Olympiades Nationales de la Chimie - 2002

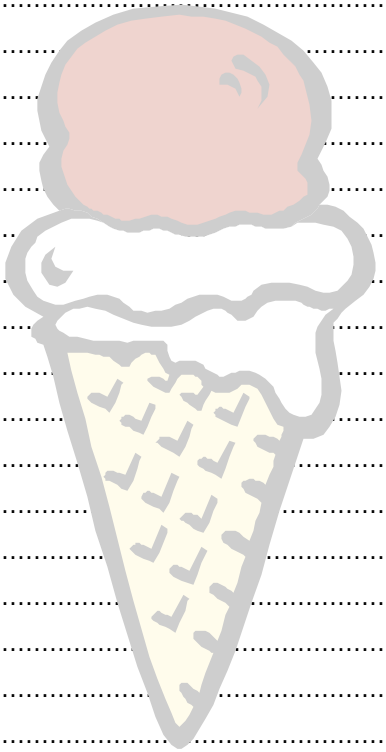
Conférence de Sophie Bourriot

Les additifs alimentaires

Que contient une crème glacée à la vanille ?

Sommaire

I- Introduction 2
II- Qu'est ce qu'une crème glacée industrielle ? 2
2-1 Crème glacée 2
2-2 Définitions physico-chimiques 3
2-2-1 Une mousse 3
2-2-2 Une émulsion 3
III- Les additifs alimentaires 4
3-1 Les émulsifiants 4
3-1-1 Structure 4
3-1-2 Obtention 5
3-1-3 Fonctionnalité 5
3-2 Les texturants 6
3-2-1 Généralités 6
3-2-2 Structure 6
3-2-3 Obtention 7
3-2-4 Fonctionnalité 7
3-3 Les arômes 7
3-3-1 Structure chimique 7
3-3-2 Procédé d'obtention de la vanilline 8
3-3-3 Fonctionnalité 8
3-4 Les colorants 8
3-4-1 Structure 8
3-4-2 La couleur 8
3-4-3 Fonctionnalité 9
IV- Conclusion 9



Les additifs alimentaires

Que contient une crème glacée à la vanille ?

Transparent 1 : titre

I- Introduction

L'objet de cet exposé est de vous présenter les additifs alimentaires présents dans de nombreux produits alimentaires industriels. Il s'agit des numéros E… qui se trouvent sur les emballages des produits et qui font donc partie de la composition des aliments que nous consommons.

Pour rapprocher cet exposé de la vie quotidienne, nous avons choisi l'exemple d'une crème glacée industrielle et plus précisément, celui d'une crème glacée à la vanille.

Nous définirons tout d'abord ce qu'est une crème glacée et ce qu'elle contient et nous nous attacherons ensuite plus précisément aux différents additifs alimentaires qui entrent dans sa composition.

Transparent 2 : plan

II- Qu'est ce qu'une crème glacée industrielle ?

2-1 Crème glacée

Une crème glacée est un produit alimentaire obtenu par la congélation d'un mélange pasteurisé de lait, de crème et de sucre parfumé dans des conditions définies, à l'aide de fruits, de jus de fruits ou d'un arôme autorisé.

La composition d'une crème glacée à la vanille que l'on peut lire sur certains emballages est la suivante :

- Lait écrémé
- Crème fraîche
- Sucres
- Arôme vanille
- Emulsifiant (mono et di-glycérides E 471)
- Stabilisants (caroube E 410, carraghénanes E 407)
- Colorants (curcumine E 100, extrait de rocou E 160)

Transparent 3 : composition d'une crème glacée

La différence entre une crème glacée maison et une industrielle est que cette dernière contient environ 50 % d'air et 50 % d'une préparation à base de lait, matière grasse, sucre. Une crème glacée industrielle ne contient pas d'œuf.

Parmi les ingrédients entrant dans la composition d'une crème glacée, nous pouvons différencier d'une part les ingrédients qui sont « traditionnellement » présents tels que le lait, la crème, le sucre et, d'autre part, les additifs alimentaires tels que les émulsifiants, les stabilisants ou les arômes et colorants.

Un additif est une substance ajoutée en petites quantités à une denrée alimentaire dans un but technologique précis : certains garantissent la qualité hygiénique et la valeur nutritionnelle de la denrée alimentaire, d'autres améliorent le goût, la texture et l'aspect des aliments.

2-2 Définitions physico-chimiques

2-2-1 Une mousse

Une crème glacée contient 50 % d'air, il s'agit donc d'une mousse.

Les mousses sont des systèmes dispersés contenant deux phases. Une phase continue liquide entoure une phase dispersée de bulles de gaz.

C'est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, et formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Transparent 4 : schéma d'une mousse

L'interface gaz liquide devient très importante lors de la formation d'une mousse, elle peut atteindre 1 m^2 par mL. Il faut apporter de l'énergie mécanique pour créer cette surface, c'est ce que l'on fait lorsqu'on bat des blancs d'œufs pour faire des blancs en neige. Pour éviter la déstabilisation de la mousse, il faut ajouter un troisième composant, un agent de surface, empêchant le liquide de s'écouler vers le bas (c'est le drainage) et d'assécher la mousse, ce qui conduit à l'éclatement des bulles d'air. On appelle ce troisième composé un émulsifiant.

Transparent 5 : déstabilisation d'une mousse

2-2-2 Une émulsion

Une crème glacée contient également des matières grasses, apportées par la crème, dispersées au sein de la phase aqueuse. Il s'agit donc également d'une émulsion.

Une émulsion est un système hétérogène constitué par la dispersion de fins globules d'un liquide dans un autre liquide formant une phase continue.

C'est une suspension d'un élément dans une phase dans laquelle il n'est pas miscible. Il s'agit le plus souvent de deux milieux liquides, des gouttelettes de l'un étant dispersées dans l'autre phase. Pour réaliser une émulsion stable, il faut constituer un mélange ternaire : le milieu de base, l'élément non miscible et un troisième composant qui permet de maintenir en suspension des particules initialement non miscibles. Il s'agit également d'un émulsifiant.

Transparent 6 : une émulsion

Une émulsion est déstabilisée si les gouttelettes remontent vers le haut, en raison de la différence de densité, c'est le crémage; il peut aussi s'agir d'une coalescence, c'est-à-dire une fusion des gouttelettes. Une émulsion est complètement déstabilisée lorsque les deux phases non miscibles sont continues.

Une crème glacée est donc une mousse (50 % d'air) dont la phase continue est elle même une émulsion puisqu'elle contient de la matière grasse non miscible à la phase aqueuse. L'ensemble est congelé conduisant à la formation de cristaux de glace : il s'agit également d'une dispersion de particules solides (système de plusieurs phases dont l'une est continue et dont une autre au moins est finement répartie).

En résumé (cf.Transparent 7) :

1 Phase aqueuse continue : lait écrémé, sucre, stabilisants, colorants

2 Phase grasse dispersée : globules gras de la crème, arômes, colorants

3 Phase gazeuse dispersée : air (50 %)

4 Phase solide dispersée : cristaux de glace

Quelles sont les propriétés recherchées dans une crème glacée industrielle ?

Transparent 8

1 La possibilité d'incorporer beaucoup d'air. C'est ce qu'on appelle le foisonnement. Une crème glacée pèse en moyenne 500 g pour un volume d'un litre. La quantité d'air incorporé lors de la fabrication s'appelle le taux de foisonnement (TF).

TF est le rapport du (Volume Final – Volume initial) / Volume initial. Il est d'environ 100 % dans le cas des crèmes glacées industrielles.

Un taux de foisonnement élevé a bien sur un avantage économique mais il confère surtout au produit fini une texture très onctueuse lorsque la glace fond en bouche.

2 Une deuxième propriété est d'obtenir une crème glacée qui reste stable sur la table pendant un temps minimum (environ 30 min) : la glace ne doit pas fondre trop vite, la mousse ainsi que l'émulsion doivent rester stables (pas de drainage, ni de coalescence).

3 Les cristaux de glace qui se forment lors de la congélation de la glace ne doivent pas avoir une taille trop importante, sinon, en bouche, la texture n'est pas agréable. Ils doivent être petits pour pouvoir fondre rapidement et apporter une texture douce et fondante et ne pas donner l'impression que l'on a des grains dans la bouche. De plus, il est nécessaire de maîtriser leur croissance lors du stockage de la glace.

4 Une crème glacée doit pouvoir être découpée en tranche ou préparée en boules aisément. La texture ne doit donc pas être trop rigide, même lorsque le produit sort du congélateur.

5 Un des derniers critères, mais pas le moins important, est que la glace doit être bonne au goût et appétissante.

Nous avons donc vu qu'une mousse et qu'une émulsion sont par définition des systèmes instables. Une crème glacée réalisée à partir de lait, de crème et de sucre ne pourrait pas répondre à ces différents critères de qualité, à la fois sur le plan technologique, organoleptique et visuel.

C'est pour cette raison que certains additifs, spécialement choisis pour ce type de produit, sont utilisés dans les crèmes glacées industrielles à de faibles doses.

C'est ce que nous allons maintenant détailler en nous attachant, pour chaque famille d'additifs, à leur structure, leur mode d'obtention et leur rôle dans les crèmes glacées.

III- Les additifs alimentaires

3-1 Les émulsifiants

3-1-1 Structure

Les émulsifiants alimentaires sont presque uniquement des esters d'acides gras (acides carboxyliques à chaîne carbonée longue : nombre de carbone supérieur ou égal à 4).

Ce sont des composés amphiphiles : ils ont une structure qui comporte à la fois des fonctions hydrophiles, c'est-à-dire qui ont une affinité pour la phase aqueuse et des fonctions hydrophobes, qui ne sont pas solubles dans l'eau et qui ont une affinité pour la phase lipidique (on parle aussi de fonction lipophile).

Transparent 9 : Emulsifiant

La liaison O-H est très polaire en raison de la forte différence d'électronégativité entre O et H, la liaison O-H interagit fortement avec les espèces ioniques (H s'oriente vers les anions et O vers les cations). D'autre part, une molécule présentant une liaison O-H peut former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. En revanche, dans la partie hydrocarbonée de la molécule, les liaisons sont très peu polaires, cette partie de l'émulsifiant est très hydrophobe.

Transparent 10 : liaison hydrogène

Les émulsifiants se localisent ainsi à l'interface, une partie dans l'huile l'autre dans l'eau.

Transparent 11 : Positionnement émulsion huile dans eau

3-1-2 Obtention

Les mono glycérides sont obtenus par glycérolyse (c'est une transestérification) des triglycérides et du glycérol. Selon les conditions de la réaction, on obtient un mélange en proportions variables de mono, di et tri esters. Seuls les mono et di-esters ont les propriétés recherchées, on les purifie par une distillation sous pression réduite.

Transparent 12 : Obtention de mono / diglycérides - Transestérification

3-1-3 Fonctionnalité

En fonction du nombre de groupements hydrophiles et lipophiles présents, on détermine des émulsifiants qui ont une plus grande affinité pour l'eau ou pour l'huile. Pour réaliser une émulsion huile dans eau, on a besoin d'émulsifiants ayant une forte solubilité dans l'eau et inversement. Le choix de l'émulsifiant est fonction de l'effet recherché et pour aider à faire ce choix, il a été défini une échelle conventionnelle, appelée valeur HLB (Hydrophilic Lypophilic Balance) qui indique le rapport des affinités envers l'eau et la graisse. Plus la valeur HLB est faible et plus l'affinité de l'émulsifiant pour la matière grasse est grande.

Transparent 13

Ainsi pour une valeur HLB de :

1 à 4 :	Dispersants de la matière grasse
3 à 6 :	Formateurs d'émulsions eau dans huile
7 à 9 :	Mouillants rapides
8 à 18 :	Formateurs d'émulsions huile dans eau

Le rôle des émulsifiants dans une crème glacée est de :

<u>Pour l'émulsion :</u>

- ?? réaliser une dispersion fine entre deux phases non miscibles : une phase dispersante aqueuse lactée sucrée et une phase dispersée lipidique ;
- ?? stabiliser cette émulsion de manière continue et stable (limiter la coalescence).

<u>Pour la mousse :</u>

- ?? obtenir une mousse par incorporation d'air, améliorer le foisonnement ;
- ?? stabiliser ultérieurement la mousse (limiter le drainage).

<u>Dans les deux cas :</u>

?? les émulsifiants se concentrent à l'interface des liquides où ils forment des films inter faciaux, empêchant la coalescence des gouttelettes d'huile et l'éclatement des bulles d'air.

3-2 Les texturants

3-2-1 Généralités

Un texturant est une substance naturelle ou chimique qui permet ou facilite le maintien en équilibre de phases hétérogènes présentes dans une préparation alimentaire.

Les texturants utilisés dans l'industrie agroalimentaire sont le plus souvent ce que l'on appelle des agents de texture. Ce sont des polymères de masse molaire très élevée. Ils sont constitués d'enchaînements de sucres (glucose, mannose, galactose, …) portant souvent des substituants tels que des groupements carboxyles, acétyles, sulfates, ….

Les agents de texture sont des macromolécules hydrosolubles (d'où leur nom d'hydrocolloïdes) capables, à faible dose, de lier une quantité importante d'eau, en raison du grand nombre de liaisons hydrogène, présentes le long de la chaîne moléculaire. L'ajout d'hydrocolloïdes dans la phase aqueuse du produit alimentaire permet de modifier son comportement. Cette modification dépend, en plus de la dose utilisée, de la longueur des macromolécules mais aussi de leur rigidité et de leur possibilité d'association (interactions électrostatiques et ou liaisons covalentes).

Si les molécules peuvent se rapprocher et créer des zones de jonction entre elles par des interactions électrostatiques ou des liaisons covalentes, elles forment un réseau tridimensionnel figeant la phase aqueuse et peuvent conduire à un système gélifié.

S'il n'y a pas d'association forte entre les macromolécules, il y a seulement gêne à la mobilité des molécules, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité et on a alors un produit très épais. Ceci dépend de l'espace occupé par la macromolécule en mouvement.

Les hydrocolloïdes peuvent avoir des origines différentes :

?? Une origine microbienne, ce sont des hydrocolloïdes obtenus par fermentation, produits par des bactéries sélectionnées.

?? Une origine végétale, ce sont des hydrocolloïdes naturellement présents dans les végétaux. Ils peuvent être extraits par exemple de fruits ou de graines.

?? Une origine marine, ce sont des hydrocolloïdes naturellement présents dans les algues et que l'on obtient également par extraction.

Aujourd'hui, nous considérerons plus particulièrement l'exemple d'un extrait d'algues, les carraghénanes.

3-2-2 Structure

Les carraghénanes sont des hydrocolloïdes extraits d'algues rouges poussant le long des côtes du Chili et des Philippines.

Ces polymères ont une chaîne linéaire, constituée d'enchaînements d'unités Galactose et Anhydrogalactose, portant des groupements sulfate $O\text{-}SO_3^-$:

Transparent 14

3-2-3 Obtention

Les algues sont brassées dans une solution aqueuse à haute température, conduisant à une solubilisation de précurseurs, c'est-à-dire que les carraghénanes ne sont pas présents à ce moment du procédé d'obtention. On obtient des molécules, précurseurs des carraghénanes. Une réaction chimique est alors réalisée pour modifier les précurseurs en carraghénanes : c'est la réaction d'éthérification de Williamson. En milieu basique et à température élevée, il se forme un pont éther (-O-), l'oxygène chargé négativement (O^-) attaque le carbone pour enlever le groupe sulfate. Lors de cette réaction, la conformation de la chaise peut être inversée si le carbone porteur du groupe sulfate appartient au cycle.

Transparent 15

Les carraghénanes sont extraits par précipitation en milieu alcoolique, la poudre obtenue est alors séchée puis broyée et vendue sous cette forme.

3-2-4 Fonctionnalité

La crème glacée est une émulsion de matière grasse et une mousse réparties dans une phase aqueuse et stabilisées traditionnellement par la lécithine d'œuf. En l'absence d'œuf, la stabilité est assurée par l'ajout d'émulsifiants et d'agents de texture dans la phase aqueuse pour lier l'eau de la glace et limiter et retarder le drainage de la mousse lorsque la crème glacée se trouve sur une table, à température ambiante.

Les agents de texture permettent également de limiter la croissance des cristaux de glace lors de la congélation et leur évolution au cours de la vie du produit. Ceci se traduit par une crème glacée moins rigide, une plus grande facilité à former des boules par exemple ainsi que par une texture en bouche très onctueuse et très fondante.

3-3 Les arômes

Les arômes alimentaires sont l'ensemble des substances présentes dans un aliment permettant de créer des sensations olfactives, ce sont des agents d'aromatisation.

3-3-1 Structure chimique

Arôme naturel / artificiel

Un arôme naturel est une molécule qui existe dans la nature. Un arôme artificiel est un produit de synthèse. Les molécules peuvent être identiques entre un arôme naturel et artificiel et conduire aux même propriétés d'aromatisation. C'est le cas de l'arôme de vanille. L'appellation « vanille » est réservée au fruit vanillier, c'est-à-dire la gousse de vanille.

L'arôme de vanille est la vanilline. On peut retrouver la même molécule dans un arôme naturel et un arôme artificiel.

La vanilline est la molécule qui donne l'arôme de vanille dans les produits que nous consommons. Il peut s'agir de vanilline naturelle ou artificielle.

La vanilline naturelle est maintenant concurrencée par des produits de synthèse, la vanilline de synthèse, identique au naturel, le **3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde**. Un autre produit de synthèse est le **3-éthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde**, appelée l'éthylvanilline.

Transparent 16

3-3-2 Procédé d'obtention de la vanilline

La vanilline naturelle est présente à hauteur de 2 % dans les gousses de vanille, dont elle peut être extraite avec de l'eau, de l'alcool et d'autres solvants organiques. Il faut environ 50 kg de gousses de vanille pour produire de cette façon 1kg de vanilline naturelle. Elle peut également être obtenue par biotechnologie, c'est-à-dire par fermentation de composés naturels.

La vanilline artificielle est obtenue par réaction chimique, à partir du gaïacol (un dérivé phénolique) par condensation.

Egalement obtenue par une voie de synthèse très proche de celle utilisée pour la vanilline, l'éthylvanilline présente un pouvoir aromatique environ 3 à 4 fois supérieur - en utilisation - à celui de la vanilline, et un seuil de détection olfactive très bas. Tout comme la vanilline, l'éthylvanilline est soluble dans les solvants organiques et dans la plupart des essences aromatiques, et insoluble dans l'eau (mais de par sa puissance, les doses habituelles sont très faibles de 4 à 15 ppm).

3-3-3 Fonctionnalité

La vanilline utilisée dans les crèmes glacées permet d'apporter le goût attendu par le consommateur pour ce genre de produit. L'arôme est contenu dans la phase lipidique et est libéré lorsque la glace fond dans la bouche. L'arôme est d'autant mieux libéré que les cristaux de matières grasses fondent rapidement, cela implique donc qu'ils soient de petite taille, c'est-à-dire que l'émulsion doit être fine et maintenue fine (d'où le rôle des émulsifiants…).

3-4 Les colorants

3-4-1 Structure

Les colorants sont des substances qui rajoutent ou redonnent de la couleur à des denrées alimentaires.

Les colorants naturels sont des substances colorées qui sont présentes dans les produits comestibles et qui peuvent être obtenues par extraction, par exemple les caroténoïdes

Les colorants de synthèse sont obtenus par synthèse chimique, par exemple les caroténoïdes, identiques aux colorants naturels.

La plupart des colorants naturels sont encore utilisés aujourd'hui mais ils ont été largement supplantés par les colorants de synthèse, qui ont l'avantage non seulement d'être moins chers, d'avoir une couleur plus intense (donc on en utilise moins) mais également d'être plus stables que les colorants naturels à la lumière. En effet, ils s'oxydent plus difficilement.

Prenons l'exemple du ?-carotène.

Transparent 17 : formule

La présence d'un grand nombre de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire l'alternance une liaison double - une simple – une double … (liaisons conjuguées) conduit à une forte absorption dans une partie du spectre visible, et donc à la perception d'une couleur.

3-4-2 La couleur

Chaque corps, chaque objet, a la propriété de réfléchir certains rayons lumineux et d'en absorber d'autres. La couleur d'un corps correspond à la combinaison des radiations non absorbées. Ainsi, si un objet vous

semble d'une certaine couleur, c'est qu'il absorbe toutes les autres couleurs et qu'il ne réfléchit que cette couleur. Ainsi, une tomate apparaît rouge car elle absorbe toutes les autres couleurs et ne réfléchit que le rouge.

Prenons l'exemple d'un spectre des colorants du paprika.

Sur la première figure est représenté le spectre du mélange de tous les composants du paprika. Les deux autres figures correspondent aux spectres de la fraction jaune et de la fraction rouge du paprika. Ces fractions ont été obtenues par chromatographie sur colonne de silice, technique voisine de la chromatographie sur couche mince, mais qui permet la séparation quantitative des différents constituants du mélange.

On retrouve sur le spectre du brut (contenant tous les constituants), les maximums des spectres des composants pris individuellement : 460 nm pour le composant jaune et 480 nm pour le composant rouge.

La longueur d'onde d'absorption du rouge est 700 nm et celle du jaune à 580 nm. On observe donc que l'absorption des composants du paprika se fait pour les longueur d'ondes inférieures à 580 nm, c'est-à-dire que toutes couleurs comme le violet, le bleu, le vert, sont absorbées, seules les couleurs jaune et rouge sont réfléchies.

Transparent 18 avec les spectres du paprika

3-4-3 Fonctionnalité

La notion de couleur associée à tel ou tel aliments est profondément inscrite dans les comportements humains. La couleur est indispensable pour donner satisfaction aux consommateurs du point de vue de l'aspect du produit. Les consommateurs, que nous sommes tous, sont habitués à ce que certains produits soient d'une certaine couleur. Dans le cas de la glace à la vanille, les colorants permettent de donner une couleur jaune, imitant ainsi la couleur du jaune des œufs. En effet, pour chacun d'entre nous, une glace à la vanille blanche ne serait pas une bonne glace à la vanille.

Les colorants n'ont pas de rôle nutritif mais certains, comme le ?-carotène, se transforment en vitamine A dans l'organisme, la vitamine A intervenant dans les mécanismes de la vision.

IV- Conclusion

Pour conclure cet exposé, je souhaiterai reprendre le schéma d'une crème glacée que je vous ai présenté au début, repositionner chacun des additifs et préciser leur rôle.

1 les émulsifiants

On les retrouve à l'interface phase aqueuse / phase lipidique pour former et stabiliser l'émulsion.

On les retrouve à l'interface phase gazeuse / phase aqueuse pour former et stabiliser la mousse.

2 les agents de texture

Ils sont présents dans la phase aqueuse, en raison de leur caractère hydrophile très important. Ils permettent de lier une quantité importante d'eau et contribuent ainsi à stabiliser la mousse lorsque la glace se trouve à température ambiante sur notre table.

Ils contribuent également à limiter la croissance des cristaux de glace pendant la période de conservation de la crème glacée au congélateur.

3 les arômes

Les arômes sont essentiellement présents dans les globules de matières grasses et sont libérés lorsque la crème glacée fond dans la bouche. Les arômes sont utilisés pour donner à la crème glacée le goût attendu en fonction du parfum choisi.

4 les colorants

Les colorants peuvent être soit solubles dans l'eau, comme le colorant rouge extrait de la betterave (la bétanine), soit solubles dans la matière grasse comme le ?-carotène. Les colorants permettent de donner une couleur à un produit et plus précisément, la couleur attendue par le consommateur.

La prochaine fois que vous mangerez une glace, vous ne la regarderez pas tout à fait de la même façon ! !