
Surface tension (mN m ⁻¹)	72.8	22.6	16.4
Viscosity (μPa s)	1002	550	233
Dielectric constant	78.6	33.6	5.0
Dipole moment (Cm × 10 ³⁰) ^a	6.01	5.68	4.34

Values at 293 K unless indicated.

^aIn the gas phase.

***Specific heat (chaleur spécifique):** La quantité d'énergie nécessaire pour élever la température de l'eau d'un degré Celsius (Kelvin).

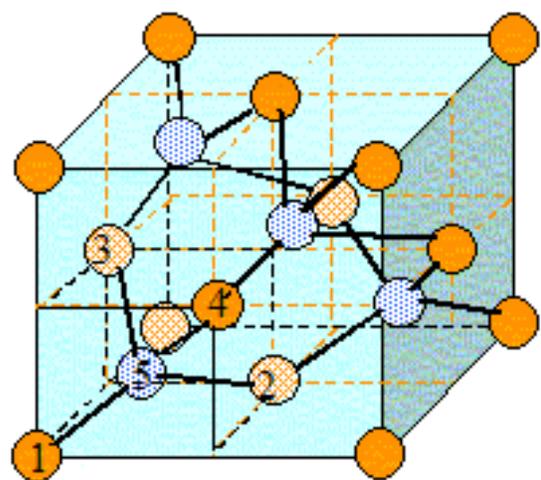
***Surface de tension:** Les molécules d'eau à la surface (à proximité de l'air) tiennent étroitement ensemble, formant un film invisible.

***La constante diélectrique** est une mesure de la facilité avec laquelle un matériau est polarisé par un champ électrique par rapport au vide. Elle est définie par l'amplitude de la polarisation diélectrique (moment dipolaire par unité de volume) induite par un champ unitaire.

***Les moments dipolaires** se produisent lorsqu'il y a une séparation de charge. Ils peuvent se produire entre deux ions dans une liaison ionique ou entre des atomes dans une liaison covalente

3-Comportement de l'eau lors de la solidification

- La structure de la glace est relativement peu compacte: structure hexagonale, ligance apparente de 4 (chaque molécule entourée de 4 autres molécules).
- La structure de l'eau (état liquide) est évidemment moins bien définie (non cristalline), mais
- plus compacte, la ligance apparente augmente à env. 5 (la valeur maximale est atteinte à une température de 4° C).



..... Liaison hydrogène
 ○ Hydrogène ● Oxygène

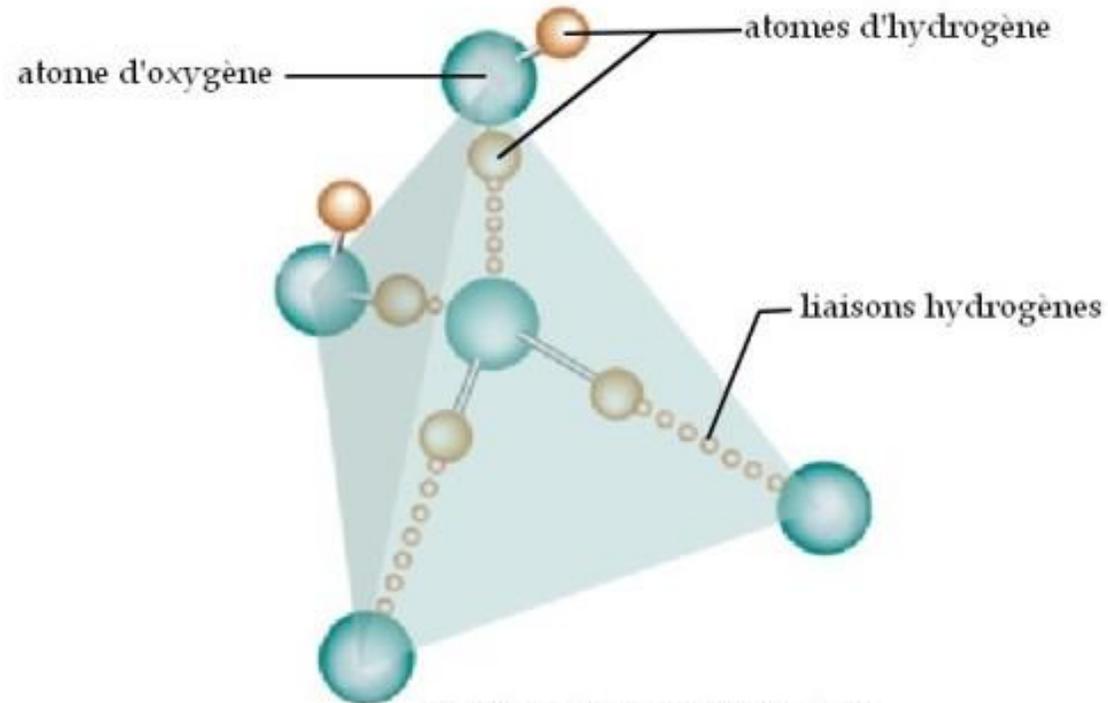
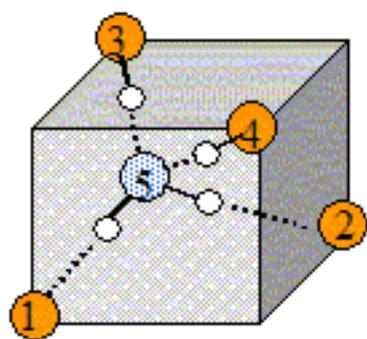


Schéma d'une molécule d'eau

- Conséquence: la solidification de l'eau entraîne une expansion de volume, qui est mesurable:

<u>Denrée</u>	<u>Exp. volume (ΔV en %)</u>
eau pure:	8,6 %
saccharose 20 % dans l'eau:	8,2 %
(sucre) 50 %	3,9 %
jus de pommes:	8,3 %
framboises broyées:	6,3 %
entières:	4,0 %

- Le gros problème de la congélation des denrées alimentaires est l'expansion de volume lors du passage de l'eau de l'état liquide à l'état solide ce qui peut entraîner:
 - déchirure des parois cellulaires (tissus végétaux/animaux)
 - libération du liquide intracellulaire lors de la décongélation, processus d'exsudation, modification de la consistance des tissus (relâchement), accélération des processus de dégradation.

- Les dommages (dégâts) dépendent essentiellement de la dimension des cristaux de glace.
- Il y a plusieurs manières de congeler:
 - a) Congélation lente*: croissance progressive des cristaux de glace extracellulaires, vidange des cellules pas osmose, dommages importants.
 - b) Congélation rapide*: - en tunnel à -40° C (légumes, par exemple).
 - dans des gaz liquéfiés: surfusion jusqu'à l'amorçage

- artificiel (poudre fine de lactose, technologie des glaces alimentaires): processus rapide, formation de petits cristaux intra- et extracellulaires, dommages minimaux.

- Dans les denrées, l'eau peut être soit libre soit liée (hydratation, liaisons hydrogène); cette dernière a perdu son pouvoir solvant (elle n'intervient pas dans le processus de dégradation) et elle échappe à la congélation.

- La détermination des deux paramètres suivants:
 - la teneur en eau (eau totale)
 - l'activité de l'eau (proportion d'eau libre)
- permet de faire la distinction entre eau libre et eau liée et d'en déduire notamment les propriétés de conservation de la denrée.

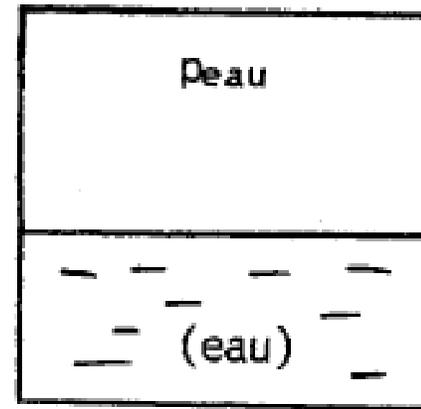
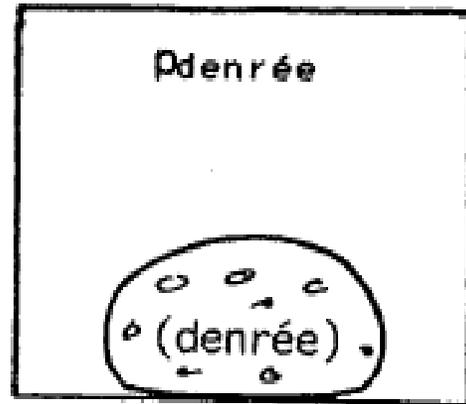


3- Activité de l'eau (a_w) ou humidité relative d'équilibre (ERH)

- L'activité de l'eau ou humidité d'équilibre est définie par la valeur a_w et sa valeur s'établit entre 0 (sécheresse absolue) et 1 (100% humidité relative).
- Donc, l'activité de l'eau (a_w) d'un corps est le rapport entre la pression de vapeur d'eau p au-dessus de la surface de celui-ci et la pression de vapeur p_0 de l'eau pure :

$$a_w = \frac{P}{P_0}$$

Mesure (théorique) de a_w : à la même température (25°C)



- C'est cette partie d'eau qui participe activement aux échanges avec l'ambient qui auront eux-mêmes une influence sur la stabilité microbiologique du produit, **en favorisant ou non la croissance de microorganismes.**
- De plus, l'activité de l'eau influe sur les caractéristiques chimiques des produits alimentaires, elle est donc devenue indispensable.

Quelques règles en relation avec a_w :

- a_w toujours inférieure (ou égale) à 1
- a_w très proche de 1 pour une teneur en eau supérieure à 50 %
- a_w définie de la même manière que l'humidité relative et:

à l'équilibre: **$a_w = \text{humidité relative (\%)/100}$** ... donc:

- a_w mesurée en pratique par hygrométrie dans une enceinte (hygromètre à cheveux ou électronique) soigneusement thermostatisée)
- a_w fortement dépendante de la température.

3-1- Quelle influence a l'activité de l'eau sur les produits alimentaires?

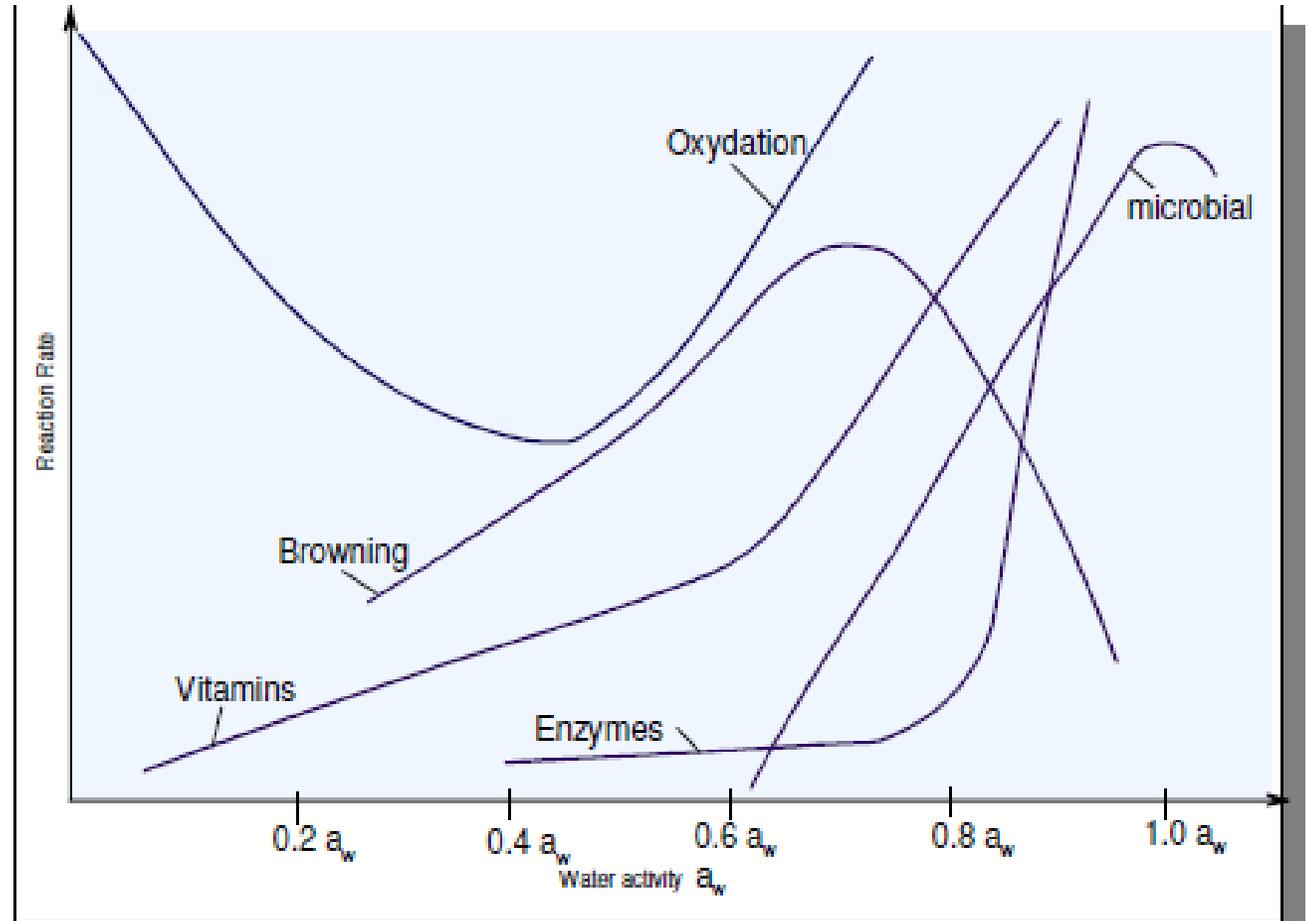
- L'activité de l'eau donne des informations sur la stabilité physique, mécanique, chimique et microbiologique d'un produit ;
- Elle influence le taux de croissance des organismes indésirables comme bactéries ou champignons, lesquels produisent des "toxines" ou d'autres substances nocives.

- Elle influe aussi sur d'autres réactions chimiques/biochimiques (par exemple la réaction Maillard) qui se produisent en fonction du taux disponible d'eau libre.

- En mesurant l'activité de l'eau dans des aliments, on peut directement prévoir quels microorganismes représentent une source potentielle d'altération.
- Prenons par exemple une cuisine possédant une activité de l'eau de 0,81. La durée de conservation prévisible à 27 °C est de 14 jours, 24 jours à 21 °C.
- Si l'on élève l'activité de l'eau à 0,85 les valeurs de conservation tombent à 8 jours à 27 °C et 12 jours à 21 °C.
- C'est l'activité de l'eau, donc l'eau libre, qui fixe la limite inférieure de la croissance microbiologie.

• Fondamentalement les caractéristiques suivantes du produit dépendent de l' a_w :

- Stabilité microbiologique (croissance)
- Stabilité chimique (voir graphique)
- Contenu de protéines et vitamines
- Couleur, goût, et valeur nutritive
- Stabilité de la composition et durabilité
- Stockage et emballage
- Solubilité et texture



- L'optimisation et la stabilisation des propriétés du produit demandent des valeurs précises d' a_w .
- Avec l'ajout des substances appelées « **humectants** » par exemple sucre, polyols, acide aminé ou aussi protéines, la valeur a_w d'un produit peut être modifiée et optimisée pour une meilleure stabilité.

Les exigences principales pour la durabilité d'un produit sont de préserver la santé et d'obtenir les caractéristiques organoleptiques idéales.

Qualité et durabilité sont influencées par la matrice, la composition, le processus de production et les conditions de stockage.

3-2- Comment mesure-t-on l'activité de l'eau?

- Pour déterminer l'activité de l'eau (valeur a_w) il faut utiliser des instruments de laboratoire spécifiques à la mesure l'humidité de l'air, directement au-dessus d'un échantillon dans une chambre de mesure fermée.
- L'humidité de l'air est proportionnelle à la valeur a_w .
- Une mesure fiable et pertinente est possible à la condition que les échantillons aient une température constante et que l'équilibre d'humidité soit définitif.

Il y a plusieurs paramètres d'application de l'aw:

- Viande (fraiche et traitée)
- Poisson
- Produits de boulangerie
- Fromage, lait et produits laitiers
- Traitement des produits alimentaires
- Chocolat et confiserie

- Produits pharmaceutiques
- Produits cosmétiques
- Pâtes et produits séchés
- Aliments pour les animaux
- Tabac
- et beaucoup d'autres

3-3- A quel moment mesurer l'activité de l'eau?

- Quand mesure-t-on l'*a_w*? Cette mesure dépend directement du processus de travail, les mesures sont généralement faites à différentes étapes de ce processus, néanmoins une mesure en fin de processus est toujours réalisée.
- Pour pouvoir garantir des produits stables avec une qualité élevée en évitant une contamination, les directives d'hygiène selon HACCP doivent être surveillées en permanence.

3-5-L'activité de l'eau et la croissance des micro-organismes dans les produits alimentaires.

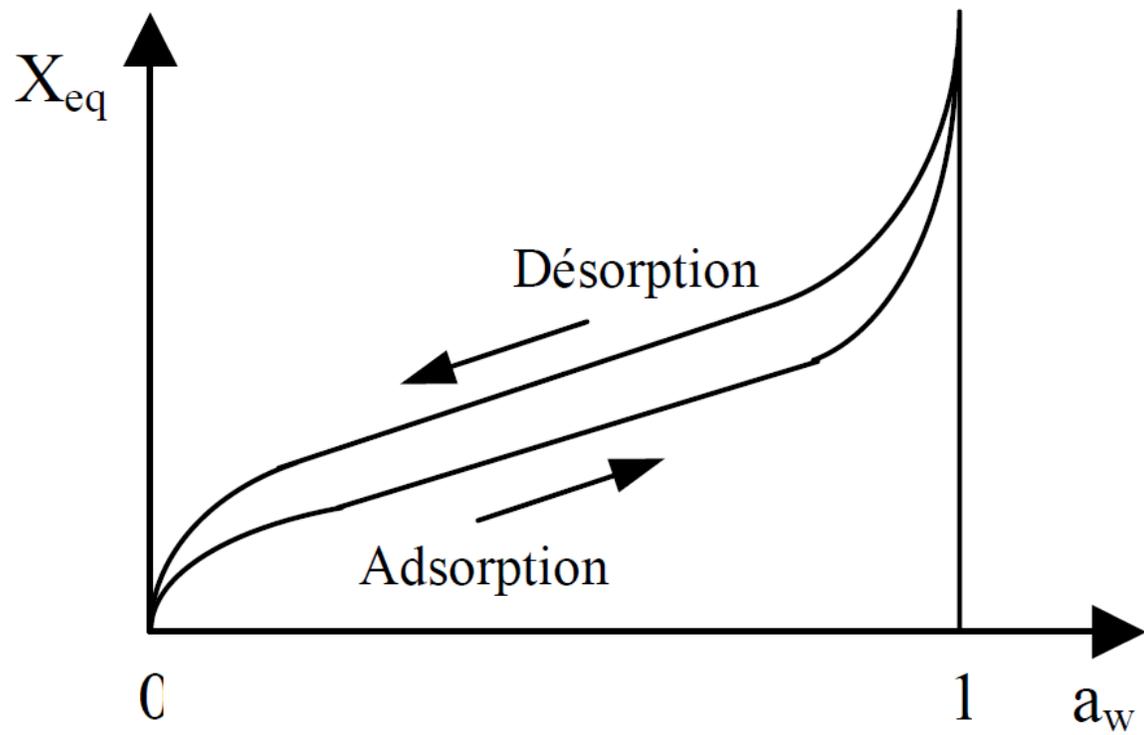
Valeur Aw	Limites maximales pour les micro-organismes	Produits alimentaires compris dans ces valeurs
1,00 - 0,95	Psoudomonas, Escherichia, Proteus, Shigella, Klebsiella, Bacillus, Clostridium perfringens, certaines levures	Produits rapidement altérables (frais) aliments et fruits en boites, légumes, viande, poisson et laitage, saucisse cuite, pain cuit; produits alimentaires contenant jusqu'à 40% de sucre ou 7% de sel
0,95 - 0,91	Salmonella Vibrio parahaemoliticus, C. botulinum. Serratia. Lâctobacillus.	Certains fromages (cheddar, suisse, munster, orovolone). viande fumée (iambon). auelaues
	Pediococcus, certaines moisissures, levures (Rhodotoruia, Pichia	concentrés de jus de fruits, les produits alimentaires contenant jusqu'à 55% de sucre (saturés) ou 12% de sel

0,91 - 0,87	Beaucoup de levures (Candida, Torulopsis, Hansenula), Micrococcus	Saucisse sèche (salami), flans, fromages secs, margarine, les produits alimentaires contenant jusqu'à 65% de sucre (saturés) ou 15% de sel
0,87 - 0,80	La plupart des types de moisissure (Penicillia micotoxique), Staphylococcus aureus, la plupart des Saccharomyces (bailii) spp., Deboryamyces	La plupart des concentrés de jus de fruits, le lait concentré sucré, les sirops de chocolat, d'érable et de fruits, les farines, riz et légumes secs avec 15-17% d'eau; les gâteaux aux fruits; saucisses fumées, fondants
0,80 - 0,75	La plupart des bactéries halophiles, aspergilli micotoxique	Marmelades, gelées de fruits, pâte d'amande, fruits confits, certains marshmallows
0,75 - 0,65	Moisissure xérophile (Aspergillus chevaliers, A. Candidus, Wallemia sebi), Saccharomyces bisporus	Flocons d'avoine avec 10% d'eau, nougats, fondants, marshmallows, bouillies, mélasses, sucre brut, certains fruits secs, noix
0,65 - 0,60	Levures osmophile (Saccharomyces rouxi), certaines moisissures (Apergillus)	Fruits secs avec 15-20% d'eau; certains toffees et caramels; miel

0,5	Pas de croissance microbologique élevée !	Pâtes alimentaires avec 12 % d'eau; épices avec 10% d'eau
0,4	Pas de croissance microbologique élevée	Œufs en poudre avec 5% d'eau environ
0,3	Pas de croissance microbologique élevée	Cakes, biscuits secs, croûte de pain, etc. avec 3-5% d'eau environ
0,2	Pas de croissance microbologique élevée	Poudre de lait avec 2-3% d'eau environ; fruits secs avec 5% d'eau environ, flocons de céréales avec 5% d'eau environ, gâteaux aux fruits, cakes rustiques, biscuits secs

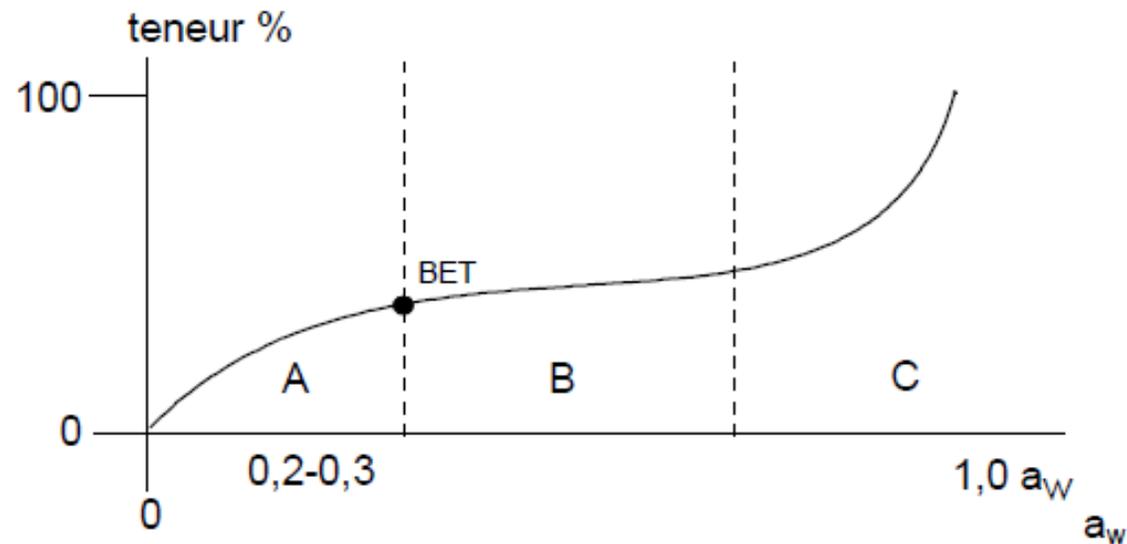
3-6- Isothermes d'adsorption - désorption

- C'est la relation entre l'activité de l'eau et la teneur en eau, permet d'approcher de manière intéressante le comportement de l'eau dans les denrées.
- On dit:
 - isotherme de désorption si on part d'un produit saturé en eau ;
 - isotherme d'adsorption si on part d'un produit sec.



Allure générale des isothermes de sorption

Graphe de la teneur en H₂O en fonction de l'activité a_w:



Trois zones: A, B et C.

- De manière générale, courbe en S, plus ou moins marquée, avec 2 points d'inflexion qui permettent de délimiter plus ou moins nettement 3 zones.
- Dans les 3 zones définies, l'eau a des propriétés distinctes:
 - a_w à la limite supérieure: de l'ordre de 0,2 - 0,3 (point d'inflexion BET, précisément) eau fortement liée (énergie d'adsorption: 1 - 15 kcal/mole H₂O).

teneurs en général dans les denrées dégraissées: 3 - 11 %

amidon (polysaccharide)	11 %
gélatine (protéine)	11
lactose amorphe	6
saccharose	0,4
poudre de lait écrémé	3
viande boeuf lyophilisée	4

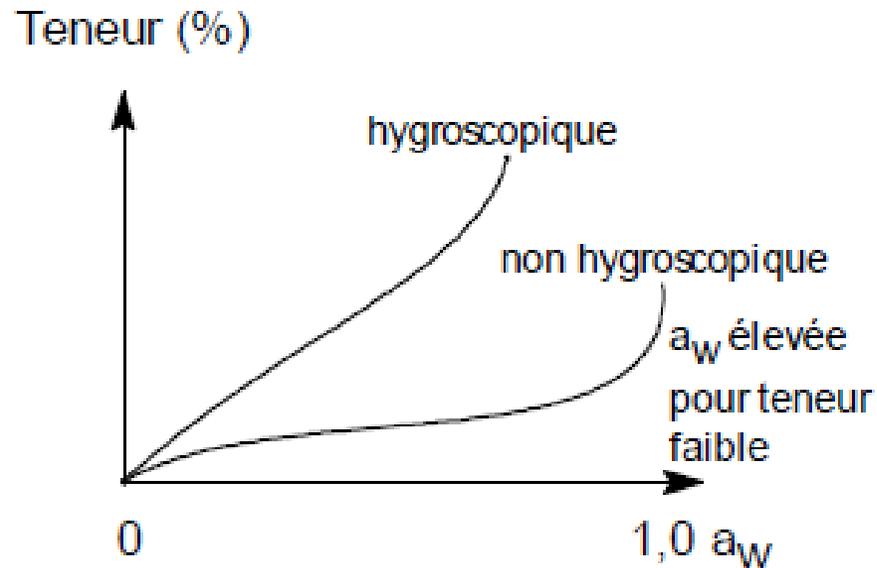
- **Zone B:** eau faiblement liée; la disponibilité de l'eau (mesurée par aw) dépend de la taille des pores .

- **Zone C:** eau libre; Eau disponible pour toutes les fonctions majorité de l'eau contenue dans les denrées fraîches (fruits, légumes, viandes), retenue dans les tissus tant qu'ils n'ont pas été endommagés (altération mécanique, congélation-décongélation ,microbiologique des parois cellulaires).

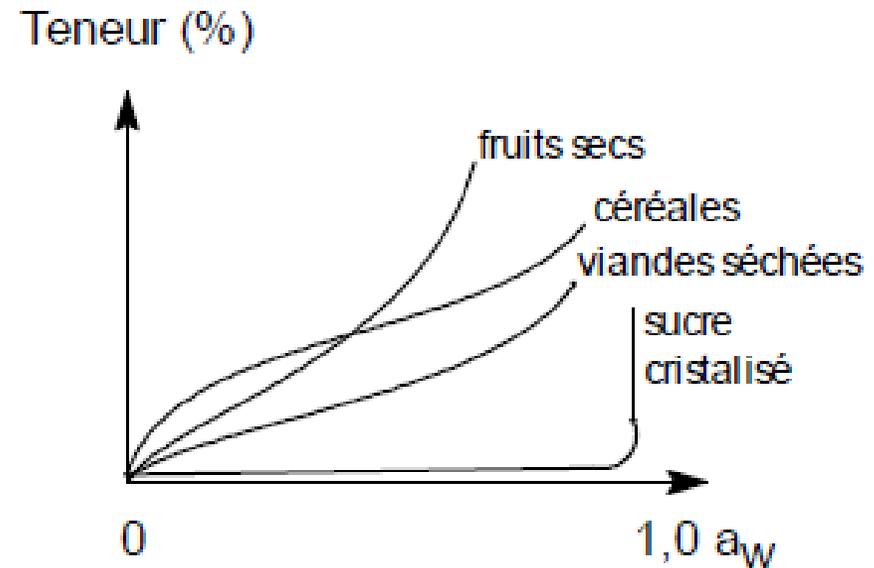
Allures caractéristiques des isothermes

L'allure des courbes est déterminée par les propriétés plus ou moins hygroscopiques des denrées.

Formes types

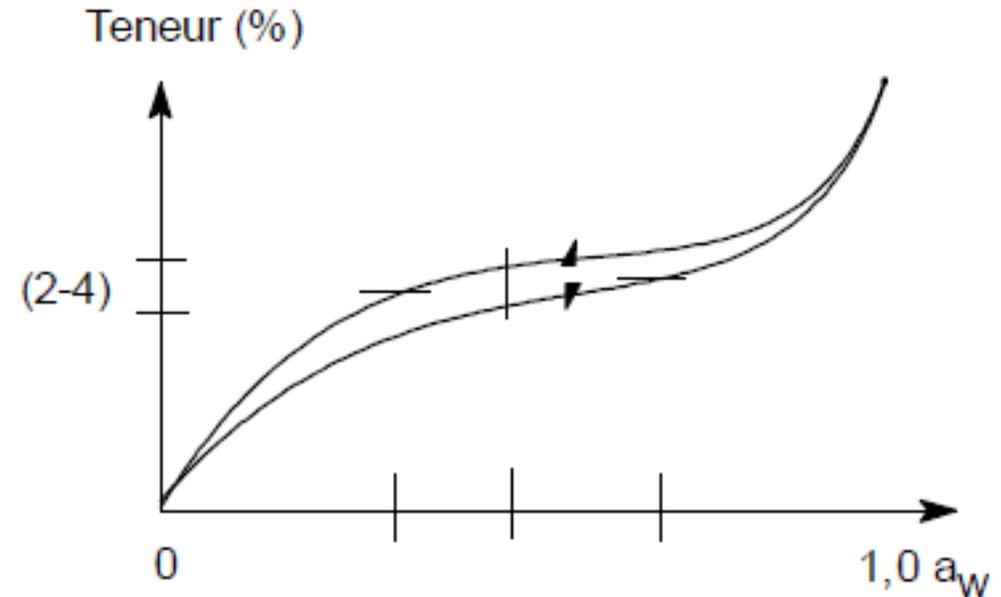


Exemples



3-7- Hystérésis

- De manière générale, les isothermes d'adsorption-désorption présentent la propriété dynamique d'hystérésis, la courbe d'adsorption est décalée par rapport à celle de désorption.



- En pratique, pour une même valeur d'activité a_w , la teneur en H₂O en désorption peut être de 2 - 4 g/100 g supérieure à celle en adsorption (amidon de pomme de terre).

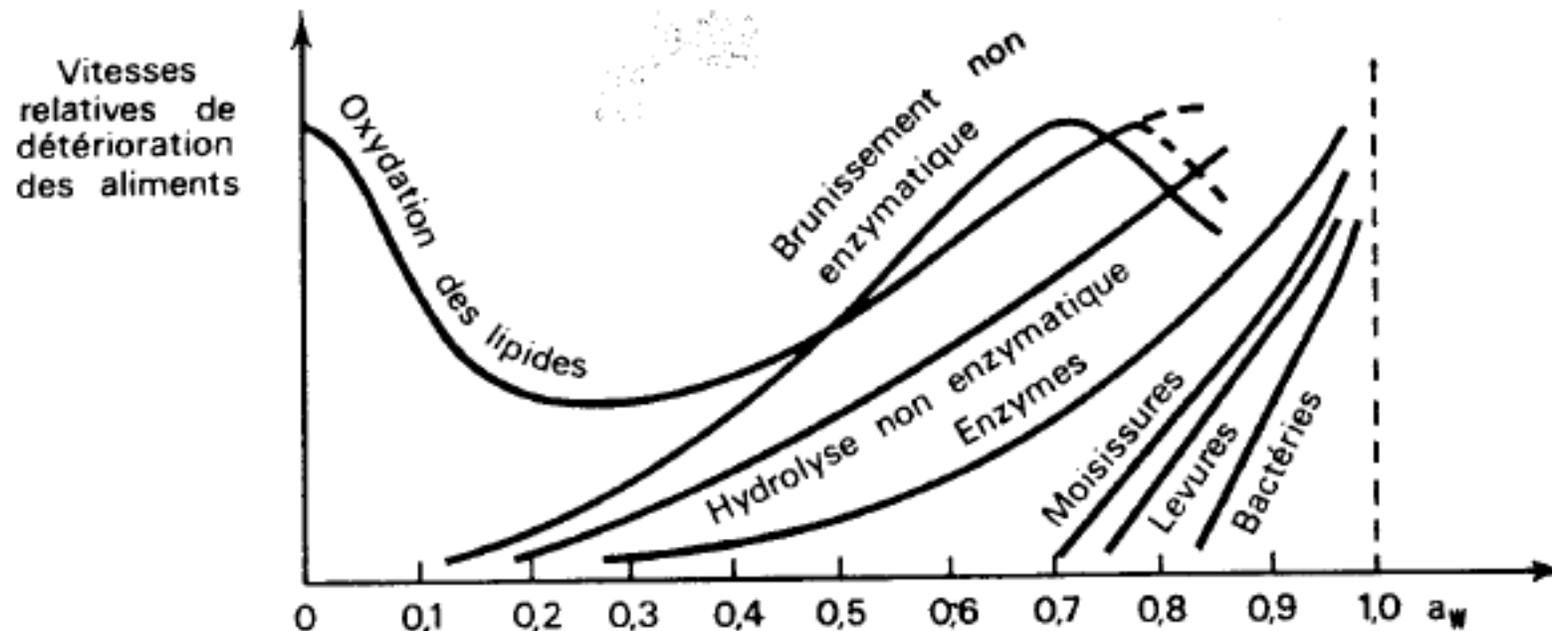
L'intérêt pratique des isothermes d'adsorption - désorption est de:

- prévoir a_w en fonction de la teneur en eau (séchage des céréales en vue de leur stockage)
- prévoir l'évolution de a_w en fonction de la modification de la teneur de l'eau (hydratation, déshydratation) ou du passage, pour les denrées sucrées (confiserie) du sucre de l'état amorphe à l'état cristallisé.

- décider du mode de conditionnement pour une denrée en fonction de l'humidité.

4- Dégradation des denrées alimentaires et activité de l'eau

Vitesse de détérioration des aliments en fonction de a_w (Labuza, 1975)



Bactéries: a_w minimale de 0,90
croissance nulle pour a_w entre 0,85 et 0,90

Levures: a_w minimale de 0,88

Moisissures: a_w minimale pour la croissance 0,62 - 0,92

Enzymes: a_w minimale de 0,7 - 0,8
exception: lipases (hydrolyse des triglycérides) avec une a_w minimale de 0,1 - 0,3

Réaction de Maillard: courbe a_w avec optimum vers 0,7

Oxydation des lipides: effet inhibiteur optimal vers 0,2 - 0,3

