

Encyclopédie: Question sur...

Pourquoi éviter le terme "hydrocolloïdes"

Fiche QUESTIONS SUR... n° 08.01.Q21

décembre 2022

Mots clés : polymère - colloïde - gel - émulsion - solution épaissie

Hydrocolloïde est un terme à éviter pour désigner des polymères structurants avec lesquels on produit des gels, des émulsions, des solutions épaissies et d'autres systèmes dispersés.

Les maîtres sauciers sont des artistes des sauces, ces systèmes physico-chimiques alimentaires dont la consistance est intermédiaire entre celle d'un jus et celle d'une purée. Et les meilleurs des pâtissiers, des traiteurs, des confituriers, des confiseurs, savent régler la consistance des gels : confitures, chauds-froids, bavarois... La consistance : grande question pour la production des aliments, en cuisine domestique, artisanale, tout comme dans l'industrie alimentaire.

Classiquement la cuisine occidentale – notamment française – utilisait à cette fin des protéines ou des composés variés d'origine végétale (des polysaccharides tels que les pectines), souvent conjointement. Et comme ces composés permettent de structurer des systèmes colloïdaux (gels, mousses, émulsions, etc.) qui sont composés de beaucoup d'eau (99 % dans une laitue), certains les ont nommés "hydrocolloïdes". Toutefois ce mot n'est ni officiel ni bien choisi, d'autant qu'il ne figure pas dans le *Gold Book* de l'*Union internationale de chimie* (IUPAC), ce qui a conduit à des définitions différentes selon les auteurs. Le meilleur consensus est de les définir ainsi : substances polymériques hydrophiles, ou substances très hydrosolubles qui forment des entités colloïdales fortement hydratées. Décodons :

- une substance est un objet matériel, souvent fait de très nombreuses molécules identiques ;
- un polymère est un composé pour lequel les molécules sont faites de nombreuses sous-unités enchaînées ;
- est hydrophile un composé qui se dissout facilement dans l'eau ;
- colloïdes : ce sont les mousses, émulsions, suspensions, gels, aérosols...

On voit ici pourquoi le terme hydrocolloïde est mal choisi : un composé, fût-il un long polymère tel que la cellulose ou l'amidon, est bien différent d'un système complet qui peut en contenir ; aussi a-t-on proposé, plutôt qu'hydrocolloïde, le terme de polymère structurant.

Table 1 : Classification des polymères structurants.	
Règne	Exemples
Végétal	Pectines (galacturonanes), inulines (fructanes), gomme arabique (arabinogalactane), gomme ghatti
	(glycano-glucuronomannoglycanes), gomme tragacanthe (glycano-rhamnogalacturonanes), gomme guar
	(galactomannanes), gomme caroube (galactomannanes), amidons (glucanes)
Animal	Chitines (polyglucosamines), chitosanes (polyglucosamines), gélatine (protéine), caséinates (protéine),
	protéines de petit lait, protéines de soja, protéines de blanc d'œuf
Algues	Agar-agar (galactanes), carraghénanes (galactanes), acide alginique (glucomannane), alginates
	(glucomannanes)
Microbien	Gomme xanthane, gomme gellane (gluconorhamnoglucane), gomme tara (galactomannanes)
Synthèse	Méthylcellulose (glucane), méthyléthylcellulose (glucane), carboxyméthylcellulose (glucane),
	hydroxyéthyl cellulose (glucane), hydroxypropylcellulose (glucane), hydroxypropylmethylcellulose
	(glucane), cellulose mirocristallline (glucane)

Ayant considéré les colloïdes dans la fiche 08.01.Q08, nous nous focalisons ici sur les composés qui permettent de les construire : épaississants, gélifiants, émulsifiants, stabilisants, substituts des matières grasses, agents clarifiants, agents floculants, agents foisonnants. En signalant que, pour les polymères structurants alimentaires, il suffit de très peu de ces produits : quelques parties par million pour les carraghénanes dans les produits laitiers, quelques pour cent pour les gommes d'acacia, l'amidon ou la

gélatine. Ces produits sont généralement considérés comme des additifs, même si leur usage est traditionnel et ancien.

Il existe diverses classifications de ces composés, selon leur origine ou selon leur composition, mais tous sont donc des polymères, dont les molécules sont des enchaînements de sous-unités :

- des résidus d'acides aminés pour les protéines ;
- des résidus de monosaccharides pour les polysaccharides ; le nom indiqué dans la *Table 1* donne les principaux monosaccharides présents, par exemple, pour les pectines qui sont dites galacturonanes les principaux résidus de la chaîne sont des résidus d'acide galacturonique, mais la structure est bien plus compliquée qu'une simple chaîne linéaire : tout d'abord, il y a des zones *lisses*, linéaires (avec principalement l'acide galacturonique, mais aussi d'autres monosaccharides) et des zones *hérissées*, avec, pour les ramifications, divers résidus de monosaccharides (arabinose, rhamnose, etc.).

Des agents gélifiants

Certains polymères structurants sont des gélifiants : ils contribuent à la formation de gels, systèmes composés d'un réseau solide continu où un liquide est retenu. Par exemple, si l'on dissout en chauffant quelques pour cent (en masse) de gélatine dans une solution aqueuse, on obtient, au refroidissement, un solide mou : un gel de gélatine. Il y a bien d'autres sortes de gels, mais tous ont en commun cette phase liquide prépondérante, et un réseau continu solide (*Figure 1*).

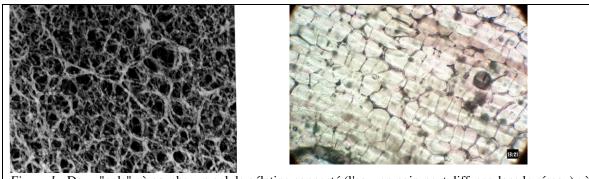


Figure 1 : Deux "gels" : à gauche, un gel de gélatine connecté (l'eau, en noir, peut diffuser dans le réseau) ; à droite, un gel non connecté (c'est un tissu d'échalote Allium cepa var. Aggregatum) (photos H. This)

Naguère les gélifiants culinaires les plus employés étaient les gélatines, les pectines, les protéines des œufs, des viandes ou des poissons. Mais sont devenus aujourd'hui courants les gels d'agar-agar, de gomme gellane, de carraghénanes, d'alginate et de dérivés de la cellulose. Comme la gélatine et les autres gélifiants, ils forment des gels, mais les doses nécessaires sont plus faibles (jusqu'à 0,2 % seulement).

<u>La gélatine</u> est obtenue par traitement en phase aqueuse de tissus animaux : peaux, tendons, viandes, etc. Les molécules sont de tailles variées, avec une masse molaire d'environ 285 000, qui varie avec l'origine des gélatines et, aussi, avec le type de procédé d'extraction. Elles sont toutes des polymères linéaires de résidus d'acides aminés : les principaux résidus d'acides aminés présents sont la glycine, la proline, l'hydroxyproline. Et, si les molécules de gélatine sont en solution dans l'eau, quand la température est supérieure à environ 35 °C, elles s'associent en segments de triples hélices par leurs extrémités lorsque la température diminue. Cette association engendre un réseau tridimensionnel où la solution aqueuse est piégée : un gel. Les gélifiants extraits de végétaux ou d'algues ne sont pas de la gélatine, qui est strictement d'origine animale.

<u>Pour des protéines</u>, telles celles de l'œuf ou des tissus musculaires animaux (terrestres, aquatiques), des associations d'un genre analogue peuvent se faire quand ces protéines contiennent plus de deux résidus d'acides aminés susceptibles de former des ponts disulfures (entre deux atomes de soufre).

<u>L'agar-agar</u> est dérivé d'algues rouges, ou Rhodophyceae. Son utilisation en additif alimentaire est autorisée en Europe (numéro E406). C'est un mélange de divers polymères linéaires, principalement composé d'unités répétitives de D-galactose et de 3,6-anhydro-L-galactose. Hydratées dans l'eau bouillante, les molécules d'agar-agar prennent la forme de pelotes, dispersées dans la solution ; quand cette dernière refroidit, les pelotes s'apparient en hélices, puis les hélices s'assemblent en un réseau tridimensionnel qui piège le liquide.

Les carraghénanes sont également obtenus à partir d'algues rouges, ou Rhodophycées. Leur utilisation en additif alimentaire est autorisée en Europe (numéro E407). Les différentes espèces d'algues marines contiennent différents types de carraghénanes; chaque carraghénane possède un squelette formé par l'enchaînement de résidus de D-galactose et de 3,6-anhydrogalactose, mais divers carraghénanes diffèrent par la proportion et l'emplacement de groupes sulfate et la proportion de 3,6-anhydrogalactose dans le squelette. Il en existe trois types principaux, dont deux sont capables de former des gels. Les carraghénanes kappa forment des gels fermes et cassants, tandis que les carraghénanes iota forment des gels mous et élastiques; les deux peuvent être mélangés pour former des textures intermédiaires. Le troisième type est le carraghénane lambda, qui n'est pas un agent gélifiant, mais plutôt un épaississant, notamment pour des boissons instantanées et des desserts lactés.

<u>L'alginate de sodium et les alginates</u> sont isolés des parois cellulaires de diverses espèces d'algues brunes (genre Laminaria) au large des côtes de l'Atlantique nord, de l'Amérique du Sud et de l'Asie. L'alginate de sodium a le numéro E401 dans la liste des additifs autorisés en Europe. Les alginates sont des polymères linéaires constitués de deux blocs de construction différents : des résidus de l'acide β-D-mannuronique et des résidus l'acide α-L-guluronique. L'acide alginique lui-même est insoluble, mais les sels de métal alcalin de l'acide alginique, tel l'alginate de sodium, sont très solubles dans l'eau. Lorsqu'il est ajouté à l'eau, et en l'absence d'ions divalents tels qu'ions calcium Ca²⁺ ou magnésium Mg²⁺, l'alginate de sodium épaissit le liquide en raison de sa masse molaire élevée (10 000 à 600 000); la viscosité d'une solution d'alginate particulière dépend de la longueur de la chaîne des molécules d'alginate qu'elle contient, les masses molaires supérieures augmentant sa capacité d'épaississement. En présence d'ions calcium Ca²⁺ ou de certains autres ions divalents, les molécules d'alginate de sodium forment un gel résistant. Les interactions entre les brins d'alginate de sodium et les ions calcium sont généralement représentées comme un arrangement de type "boîte à œufs", où les ions calcium s'insèrent entre les brins d'alginate comme des œufs dans leur boîte. Contrairement aux autres gélifiants abordés dans cette fiche, la gélification peut se produire à température ambiante, sans qu'il soit nécessaire de chauffer ; c'est ainsi, notamment, que l'on produit des systèmes analogues aux œufs du caviar : des perles avec un cœur liquide, nommés des degennes.

La gomme gellane est un polysaccharide produit par la bactérie *Sphingomonas elodea*. Elle est fabriquée dans des fermenteurs où l'on organise la transformation de sucres simples et d'autres nutriments en polysaccharides. Son utilisation en tant qu'additif alimentaire est autorisée en Europe (numéro E418). La molécule essentielle de cette gomme est un polymère linéaire, constitué par la répétition de quatre résidus de monosaccharides : glucose – acide glucuronique – glucose – rhamnose ; la longueur totale de la chaîne est d'environ un demi-million de résidus. La gomme gellane s'hydrate dans l'eau chaude ; ajoutées à des liquides et portée à ébullition, ses solutions gélifient au refroidissement à de faibles concentrations.

Les émulsifiants

Dans les émulsions, un liquide L_1 est dispersé dans un autre liquide L_2 sous la forme de gouttelettes (par exemple, de l'huile dispersée dans une solution aqueuse). Les émulsions culinaires peuvent notamment prendre deux formes différentes : avec la matière grasse liquide dispersée dans une solution aqueuse (émulsion huile dans eau, O/W) ou avec la solution aqueuse dispersée dans la matière grasse liquide (eau dans huile, W/O). Les émulsions les plus courantes, en cuisine, sont la mayonnaise, l'aïoli, certaines sauces montées au beurre ou encore la vinaigrette.

Les émulsifiants choisis, dans les cuisines domestiques ou de restaurants, diffèrent de ceux qui sont utilisés dans l'industrie alimentaire. En cuisine, la préservation des propriétés organoleptiques de l'aliment est le critère le plus important, et la fonctionnalité technique (en particulier la stabilité à long terme) est une considération secondaire : les cuisiniers préfèrent des émulsions instables avec beaucoup de goût, plutôt que des émulsions stables avec un goût modifié.

Que ce soit dans des applications industrielles ou à des fins culinaires, la consistance d'une émulsion dépend du type d'émulsifiant utilisé et, surtout, des concentrations respectives en phase dispersée et en phase dispersante.

Si les protéines sont des émulsifiants essentiels en cuisine (dans les mayonnaises, par exemple), les gommes, qui sont des exsudats végétaux, sont des émulsifiants abondants, durables, biodégradables. Initialement on ne nommait gomme que des exsudats naturels suintant des arbres et des arbustes, mais page 3 Fiche consultable sur le site internet www.academie-agriculture.fr onglet "Publications" puis "Table des matières" des documents de l'Encyclopédie".

l'industrie alimentaire s'accorde pour considérer comme gomme tout polymère qui peut être dissous ou dispersé dans l'eau pour donner une solution ou une dispersion visqueuse.

Les gommes exsudées sont des polysaccharides produits par les plantes à la suite d'un stress, notamment une blessure physique ou une attaque fongique. La gomme arabique, la gomme adragante, la gomme karaya et la gomme ghatti sont utilisées par les humains depuis plusieurs milliers d'années dans diverses applications alimentaires et pharmaceutiques. En général, ces gommes sont moléculairement apparentées aux arabinogalactanes, aux galacturonanes ou aux glucuronomannanes.

De nombreux exsudats végétaux sont connus dans le monde entier ; néanmoins seules sont utilisées dans l'industrie alimentaire (et validées par la *Food and Drug Administration* américaine) la gomme arabique, la gomme ghatti, la gomme karaya et la gomme adragante.

L'utilisation de gommes permet de donner de l'onctuosité à des glaces, mais certaines gommes sont également émulsifiantes. C'est le cas de la gomme d'acacia, un exsudat obtenu à partir du tronc et des branches de certains arbres du groupe des acacias ; deux espèces, A. senegal et A. seyal, sont autorisées par la FAO (1999) et couramment utilisées (gommes arabiques, E414) pour stabiliser les émulsions de type huile dans eau, en particulier les composés odorants dans les boissons. La gomme arabique est un polysaccharide dont le squelette est composé de résidus de galactose, avec des chaînes latérales courtes, également faites de résidus de galactose, mais avec aussi quelques résidus de rhamnose, d'arabinose, d'acide glucuronique.

La gomme ghatti est un exsudat des arbres $Anogeissus\ latifolia$, présents en Inde et au Sri Lanka; les molécules de ses composés sont un squelette formé de résidus de β -galactose, avec des branches qui contiennent des résidus de glucose, de rhamnose et d'arabinose ou de galactose.

L'amidon, la cellulose et la pectine sont bien connus pour leurs propriétés rhéologiques leur permettant de fonctionner comme agents épaississants et gélifiants; ils peuvent aussi stabiliser des émulsions. Les granules d'amidon sont constitués principalement (99,99 %) de deux polymères du glucose: l'amylose, linéaire, et l'amylopectine, ramifiée. Le rapport entre ces deux polysaccharides varie en fonction de l'origine botanique de l'amidon. Les pectines, elles, sont des polymères principalement composés de résidus d'acide galacturonique.

Enfin la cellulose, qui est constituée d'une chaîne linéaire de résidus de D-glucose, constitue un composant structurel important de la paroi cellulaire primaire des plantes vertes et des biofilms produits par certaines bactéries ; elle est abondante, biodégradable et non toxique. Une bonne stabilisation des émulsions et des suspensions par des polysaccharides adsorbés peut être obtenue avec divers dérivés tensioactifs de celluloses tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'éthylhydroxyéthylcellulose, mais avec différents mécanismes de stabilisation.

Hervé THIS, membre de l'Académie d'Agriculture de France

Ce qu'il faut retenir :

Les cuisiniers et l'industrie alimentaire utilisent des polymères variés, protéines ou polysaccharides, pour épaissir, gélifier, foisonner, émulsionner. Ces polymères structurants sont parfois fautivement nommés hydrocolloïdes, mais le terme fait confondre ces molécules avec les colloïdes, qui sont des systèmes macroscopiques (gels, émulsions, mousses, suspensions, aérosols).

Pour en savoir plus:

- R. BURKE, A. KELLY, C. LAVELLE C, H. THIS vo KIENTZA: *Handbook of molecular gastronomy*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2021.
- · Hervé THIS: Calculating and Problem Solving Through Culinary Experimentation, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2022.
- Hervé THIS: Mon histoire de cuisine, Belin, 2016.