

**Figure 21**

Des prélèvements dans l'organisme sont analysés par des méthodes telles que la **résonance magnétique nucléaire (RMN)**, conduisant à l'identification de biomarqueurs issus du métabolisme dans l'organisme.

sur lesquelles ces substances agissent à très faibles doses.

On peut aller jusqu'à s'intéresser aux réseaux du métabolisme, c'est-à-dire non seulement les métabolites terminaux (les molécules finales produites au cours de la transformation d'un composant alimentaire dans l'organisme) mais aussi l'enchaînement des réactions donnant lieu aux métabolites. L'étude peut être réalisée *in vitro* et *in vivo* ce qui ouvre des perspectives intéressantes en matière de toxicologie et de nutrition.

## 6 L'ingénierie des réactions chimiques dans l'élaboration des aliments

(Gilles Trystram et Catherine Bonazzi)

### 6.1. Les progrès de la chimie ouvrent les portes de l'ingénierie des aliments

Autrefois, les aliments étaient élaborés en vue de leur donner

les propriétés souhaitées visibles, c'est-à-dire essentiellement les propriétés perceptibles par les sens. Puis, petit à petit, les résultats de plus en plus précis de l'analyse chimique et des caractérisations physiques et biologiques nous ont donné accès à « l'invisible », la capacité d'observation de la matière ayant considérablement augmenté (Figure 22). Elle augmente même plus vite que la capacité de compréhension. Ainsi, nous sommes capables de détecter des traces de molécules, sans pour autant comprendre encore le lien avec leurs propriétés d'intérêt nutritionnel, leurs caractéristiques sanitaires voire leur toxicité, ni même les perceptions qu'elles engendrent chez le consommateur.

Dès lors qu'on peut accéder au monde autrefois invisible des constituants présents à l'état de trace dans les aliments, de nouvelles

questions apparaissent, avec de nouveaux enjeux : peut-on construire nutritionnellement un aliment ? Peut-on maîtriser la sécurité sanitaire chimique en allant jusqu'à la toxicologie ? Peut-on faire du diagnostic ? Et enfin, peut-on aller jusqu'à la notion de la ré-ingénierie, c'est-à-dire partir de l'effet physiologique souhaité (nutritionnel, sanitaire ou organoleptique : un bon goût, une bonne odeur, un bel aspect, une bonne texture...) et aboutir à la construction d'un aliment, par la mise au point des procédés de transformation et de formulation adéquats (voir le [Chapitre de M. Anton et M. Axelos](#)) ?

Dans ce cadre, nous dépassons alors largement la notion de cuisine, pour laisser la place à la notion d'ingénierie des aliments.

## 6.2. Pourquoi l'ingénierie des aliments ?

Nous savons que ce n'est pas parce qu'un produit est « naturel » qu'il est consommable en l'état. Dans la plupart des cas, il faut le transformer, car la physiologie humaine n'est pas capable d'assimiler toutes les molécules qui composent la matière première ; certaines sont simplement non digestibles et poseraient donc un problème de santé.

Il est donc nécessaire de recourir à des **transformations alimentaires** ([Figure 23](#)). L'industrie agroalimentaire met en œuvre des processus au cours desquels les composants qui constituent l'aliment peuvent suivre des chemins différents : alors que

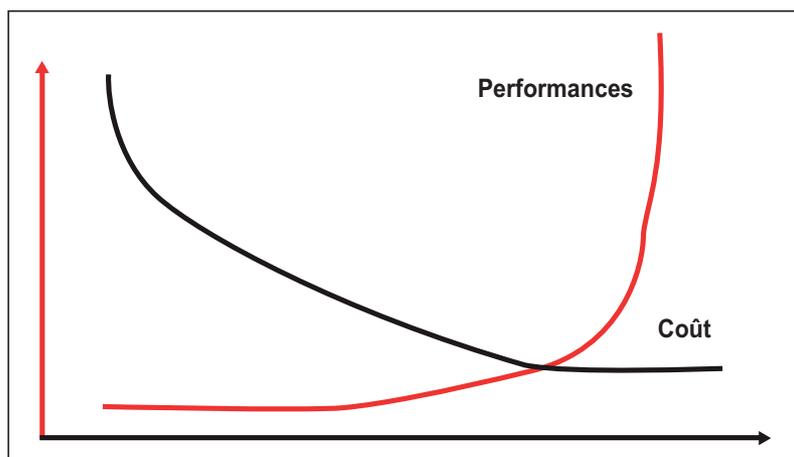


Figure 22

Les performances de la chimie analytique ont considérablement augmenté, en même temps que le coût des analyses standard a diminué.

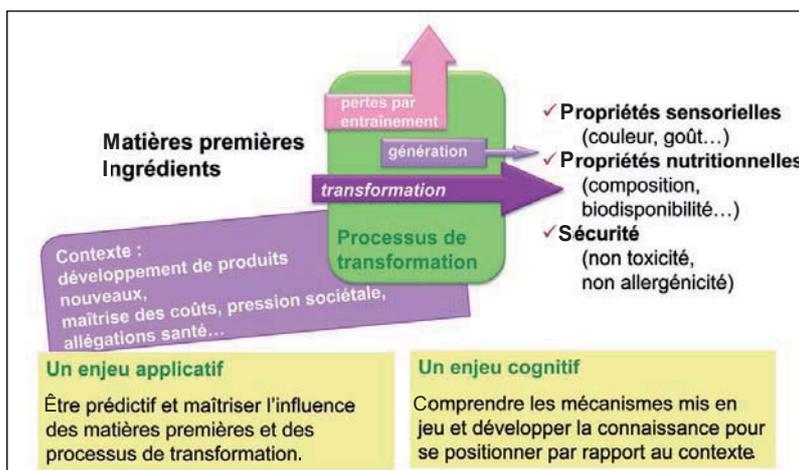
Les techniques récentes nous permettent désormais d'accéder à un grand nombre de molécules présentes dans les échantillons d'aliments analysés, souvent très complexes.

certaines passent au travers de ce processus de transformation (comme certaines **mycotoxines**, que l'on n'est malheureusement pas toujours capable d'éliminer), d'autres sont transformés et perdent les propriétés qui les rendaient indigestes ; mais en même temps, de nouvelles molécules peuvent être générées, ce sont les produits néoformés, dont il faut caractériser les propriétés sensorielles, nutritionnelles, et contrôler la toxicité potentielle. Enfin, certaines molécules sont perdues : elles deviennent volatiles et ne se retrouvent pas dans l'aliment à consommer.

Par ailleurs, faire de l'ingénierie alimentaire

Figure 23

Processus global de transformation des aliments.



(transformer, ajouter des ingrédients, formuler...) dans le but de répondre à des besoins physiologiques, qu'ils soient nutritionnels, sanitaires ou organoleptiques, est de plus en plus une préoccupation de l'industrie agroalimentaire. La route est encore longue ; des résultats seront décrits dans les *Chapitres de M.-J. Amiot-Carlin* (sur les besoins nutritionnels), *M. Anton et M. Axelos* (sur la formulation des aliments pour une bonne tenue), *M. Desprairies* (sur la texturation des aliments), *P. Etiévant* (sur le goût) et *S. Guyot* (sur la couleur).

### 6.3. De nombreuses embûches à affronter

Ce nouveau défi auquel l'industrie alimentaire est confrontée est loin d'être simple à relever. Il ne s'agit pas seulement de pouvoir mesurer, mais il faut savoir interpréter les données et être capable de les comprendre, puis de reconstruire le produit, en tenant compte de nombreux paramètres que l'on ne maîtrise pas encore totalement.

Par exemple, il reste encore beaucoup à comprendre sur le système physiologique et digestif humain, avec sa microbiologie particulière, extrêmement complexe. Dans son ensemble, l'organisme est le siège d'un métabolisme très élaboré, où de nombreuses molécules entrent en interaction, et il faudrait pouvoir prendre en compte toutes ces interactions susceptibles d'avoir des effets sur les aliments ingérés.

D'autre part, on sait finalement peu de choses sur la toxicologie des molécules en général. Comment peut-on par exemple évaluer de manière précise l'exposition des consommateurs aux substances nocives ? Comment peut-on faire le lien entre les multiples molécules détectées et les effets possibles sur la santé (relations doses-réponses) ?

Enfin, si l'on veut appréhender correctement les processus de transformation à mettre en œuvre, il est important de tenir compte de l'environnement, chimique ou physique, dans lequel se trouvent toutes les molécules composant les aliments, ce que l'on appelle la matrice alimentaire. Chaque molécule ne peut pas être étudiée de manière isolée.

### 6.4. La chaîne alimentaire : les étapes de fabrication des aliments

#### 6.4.1. De nombreux acteurs

Visualisons le processus qui conduit l'aliment de la chaîne industrielle d'élaboration à la table du consommateur, en passant par les étapes de conservation : il s'agit de la **chaîne alimentaire**, tout au long de laquelle interviennent de nombreux acteurs. Même le consommateur a son rôle à jouer, notamment dans la conservation des aliments (*Figure 24*).

#### 6.4.2. De nombreuses molécules

Dans le processus d'élaboration et de conservation des aliments, il y a les acteurs humains, mais il y a aussi la chimie et la biologie. L'étape

de conservation vise par exemple à retarder l'oxydation des graisses qui provoque le rancissement, et surtout à empêcher le développement des bactéries, champignons et autres micro-organismes. Plus en amont, interviennent un nombre insoupçonné de réactions chimiques au cours du processus de transformation des aliments

Dans ce processus de transformation long et complexe, il ne faut pas oublier la physico-chimie. Prenons l'exemple de la cuisson d'un produit céréalier (biscuit, gâteau). Cette cuisson met en jeu une réaction chimique appelée la « **réaction de Maillard** » (voir *Encart « La réaction de Maillard, tous les jours dans notre cuisine »*), qui se caractérise par une succession de transformations chimiques et biochimiques, à l'issue desquelles est générée la couleur brune bien connue



des biscuits, mais aussi des sauces, etc. Le résultat dépendra de la formulation du produit de départ et de la manière dont on apporte l'énergie pour transformer le produit.

Figure 24

*De l'industrie à nos tables, de nombreux acteurs interviennent dans la chaîne alimentaire.*

## LA RÉACTION DE MAILLARD, TOUS LES JOURS DANS NOTRE CUISINE

Savons-nous que la réaction de Maillard a lieu tous les jours dans notre cuisine, de notre grille-pain jusqu'au four où grille le rôti (Figure 25) ? Cette réaction, découverte par le chimiste français Louis-Camille Maillard (Figure 26) au début du xx<sup>e</sup> siècle, existe en effet dans presque toutes les préparations culinaires, en particulier dans les viandes cuites, car la chaleur du four ou de la plaque électrique accélère les transformations ; c'est ainsi que notre steak passe de « saignant » à « bien cuit » en quelques minutes !

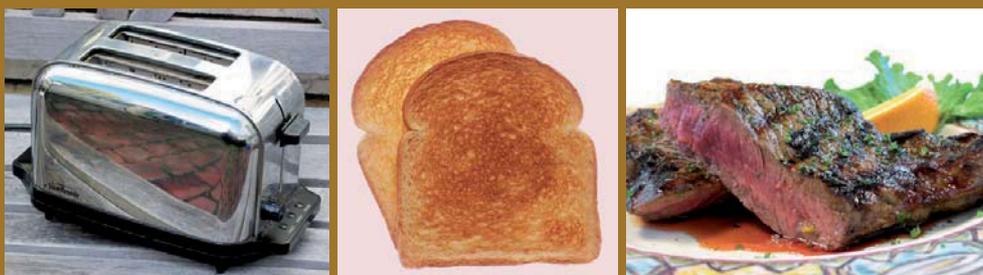


Figure 25

*Pain grillé ou viande qui passe de saignante à cuite : la réaction de Maillard est partout.*



Figure 26

Louis-Camille Maillard (1878 – 1936), découvreur de la « réaction de Maillard » dans nos préparations culinaires.

Cette réaction fait intervenir une succession de transformations chimiques au cours desquelles réagissent des acides aminés avec des sucres (Figure 27). La compréhension de ce processus, puis sa maîtrise, ont conduit à une véritable révolution dans l'industrie agroalimentaire. Elle a permis l'accès à des progrès considérables en matière de contrôle de la conservation des produits, de leur goût et de leur aspect.

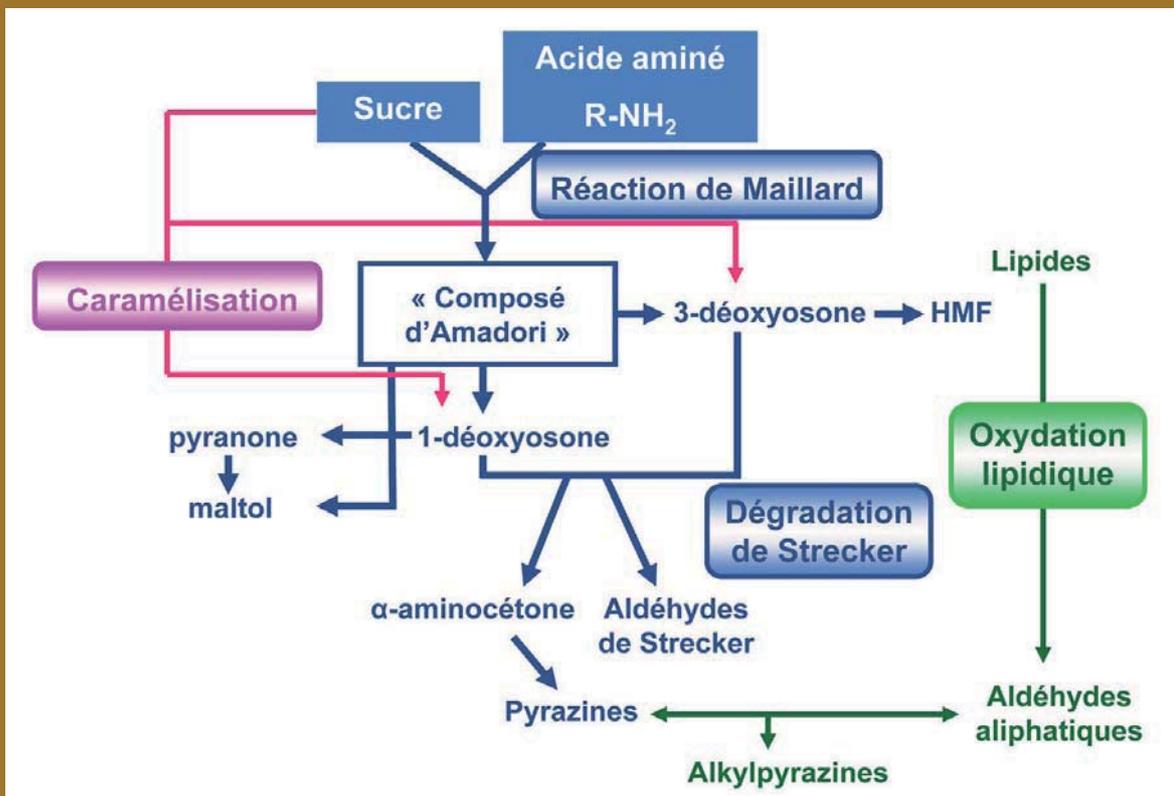


Figure 27

De nombreuses réactions peuvent avoir lieu lors de la cuisson des aliments : réaction de Maillard, caramélisation, oxydation lipidique... (Projet ANR RéactIAI, coordination Catherine Bonazzi.)

La chimie analytique permet d'identifier les différentes étapes de la réaction de Maillard. Il est en effet possible de suivre, au cours du processus de cuisson, l'évolution d'un certain nombre de molécules y compris celles qui se dégagent dans l'atmosphère en équilibre avec le produit. On peut également identifier la présence de molécules néoformées. En choisissant une ou des molécules « marqueur », on peut suivre l'évolution de la cuisson, et notamment identifier les molécules qui sont générées tout au long du processus (Figure 28). On constate que la manière dont on conduit la transformation influe considérablement sur les concentrations des molécules. Il est ainsi possible de jouer sur différents paramètres de cuisson pour agir sur la fabrication des molécules et donc sur les aliments. Prenons le paramètre température, et plaçons-nous à 170 °C dans le four. Les analyses de la quantité de molécules produites au cours de la cuisson (aire des pics) montrent qu'elles ne sont pas toutes générées avec la même vitesse de réaction (Figure 29).

Intéressons-nous à la molécule de HMF (ou 5-hydroxyméthyl-2-furfural, un dérivé de la déshydratation des sucres). En suivant la quantité présente de cette molécule en fonction de la température, on se rend compte qu'à 200 °C, on en produit sept fois plus qu'à 170 °C et 70 fois plus qu'à 140 °C (Figure 30). On réalise que la température de cuisson influe fortement sur les réactions mises en jeu et sur

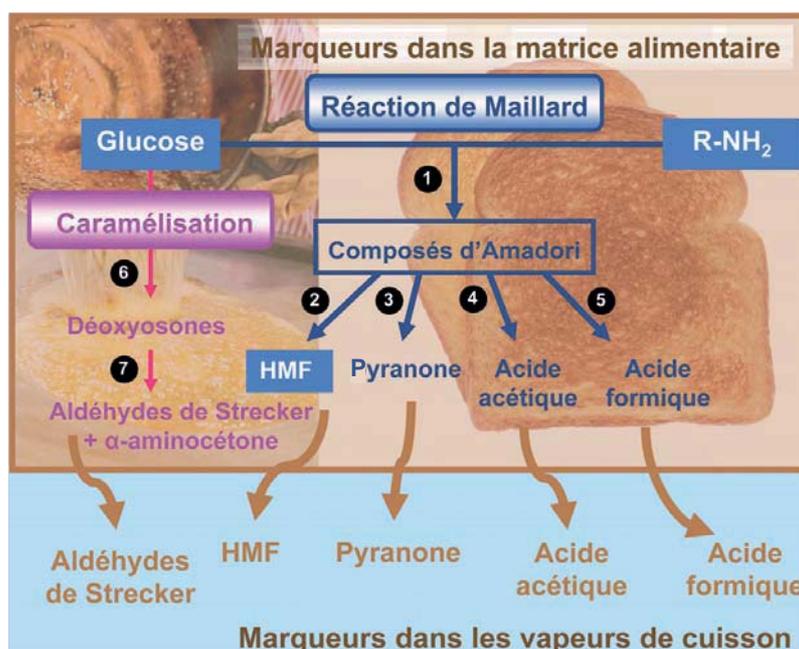
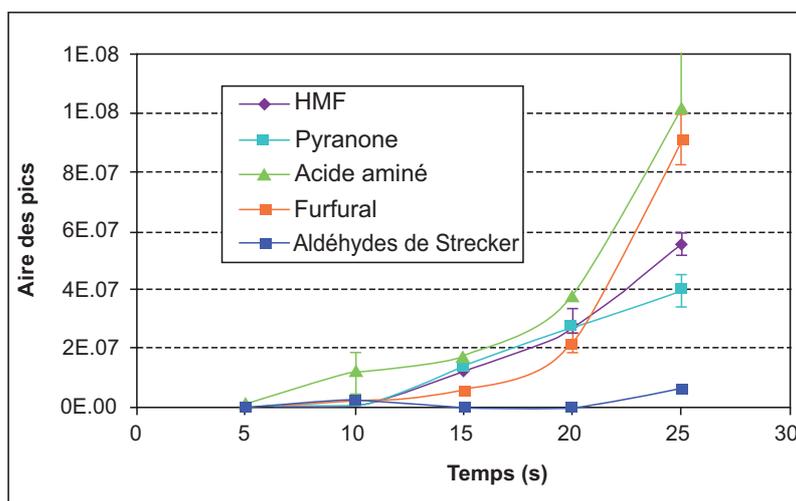


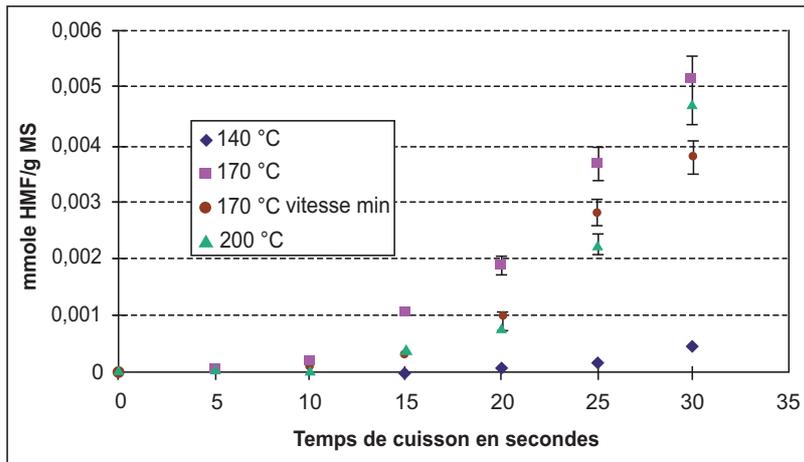
Figure 28

Au cours de la cuisson, la réaction de Maillard (ou celle de la caramélisation) peut être suivie en analysant les molécules qui s'échappent dans l'atmosphère. (Projet ANR RéactIAI, coordination Catherine Bonazzi).

Figure 29

Suivi de l'évolution des marqueurs des réactions se produisant au cours de la cuisson d'un biscuit cérééalier à 170 °C. (Projet ANR RéactIAI, coordination Catherine Bonazzi).





**Figure 30**

Plus la température du four est élevée, plus on observe la production de HMF, ce qui montre que l'augmentation de température favorise la réaction de Maillard.

chips, les biscottes. Sa découverte a eu un retentissement négatif considérable à la fin du siècle dernier sur l'industrie agroalimentaire, alors même qu'elle est produite couramment lorsque nous préparons nos repas, car elle se forme spontanément lors de la cuisson de nombreux aliments. L'émotion a gagné le grand public, notamment en Allemagne, et les pouvoirs publics ont engagé des recherches sérieuses sur la toxicité de ce composé néoformé lors des cuissons, ce qui a finalement conduit les industriels allemands, et l'on peut s'en réjouir, à baisser de 20 °C la température maximale des fritures.

Enfin, la matrice alimentaire, c'est-à-dire l'environnement chimique et physique des différents composants dans l'aliment, a également une influence sur la manière dont les réactions telles que la réaction de Maillard se produisent, de même que sur la manière dont les molécules sont transportées au sein de l'aliment. Cela influe notamment sur la perception sensorielle (le *Chapitre de P. Etiévant* explique notam-

ment l'influence de la matrice alimentaire sur la saveur perçue). Aujourd'hui, beaucoup de procédés visent à modifier les compositions des aliments en diminuant par exemple la concentration en sucre ou en matière grasse (produits « allégés »), dans le but d'améliorer les caractéristiques nutritionnelles, tout en conservant les propriétés sensorielles (des exemples sont décrits dans le *Chapitre de M. Desprairies*). On peut donc à la fois, par la composition, configurer la perception sensorielle, et, par la modification de la formulation et du procédé, améliorer les propriétés nutritionnelles.

Pour que l'industrie agroalimentaire soit en mesure de contrôler la qualité de la production des aliments, que ce soit en termes de qualité nutritionnelle, sanitaire, ou de perception sensorielle (qui va attirer le consommateur), elle doit comprendre et maîtriser les nombreux paramètres qui influent sur les différentes étapes de transformation : composition chimique, propriétés physiques, etc. En témoigne l'exemple de la réaction de Maillard qui a lieu couramment lors d'une simple cuisson, et qui est à elle seule très complexe à contrôler.

C'est seulement par la compréhension de tous ces mécanismes que l'on pourra véritablement être acteur de la construction du produit final.

### 6.5. La modélisation, outil indispensable d'aide à la décision et à l'évaluation des risques

Pour réaliser cette évolution vers l'ingénierie des aliments

et le diagnostic de sécurité alimentaire, il faut mettre au point des outils d'aide à la décision.

Mais n'oublions pas qu'une autre question clé est la conservation et la nécessité de contrôler et de maîtriser la migration des molécules de l'emballage vers l'aliment : la complexité des compositions, le nombre de molécules impliquées nécessitent dans ce cas aussi des outils d'aide à la décision pour les ingénieurs.

La modélisation moléculaire est l'outil adapté pour étudier la composition chimique, la prédiction des « coefficients d'activité », de diffusion, de partage : par exemple, on peut, à l'échelle atomique, estimer avec fiabilité des coefficients de partage au sein d'un polymère en contact avec un aliment. La comparaison entre les données prédites par le calcul et celles obtenues à partir des données expérimentales est satisfaisante. Le logiciel SAFE FOOD PACKAGING PORTAL<sup>5</sup> est un outil d'ingénierie et de diagnostic pour les utilisateurs, qui permet de faire ces calculs complexes et de simuler des situations nouvelles d'aide à la décision, à l'ingénierie des matériaux, à l'étude de risque à l'exposition.

Le calcul de l'exposition des consommateurs au styrène de pots de yaourt pour 5330 conditions domestiques différentes est un exemple de ce type de modélisation. Les résultats ont été comparés à

5. <http://h29.univ-reims.fr>, licencié par l'INRA.

ceux obtenus à partir de tests sur des rats, des chiens, à des études de carcénogenèse sur des souris et des rats, sur les conséquences sur la reproduction de trois générations de rats etc. Pour estimer le taux d'exposition des consommateurs en France, on a pris en compte l'effet des pratiques de stockage, la durée de conservation etc. De plus, les calculs de probabilité prennent en compte les incertitudes de composition, les températures de stockage... On peut conclure que l'exposition au styrène dépend non seulement de l'importance de la consommation, mais, pour une consommation moyenne, de la durée et des conditions du stockage.

Le programme EXPORISK connecte des bases de données diverses (de différents pays) et des modèles de simulation pour calculer la concentration ingérée à partir de divers aliments. Chaque produit emballé est défini à partir de ses paramètres de composition et de physico-chimie en prenant en compte le matériau d'emballage et la composition de l'aliment concerné.

Il existe plus de 40 applications pour faire le lien entre les propriétés chimiques et la migration, et estimer les risques d'exposition des produits alimentaires.

Mais n'oublions pas qu'à la fin de la chaîne alimentaire, le consommateur est aussi un acteur très important et difficile à « modéliser » lorsqu'il stocke, réchauffe et consomme l'aliment...

## **De l'image de la chimie au développement de la chimie dans l'agroalimentaire**

Au-delà des informations apportées lors de ce débat, il y a lieu de se rappeler de l'objectif premier de cet ouvrage : permettre à nos concitoyens d'accepter la chimie en la faisant mieux connaître, et de voir comment le thème « chimie et agroalimentaire » y contribue.

Une distinction doit d'emblée être faite : la « chimie d'observation » ne peut être contestée, mais la « chimie d'intervention » peut l'être et l'est dans une large partie du public. Dans le sujet qui nous intéresse ici, la chimie-science d'observation a fait des progrès considérables au cours des dernières décennies. Il s'agit des progrès rappelés plus haut, de l'analyse chimique – détection de traces et ultratracés, séparation de mélanges complexes ; ces progrès ont permis ceux de la chimie du vivant qui ouvre la voie (encore longue) vers la compréhension du métabolisme. On ne peut, avec du recul, qu'être frappé d'étonnement devant l'incroyable complexité du vivant et l'extrême sophistication des mécanismes qui régulent son fonctionnement, et admirer le degré de compréhension auquel les scientifiques sont déjà parvenus, en particulier par la chimie du vivant, même si bien évidemment il s'agit d'un domaine qui est toujours plus sollicité et toujours en évolution.

Le problème est celui de la « chimie d'intervention », les défis posés à l'agriculture pour qu'elle puisse répondre à la demande mondiale n'auraient pas été relevés sans l'appel aux intrants chimiques (pesticides et herbicides). Le proche avenir, soumis aux nouveaux défis de préservation de l'environnement appelle le développement d'intrants plus spécifiques

ainsi qu'une plus grande économie dans leur gestion. Les progrès de la « chimie d'observation » ouvrent des perspectives positives à la réalisation de ces objectifs. La « chimie d'intervention » se retrouve dans la fabrication des aliments par les fameux additifs (voir plus haut). Le chapitre sur la physico-chimie de la texturation des aliments (*Chapitre de M. Desprairies*) montre le progrès que la science du dernier quart de siècle a fait faire à la compréhension de ces propriétés. La subtilité des effets (émulsifiants, gélifiants, épaississants) qu'on peut obtenir par la diversité des additifs employés (la plupart d'origine naturelle) peut être adaptée à une large palette de demandes. Rien n'annonce le reflux de l'utilisation de ces additifs, bien au contraire. Il en est de même des additifs d'arôme, de goût (*Chapitre de P. Etiévant*), d'aspect ou de conservation ; les progrès de la « chimie d'observation » seront sans nul doute mis à profit pour l'invention de nouveaux additifs pour ces propriétés, à l'instar de ce qui a été illustré pour les colorants (*Chapitre de S. Guyot*).

On a vu la force des contraintes qui pèsent sur l'industrie agroalimentaire en termes de sécurité des produits offerts au consommateur. On a compris également les contraintes du marché (poussé par la concurrence et par les actionnaires), qui conduisent au constant renouvellement de ces produits et à une démarche de séduction-fidélisation du consommateur.

Mais ce qui reste permanent dans la chaîne agroalimentaire, il faut le répéter, c'est l'impératif catégorique du respect absolu de la non-toxicité des produits finaux. La maîtrise de la toxicité est devenue si importante qu'elle a pris les dimensions d'un nouveau domaine scientifique – qui reste encore largement à développer. Naguère élaboration systématique de fiches d'essais codifiés sur animaux de

laboratoire, fiches qui ne prévoyaient que des situations types, peu nombreuses et diversement représentatives de l'exposition au danger, la toxicologie dispose maintenant des acquis et des promesses de la chimie du vivant, dans ses composantes « chimie d'observation » et « chimie d'intervention ». Un champ quasi infini s'ouvre alors aux études : toxicité de milliers de molécules, prises seules ou en « cocktails », appréciation de l'effet de la biodisponibilité des molécules, des doses absorbées alors que les réactions des individus sont largement spécifiques et ne peuvent être toujours généralisées. S'il y a une conclusion unique à mettre en avant de ces réflexions, c'est que non seulement il faut se féliciter qu'il y ait de la chimie dans l'agro-alimentaire, mais encore que le développement des recherches en chimie du vivant ressort comme une ardente obligation. Les scientifiques, bien évidemment seront prêts pour ces évolutions mais l'industrie l'est aussi, comme le montre l'initiative « *Corporate responsibility in the food industry* » présentée lors des conférences de la profession, par exemple les conférences Anuga (en particulier lors de la réunion de Cologne 2009).

#### **Bibliographie**

[1] *La chimie et la santé*, au service de l'homme. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2009.