

Chapitre I: L'eau

I.1. Généralités

L'eau est le plus indispensable de tous les nutriments. Elle a un caractère essentiel pour tous les processus biologiques (vie des tissus): réactif (intervient dans des réactions), solvant (en général, sauf processus exceptionnels) et moyen de transport (véhicule pour des solutés divers). Imbibant les tissus, elle participe et est indispensable aux phénomènes osmotiques et aux échanges thermiques. Constituant indispensable des denrées alimentaires, contrôle en particulier la consistance (pain frais, rassis, sec), mais c'est aussi un constituant en relation avec les difficultés rencontrées dans la conservation des denrées alimentaires.

Les 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) [2]. Ils sont couverts par les sources suivantes:

Eau de boisson:	100 %
Tomates, laitues:	95 % env.
Fruits/légumes frais:	90 %
Jus de pommes:	87 %
Lait entier:	87 %
Viandes (cruës):	65 - 75 %
Poulet frais:	70 %
Fromages:	37 % (valeurs très variables)
Pain:	35 % (état frais)
Beurre:	15 % env. (émulsion)
Céréales, farines:	12 - 14 % (stabilité)
Lait en poudre:	4 %
Huiles comestibles:	0 %

I.2. Structure de l'eau

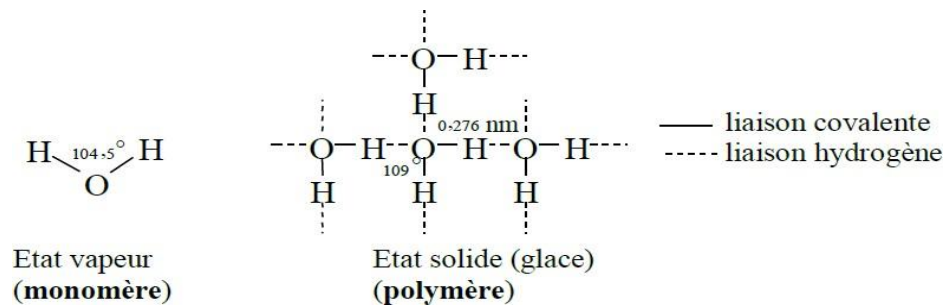


Figure 1: Structure chimique de l'eau [4].

- A l'état vapeur la molécule d'eau est un monomère.
- A l'état solide (glace) les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène, d'où la formation d'un polymère de structure cristalline;
 - A Température $< -183^{\circ}\text{C}$ toutes les liaisons hydrogènes possibles se trouveraient engagées,
 - A 0°C , il n'y en aurait qu'environ 50 %,
 - A 100°C , il en existerait un certain nombre.
- A l'état liquide divers agents peuvent influencer de façons différentes sur cette structure;

Des électrolytes comme Na^+ , K^+ et Cl^- fortement hydratés en solution diminuent le nombre de liaison hydrogène entre les molécules d'eau, tandis que les hydrocarbures et les groupes non polaires ont tendance à l'augmenter. A son tour l'eau agit sur les propriétés, telles que: - La structure de molécules (protéines),

- La diffusion,
- La réactivité des substances en solution [4, 5].

I.3. Propriétés physiques et physico-chimiques de l'eau

Parmi les propriétés physiques et physico-chimiques de l'eau, certaines concernent plus spécialement les changements d'états et les transferts de chaleurs et de matière, par exemple: chaleur spécifique, chaleur latente de diffusion, chaleur latente de vaporisation, conductibilité thermique et viscosité. Ces propriétés sont importantes pour les opérations telles: la cuisson, la stérilisation, la concentration, la déshydratation et la congélation.

D'autres propriétés (constante diélectrique, moment dipolaire) permettent à l'eau d'agir comme solvant dans lequel de nombreuses substances chimiques peuvent y diffuser

et réagir entre elles, lui-même peut diffuser et participer à des réactions telle l'hydrolyse notamment [4].

L'introduction dans l'eau d'espèces chimiques diverses, en solution ou en suspension colloïdale, crée aussi des propriétés dites *colligatives* qui dépendent du nombre de molécules présentes, il en est ainsi de: l'abaissement de la pression de vapeur, l'élévation du point d'ébullition, l'abaissement de point de congélation, l'abaissement de tension superficielle, l'augmentation de la viscosité et l'établissement de gradient de pression osmotique au travers de membranes semi-perméables [4].

I.4. Comportement de l'eau dans les denrées alimentaires

Dans les denrées, l'eau peut être soit libre soit liée (hydratation, liaisons hydrogène, forces de Van der Waals); cette dernière perd son pouvoir solvant (elle n'intervient pas dans le processus de dégradation) et elle échappe à la congélation [2, 3]. D'où la détermination des deux paramètres suivants:

- **La teneur en eau** (eau totale)
- **L'activité de l'eau** (proportion d'eau libre)

Ces paramètres permet de faire la distinction entre eau libre et eau liée et d'en déduire notamment les propriétés de conservation de la denrée [2, 5].

I.5. Activité de l'eau (A_w)

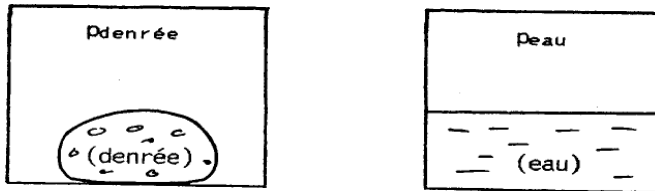
L'activité de l'eau caractérise l'état de rétention de l'eau dans le produit et renseigne sur le comportement de celui-ci à l'égard des agents d'altération [4, 5].

L' A_w d'une denrée alimentaire à une température donnée est déterminée selon la formule suivante [1]:

$$A_w = P_{\text{denrée}} / P_{\text{eau}} \quad [1]$$

Où $P_{\text{denrée}}$: Pression partielle de l'eau sur la denrée

P_{eau} : Pression partielle de l'eau sur de l'eau pure (à la température considérée) [2].



La mesure (théorique) de l' A_w se fait à la même température (25°C) car elle est fortement dépendante de la température. Elle est mesurée en pratique par hygrométrie dans une enceinte (hygromètre à cheveux ou électronique) soigneusement thermostatée [2].

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 (**HRE**):

$$A_w = \text{HRE} (\%) / 100 \quad [1]$$

I.6. Comportement de l'eau des solutions lors de la congélation

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 environ de 5 (la valeur maximale est atteinte à une température de 4° C) [2, 5].

La solidification de l'eau entraîne une expansion de volume qui est mesurable (Tableau I).

Tableau I: Expansion des volumes de certaines denrées lors de la congélation [2].

Denrée	Expansion de volume (V en %)
Eau pure	8,6
Saccharose (sucre) 20% dans l'eau	8,2
50%	3,9
60%	0 (mobilisation totale pour l'association avec le saccharose par liaisons H sur centres polaires)
Jus de pomme	8,3
Framboises broyées	6,3
Framboises entières	4,0 (gaz compressibles dans les vacuoles/espaces intercellulaires)

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 qui peut entraîner:

- La déchirure des parois cellulaires (tissus végétaux/animaux).
- La libération du liquide intracellulaire lors de la décongélation, processus d'exsudation, modification de la consistance des tissus (relâchement), accélération des processus de dégradation [2].

Les dommages (dégâts) dépendent essentiellement de la dimension des cristaux de glace. Il y a plusieurs manières de congeler:

- **Congélation lente:** croissance progressive des cristaux de glace extracellulaires, vidange des cellules par osmose, dommages importants.
- **Congélation rapide:** en tunnel à -40°C (légumes, par exemple), dans des gaz liquéfiés: surfusion jusqu'à l'amorçage naturel (cristaux d'oxalate de Ca, dans les végétaux) ou artificiel (poudre fine de lactose, technologie des glaces alimentaires): processus rapide, formation de petits cristaux intra- et extracellulaires, dommages minimaux.

Il est aussi possible de favoriser la formation de petits cristaux de glace par agitation/ brassage en cours de congélation (sorbetière) [2, 5].

I.7. Isothermes d'adsorption-désorption

L'isotherme d'adsorption-désorption 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 [2, 3]. Cette approche se fait en établissant la courbe teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau (Figure 2).

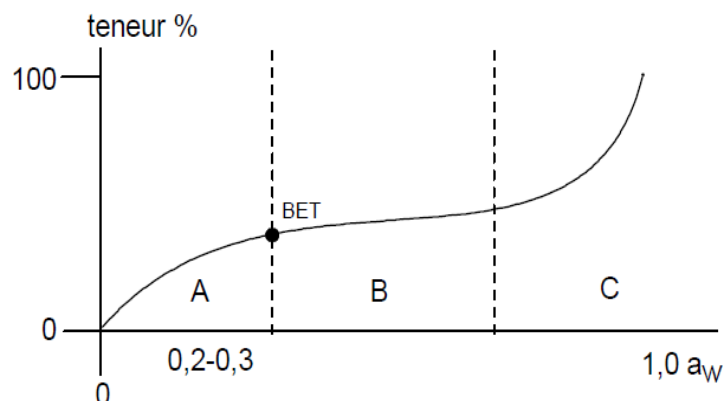


Figure 2: Teneur en eau en fonction de l' A_w [2, 5].

De manière générale, la courbe est sous forme S, plus ou moins marquée, avec 2 points d'inflexion qui permettent de délimiter plus ou moins nettement 3 zones. Des approches théoriques (modèles) ont permis de calculer une partie de la courbe (zone A, travaux de Brunauer, Emmett et Teller, 1er point d'inflexion parfois désigné "point BET" des initiales des trois auteurs) [2, 5]. Dans les 3 zones définies, l'eau a des propriétés distinctes:

Zone A: A_w à la limite supérieure: de l'ordre de 0,2 - 0,3 (point BET, précisément) eau fortement liée (énergie d'adsorption: 1-15 kcal/mole H_2O) couche pratiquement monomoléculaire (associations par liaisons H avec les constituants organiques polaires des denrées (protéines, hydrates de carbone), eau de cristallisation des constituants minéraux eau non congelable, eau non disponible comme solvant ou moyen de transport réactif (processus biologiques) dans les denrées dégraissées dont les teneurs en général comprise entre 3-11 % (Tableau II) [2, 5].

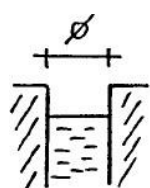
Tableau II: Teneurs en eau de certaines denrées dégraissées [2].

Denrée	Teneur en eau (%)
Amidon (polysaccharide)	11
Gélatine (protéine)	11
Lactose amorphe	6
Saccharose	0,4
Poudre de lait écrémé	3
Viande bœuf lyophilisé	4

Zone B: Eau faiblement liée

Des couches successives sur la couche monomoléculaire de base eau de remplissage des pores, la disponibilité de l'eau dépend de la taille des pores (effet compétitif de la capillarité) [2]. C'est une eau:

- Congelable;
- Disponible comme réactif et comme solvant;
- Non disponible comme moyen de transport [2, 5].

	diamètre \varnothing (nm)	a_w
	1 000	env. 1,0
	10	0,9
	1	0,34

Zone C: Eau libre

L'eau est disponible pour toutes les fonctions, la quantité major de l'eau contenue dans les denrées fraîches (fruits, légumes, viandes), retenue dans les tissus tant qu'ils n'ont pas été endommagés responsable des altérations mécanique (congélation et décongélation) et microbiologique des parois cellulaires [2]. L'allure des courbes est déterminée par les propriétés plus ou moins hygroscopiques des denrées. L'isotherme de désorption ou d'adsorption devrait, en théorie suivre le même tracé, mais les données expérimentales montrent que ce n'est pas toujours le cas (en particulier pour les fruits et les légumes) (Figure 3) [2, 3].

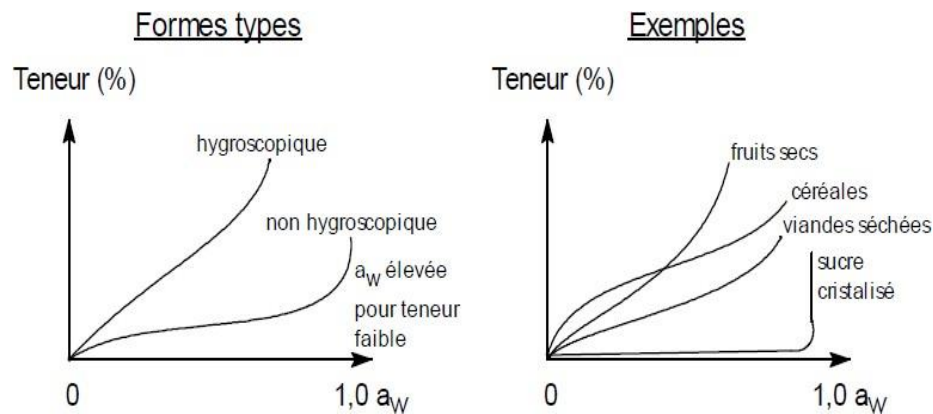


Figure 3: Allures caractéristiques des isothermes [2, 5].

I.8. Phénomènes d'hystérésis des isothermes

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 [1]. Le décalage est tel que la relation A_w (**adsorption**) > A_w (**désorption**) à teneur égale en eau est toujours satisfaite.

En pratique, pour une même valeur d'activité A_w , la teneur en H_2O en désorption peut être de 2-4 g/100 g supérieure à celle en adsorption (amidon de pomme de terre) (Figure 4) [2].

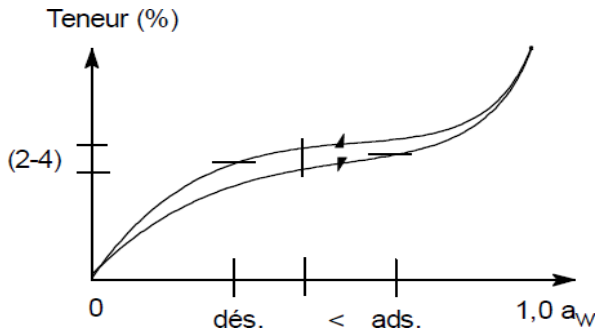


Figure 4: Courbe d'hystérésis des isothermes [2, 5].

Plusieurs explications ont été proposées, deux peuvent être retenues comme étant probablement les moins mauvaises:

- **Cas particulier des denrées riches en sucre:** le comportement d'un sucre (disaccharide) comme le saccharose, qui présente une hystérésis extrême, pourrait contribuer à l'hystérésis globale de la denrée saccharose pur (Figure 5).

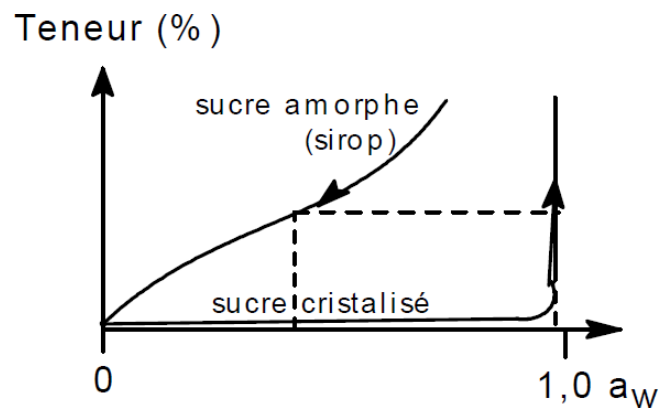


Figure 5: Courbe d'hystérésis pour le saccharose pur [2, 5].

- **Théorie dite de la "bouteille à encre":** on note que l'hystérésis se manifeste principalement dans la zone B, zone dans laquelle intervient le remplissage des pores d'une denrée en admettant que les pores ont une forme de "bouteille", avec un "col" plus étroit que le "corps" (Figure 6).



Figure 6: Théorie de la bouteille à encre [2].

Plus récemment, d'autres explications ont été proposées, notamment fondées sur les caractéristiques de déformation non totalement élastiques d'un tissu constitué de protéines /hydrates de carbone.

I.9. Isotherme de sorption dans les I.A.A.

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

- Prévoir l' A_w (encore difficile et coûteux à mesurer) en fonction de la teneur en eau (séchage des céréales en vue de leur stockage).
- Prévoir l'évolution de l' A_w en fonction de la modification de la teneur en eau (hydratation, déshydratation) ou du passage, pour les denrées sucrées (confiserie) du sucre de l'état amorphe à l'état cristallisé.
- Prévoir l' A_w à l'équilibre dans le cas de mélanges de produits plus ou moins complètement déshydratés (préparations pour potages, soupes).
- Décider du mode de conditionnement (étanchéité ou non à la vapeur d'eau) pour une denrée en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle elle est maintenue (sucre cristallisé en sacs en papier) [1-3, 5].

I.10. Activité de l'eau et modifications des aliments

L'importance de l'activité de l'eau pour la stabilité des denrées alimentaires lors des traitements et de l'entreposage est illustrée dans la figure ci-dessous:

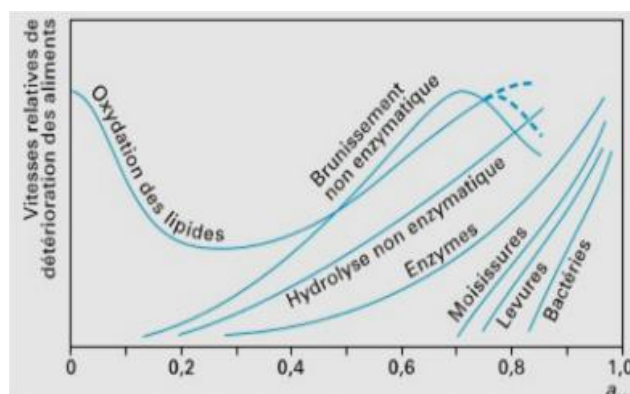


Figure 7: Vitesse de détériorations des aliments en fonction de l' A_w [6].

◆ **Interprétation de la courbe:** la courbe montre que la vitesse de détérioration n'est pas toujours proportionnelle à l'activité de l'eau:

- **Oxydation des lipides:** les aliments à faible ou moyenne teneur en eau subissent un rancissement des lipides même lorsque l' A_w est faible. L'eau semble intervenir de plusieurs manières, lors des réactions du rancissement:

* **Action de l'eau sur les radicaux libres et les peroxydes:** aux très faibles A_w , l'eau présente dans les interfaces lipidiques, se fixe aux peroxydes et bloque leur décomposition, d'où l'effet antioxydant. Cependant, aux activités voisines de 0,5, l'eau ne protège plus les peroxydes et les réactions entre radicaux libres sont possibles [1].

* **Action de l'eau sur les métaux:** l'effet sur les métaux apparaît pour des A_w inférieures à 0,5 ($0 < A_w < 0,5$); dans ces zones les métaux sont soit hydratés, soit insolubilisés de sorte que leur activité catalytique baisse et réduit l'oxydation des lipides. Alors que pour une A_w comprise entre 0,5 et 0,7 ($0,5 < A_w < 0,7$), l'oxydation s'accroît par mobilisation plus dynamique des métaux; l'activité catalytique l'emporte sur l'effet antioxydant. En fin, pour des activités élevées $A_w \geq 0,7$, en raison de l'effet de dilution des métaux, les réactions d'oxydation catalytique sont à nouveau réduites.

L'oxydation des lipides limite souvent la conservation des aliments déshydratés, ou moyennement hydraté. Le choix des antioxydants et l'humidité de l'aliment sont à définir dans chaque cas pour obtenir une conservation optimale [1].

- **Brunissement non enzymatique (Réaction de Maillard):** la vitesse de brunissement non enzymatique augmente avec l' A_w jusqu'à un maximum pour $A_w = 0,5$ à 0,7 qui est dû à une diffusion accrue des molécules réactives. Au delà d'une A_w de 0,7, il y'a une légère diminution due à l'intervention du facteur de dilution [1, 7].

- **Réactions d'hydrolyse:** l'activité de l'eau influence particulièrement les réactions d'hydrolyse spontanée (hydrolyse non enzymatique) et enzymatique [1].

* **Hydrolyse non enzymatique:** elle augmente avec l'augmentation de l'activité de l'eau ($0,2 < A_w < 0,9$).

* **Hydrolyse enzymatique:** en générale, l' A_w minimale requise pour l'activité des enzymes est de 0,7- 0,8 à l'exception des lipases (hydrolyse des triglycérides) dont leurs activités s'observent même pour des A_w très faibles (0,1 à 0,3) et quel que soit l'état de l'aliment (congelé ou non). En effet les lipases agissent sur un substrat liposoluble qui n'a pas besoin d'un véhicule aqueux. L'activité lipasique dépend surtout de l'air, de l'interface lipide/phase aqueuse contenant les lipases. Au-delà d'une A_w de 0,8, l'activité des enzymes est accélérée suite à la facile diffusion de l'enzyme vers le site actif du substrat[1, 2].

- **Développement des micro-organismes:** chaque famille de micro-organisme présente une croissance optimale pour des A_w élevées. En dessous d'une limite inférieure, la croissance est retardée, ralentie ou inhibée. On intervient sur l' A_w d'un aliment en diminuant la teneur en eau, ou on augmentant la concentration en sel ou en sucre.

* **Bactéries:** l' A_w minimale pour le développement des bactéries est de 0,90, mais leur croissance est faible pour des A_w comprise entre 0,85 et 0,90 à l'exception de *Staphylococcus aureus* qui a une résistance exceptionnelle pour une A_w minimale de 0,86.

* **Levures:** l' A_w minimale requise pour la croissance des levures est de 0,88, sauf les levures osmotolérantes ont une A_w minimale de 0,65.

* **Moisissures:** l' A_w minimale permettant d'assurer la croissance des moisissures varie entre 0,62 et 0,92 pour les hygrophiles, les mésophiles et les xérophiles ainsi que quelques espèces particulièrement osmotolérantes (*Aspergillus glaucus* et *Aspergillus halophilicus*).