

Vers des aliments dynamiques ?

Hervé This

Dans un article récent [1], nous avons présenté la « cuisine note à note », cette pratique de préparation des aliments qui fera suite à la « cuisine moléculaire », laquelle n'était qu'une rénovation technique de la cuisine. Pour la cuisine note à note, la règle est bien différente, puisqu'il s'agit de construire les aliments à partir de composés purs, ou de mélanges de composés qui ne soient pas les classiques tissus végétaux ou animaux. Comment s'y prendre ? Tout l'aliment est à construire : l'odeur, la saveur, les sensations trigéminales, les couleurs, les nutriments, les consistances... Tout cela, en effet, concourt au « goût », sensation synthétique qu'a le dégustateur [2].

De tous ces aspects de l'aliment, c'est la consistance qu'on examinera aujourd'hui, parce qu'elle repose sur une construction multi-échelles, du macroscopique au moléculaire.

Une analyse avant la synthèse

Commençons par analyser un plat qui fut servi par le cuisinier français Pierre Gagnaire, lors d'un repas à Hong Kong (où les plats avaient des noms de chimistes du passé, ici un « gibbs »). Tout d'abord, examinons le système à l'œil nu. Dans des articles précédents consacrés à la présentation du formalisme des systèmes dispersés (DSF) [3], on a vu que la description des systèmes colloïdaux imposait la fixation d'une « taille de référence » [4]. En ce qui concerne la cuisine, il est bon d'utiliser comme taille de référence celle de l'assiette, soit environ 20 cm. À cette échelle, considérons les diverses parties, de bas en haut (figure 1) : une assiette qui, en principe, ne fait pas partie du système alimentaire (mais qui le serait si l'assiette était douée de propriétés bioactives, en raison d'une porosité particulière, ou de la libération d'une pellicule superficielle) ; un cercle de sauce ; une base de tissu végétal ; une préparation inférieure jaune ; une préparation supérieure blanc crème ; une couche superficielle de sauce.

En utilisant la belle méthode qui consiste à dénommer les objets abstraitement, on aurait pour la partie élaborée : S : sauce ; C : masse blanc crème ; J : masse jaune ; V : herbes ; A : assiette. Une telle écriture est peu commode, et elle indique insuffisamment la nature des masses alimentaires. On complètera donc la description par la donnée de la « dimensionnalité » de ces dernières, et l'on utilisera le symbole « σ » pour désigner la superposition : $D2(S)\sigma D3(C)\sigma D3(J)\sigma D2(V)\sigma D2(A)$. Ici, D2 désigne un objet à deux dimensions et D3 un objet à trois dimensions.

Utilisons maintenant une loupe, afin de grossir les masses visibles à la première échelle jusqu'à ce qu'elles débordent du champ. À une taille de référence comme le centimètre, ou même le millimètre, le grossissement n'apporte pas d'informations particulières. Mais au dixième de millimètre, avec l'aide d'un microscope, on observe des gouttes de matière grasse liquide dispersées dans ce qui semble être une phase aqueuse, mais qui est en réalité un gel de gélatine. Notons O la matière hydrophobe (O comme oil) et W la phase continue de type solution aqueuse (W pour water), et pour décrire la



Figure 1 - Les aliments classiques sont habituellement construits à l'échelle macroscopique ; ici, quatre parties visibles à l'œil nu : la suspension supérieure, le « gibbs » (dessous, en jaune), la sauce et la masse d'herbe. Parfois une construction à l'échelle inférieure, microscopique, est volontaire (par exemple ici, le gibbs est une émulsion dispersée dans un gel chimique). La construction à l'échelle nanoscopique n'est qu'exceptionnellement voulue, de même que les associations supramoléculaires.

dispersion aléatoire, introduisons un opérateur « / », de sorte que cette « émulsion » se note O/W.

On peut tirer plusieurs conclusions du travail ainsi entamé :

- 1) nous avons introduit le mot « émulsion » pour décrire le matériau, et l'on pressent que les mousses, suspensions, etc. s'apparentent à ce type de matière dite « colloïdale » : il faudra considérer les systèmes colloïdaux, puisque si un principe actif est dissous dans l'huile, il sera libéré différemment du même principe actif en solution dans une phase aqueuse, par exemple ;
- 2) nous avons introduit des formalismes... et l'on entrevoit qu'il serait bien venu d'en poursuivre la description, objectif du formalisme des systèmes dispersés ;
- 3) nous avons considéré quelques échelles particulières, mais on observe que toutes les échelles, de l'atome au système complet, macroscopique, méritent d'être considérées ; à noter qu'il existe des noms particuliers pour désigner certaines échelles : atomique, moléculaire, nanoscopique, mésoscopique, microscopique, macroscopique ;
- 4) une fois la structure décrite, il faudra disposer d'outils de physico-chimie pour identifier les phénomènes qui gouvernent les modifications des systèmes, et notamment leur bioactivité (par exemple l'osmose, ou encore l'évaporation, les interactions supramoléculaires, etc.) ;

- 5) pour l'exemple précédent, nous avons considéré la microstructure et évoqué des questions d'ordre de grandeur, mais il faut envisager des ordres de grandeurs de différentes natures : visuelle, olfactive, sapictive, etc. [5].

De la synthèse

Ayant maintenant l'outil disponible pour décrire des structures, pouvons-nous l'utiliser pour construire des systèmes physico-chimiques spécifiques ? L'analyse précédente a montré que l'on aura intérêt à construire à plusieurs échelles, mais un des intérêts du DSF est de montrer que, à n'importe quelle échelle, le travail est simple. La figure 2, par exemple, permet de comprendre que les mêmes possibilités d'organisation existent à toutes les échelles. De ce fait, il semble logique, pour la construction de plats note à note, d'établir un « plan de construction » à chaque échelle.

/	D0	D1	D2	D3
D0				
D1				
D2				
D3				

Figure 2 - À l'aide du formalisme des systèmes dispersés (DSF), on peut décrire systématiquement les organisations possibles aux différentes échelles. Ici, on a considéré le seul opérateur « / », qui désigne une dispersion aléatoire. On applique cet opérateur à des objets décrits par leur « dimension physique », et l'on peut, ensuite, considérer la nature des phases qui composent ces objets. Par exemple, la formule D1/D3 (objet sphérique en bas) décrit la dispersion aléatoire d'objets unidimensionnels dans une masse à trois dimensions.

Quelles stratégies mettre en œuvre pour ces constructions ? Premièrement, on n'oubliera pas que les aliments sont faits pour nourrir, de sorte que l'on devra apporter de l'eau, des protéines et acides aminés, des saccharides (oligo ou poly), des graisses, sous la forme de triglycérides ou de phospholipides. Cela pour la masse principale, celle que nous considérerons tout d'abord : en effet, pour les nutriments qui doivent être apportés en moindres quantités, il sera toujours temps, une fois la construction principale réalisée, d'ajouter ces derniers en solution, soit dans les phases hydrophobes, soit dans les phases hydrophiles.

La simple évocation de ces deux phases, et la considération des aliments classiques, doivent nous guider : les aliments n'étant pas des boissons, ils doivent être des « solides », avoir une matrice solide. Toutefois, les aliments ne doivent pas être trop durs, de sorte qu'ils doivent renfermer des solutions aqueuses ou des graisses à l'état liquide. Une composante solide et une composante liquide ? Les systèmes colloïdaux sont alors nécessairement des suspensions, ou des gels.

D'ailleurs, les tissus végétaux ou animaux sont formellement des gels : les premiers ont des « cellules », plutôt isotropes, tandis que les seconds ont des cellules allongées,

les fibres musculaires. Si ces deux types d'objets sont les principaux que l'on trouve dans l'alimentation humaine classique, ce ne sont pas les seuls envisageables. Par exemple, pourquoi ne pas imaginer des gels dont la phase liquide formerait des feuillets dans une matrice solide ?

Nous avons trouvé une solution, mais nous allons voir qu'il y en a d'autres !

L'univers des gels

Partons donc des gels, qui sont des systèmes colloïdaux faits d'une phase liquide et d'une phase solide. Le mot « gel » est ambigu, parce qu'il s'applique traditionnellement à de nombreux systèmes, soit avec la phase liquide connectée, comme dans les confitures, soit avec la phase non connectée, comme dans les tissus végétaux ou animaux.

L'utilisation du DSF conduit à distinguer les possibilités.

Pour mémoire, on se limite à décrire la dimensionnalité des structures physico-chimiques envisagées, ainsi que la nature des phases (huile, O ; aqueuse, W ; gazeuse, G ; solide, S). Des opérateurs (/ : dispersion aléatoire ; @ : inclusion ; x : mélange de deux phases continues, σ : superposition) permettent de décrire des systèmes colloïdaux. Les plus simples sont les émulsions (W/O ou O/W), les mousses (G/W, G/O, G/S), les suspensions (S/O, S/W, S1/S2), les aérosols (W/G, O/G, S/G), ou les gels. Pour les gels, nous avons vu que ce sont des systèmes qui contiennent un réseau solide, S, et une phase liquide, W ou O. Toutefois, on a vu au paragraphe précédent que la prise en compte de la dimensionnalité des structures pouvait être importante. De ce fait, pour connaître exhaustivement, sans en oublier, toutes les possibilités de gel, un programme est utile ;

il conduit à la liste suivante : D0(O)/D3(S), D0(W)/D3(S), D1(O)/D3(S), D1(W)/D3(S), D2(O)/D3(S), D2(W)/D3(S), D1(O)xD3(S), D1(W)xD3(S), D2(O)xD3(S), D2(W)xD3(S), D3(O)xD3(S), D3(W)xD3(S), D1(O)@D3(S), D1(W)@D3(S), D2(O)@D3(S), D2(W)@D3(S).

Comment nommer ces objets en langage naturel ? Le mot « gel » doit être agrémenté de l'indication sur la connexion, mais aussi sur la nature de la phase liquide et sa dimensionnalité. Cependant, nous ne pouvons pas nous arrêter à ce stade : la liste des gels à deux phases seulement étant établie, l'examen des gels naturels montre que certains gels ont plus d'une phase liquide dans la phase solide continue, tridimensionnelle. Cette idée conduit à envisager des gels, connectés ou non, avec une phase dispersée qui n'est plus un simple liquide, mais un système colloïdal. Cette fois, les possibilités se comptent par centaines, avec des objets tels que « gels connectés avec une phase éponge de type émulsion huile dans eau », « gels connectés de galeries liquides de type eau ou de type huile », etc. Les noms en langage naturel deviennent très encombrants, et la formulation DSF s'impose.

Une liste complète étant établie, on peut s'amuser à retrouver dans les systèmes naturels des formules établies.

Par exemple, si l'on fait l'hypothèse que le tissu parenchymateux des végétaux est composé de cellules, de dimension physique nulle, et si l'on suppose que le cytosol est une solution aqueuse, alors la formule du système est $D0(W)/D3(S)$. En revanche, les tissus (pensons à un échantillon de racine de carotte, *Daucus carota* L.) sont plutôt faits de tissu conducteur (xylème, phloème) dispersé dans le tissu parenchymateux, de sorte que la formule serait plutôt $[[D0(W1)/]+[D1(W2)x]]D3(S)$. Mieux, de nouveaux gels peuvent être maintenant produits à partir des formules. Par exemple, le gel de formule $D1(W)/[D3(W)xD3(S)]$ peut s'obtenir par dispersion d'un gel de gélatine dans un gel d'agar-agar, gel dans lequel des enzymes protéases (EC 3.4) ont été dissoutes ; de la sorte, après la gélification de l'agar-agar, la diffusion des enzymes les conduira dans le gel de gélatine, où le réseau solide sera dégradé, laissant des feuilles de solution aqueuse dans le gel d'agar-agar.

Bioactivité dynamique et effet de matrice

La production de gels nouveaux peut être un moyen d'obtenir des « bioactivités » intéressantes, ainsi que des « effets de matrice » originaux [6]. Par « bioactivité », on ne désigne pas la notion vague d'avoir une action sur un récepteur biologique, mais plutôt un paramètre quantitatif qui mesure la quantité d'un composé qui est échangé par un système physico-chimique dans son environnement. La « bioactivité absolue » mesure la quantité totale échangée, tandis que la bioactivité dynamique est une fonction du temps, et représente la quantité échangée entre le moment de la mise en contact du système et de son environnement, et un instant particulier. Dans ce cadre, le paramètre nommé « effet de matrice » mesure comment la bioactivité dynamique est modifiée par la présence d'une matrice, où un composé est initialement présent.

Comment la structuration des gels modifie-t-elle les échanges ? La figure 3a montre la bioactivité de trois gels faits de trois couches, qui contiennent initialement une même quantité d'un composé échangé avec l'environnement. Pour

ces calculs théoriques (diffusion, une dimension), on a choisi un coefficient de diffusion trois fois supérieur pour les parties externes de gel. On a calculé trois cas : quand deux parties de gel de longueur 5 (unités arbitraires) sont séparées par un gel de dimension 2 ; quand les mêmes segments sont séparés par une distance 5 ; et quand ils sont séparés par une distance 10. La figure 3b, d'autre part, montre les bioactivités pour un gel fait de deux segments gélifiés de différentes tailles autour d'un segment liquide de taille 10. Dans la figure 3c, on voit que la bioactivité dynamique est différente quand la même quantité de composé est répartie dans un système fait des 2, 3, 5, 10 segments de gels séparés par des feuillets où la diffusion est différente. Finalement, ces figures montrent que la libération d'un composé dépend de la structuration d'un gel : la maîtrise de cette bioactivité est importante pour la pharmacie, mais aussi pour la cosmétique, l'alimentation...

Des gels plus complexes (dynagels/ statgels) à plus de deux phases

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré des gels à deux phases seulement, mais de nombreux aliments sont des systèmes colloïdaux à plus de deux phases, dont la structure de base est un gel. Par exemple, les systèmes que nous avons nommés « gibbs » sont des émulsions dispersées dans des gels chimiques (on les obtient simplement en fouettant de l'huile dans un blanc d'œuf, puis en passant l'émulsion obtenue au four à micro-ondes). Le formalisme DSF permet de les envisager tous. Toutefois, il est important d'observer à ce stade que tous les gels considérés jusqu'ici sont des gels « statiques », où, si les solutés et les solvants peuvent diffuser dans des compartiments liquides, le réseau solide est fixé.

Or l'analyse des systèmes culinaires montre que ce sont majoritairement soit des « gels physiques », avec un réseau solide fait de molécules assemblées de façon réversible par des forces faibles (van der Waals, liaisons hydrogène, forces hydrophobes), soit des « gels chimiques », avec un réseau solide obtenu par l'assemblage covalent, irréversible,

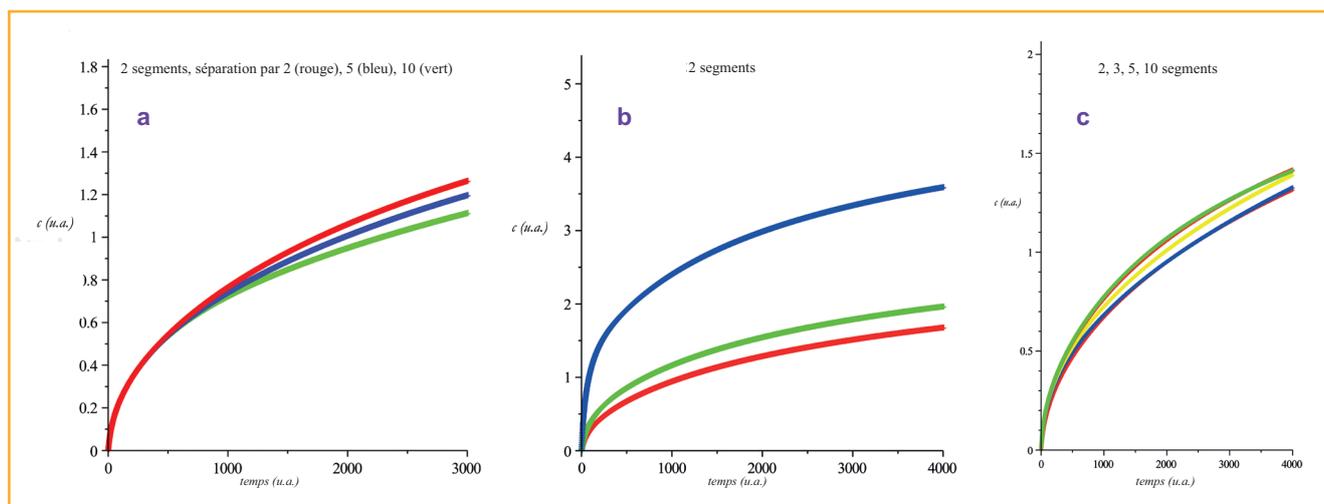


Figure 3 - Des gels complexes ont des « bioactivités » différentes, ce qui est important pour le contrôle de la libération de composés bioactifs par les matrices des aliments, mais aussi des médicaments et des autres produits formulés.

Ici, les courbes montrent la libération (en fonction du temps) d'un composé bioactif (a) par un gel unidimensionnel fait de trois segments, chargés pour les deux segments externes du composé (les trois courbes correspondent à des séparations différentes des couches externes : rouge : 2 ; bleu : 5 ; vert : 10) ; (b) par des gels contenant la même quantité du composé, dans deux couches initialement chargées, mais avec une distance de gel central variable (la concentration en composé bioactif est alors augmentée quand la taille des couches latérales diminue, la taille de la couche centrale augmentant) ; (c) des alternances de couches de gel chargées ou non (respectivement 2, 3, 5 et 10 couches).

de molécules du réseau. L'examen de la diffusion d'un composé dans un gel fixe s'apparente à l'hypothèse de Born-Oppenheimer, pour le calcul des orbitales moléculaires..., mais ne pourrions-nous pas avoir une approche plus dynamique, notamment quand le mouvement moléculaire est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison des « monomères » (sous-unités du gel) qui constituent le réseau solide, « polymère » ?

Ici les mots « monomère » et « polymère » font immédiatement penser aux « dynamères », des polymères dynamiques qui ont la possibilité de se réorganiser, parce que leurs sous-unités sont liées par des forces supramoléculaires [7]. Les dynamères ont été définis, notamment par Jean-Marie Lehn, comme des polymères dynamiques, dont les composants monomères sont liés de façon réversible. De la même façon, on est donc conduit à des « dynagels », que l'on distingue des « statgels » précédemment considérés.

Les dynamères peuvent être chimiquement dynamiques, avec des réactions chimiques réversibles, ou physiquement dynamiques, quand les interactions sont non covalentes. Il en va de même pour les dynagels, dont le réseau solide est en réalité un dynamère ! Ici, toutefois, la situation est plus complexe, en raison de la présence du solvant et des éventuels solutés présents dans ce dernier. Solutés et solvant peuvent interagir avec le réseau. De ce fait, les bioactivités sont très différentes, et c'est un nombre considérable de possibilités qui sont alors offertes pour la construction de mets nouveaux, de la cuisine note à note !

Comment décrire de tels systèmes ? On comprend que les dynagels puissent évoluer entre des formules DSF limites, par exemple. Puis, pour les calculs, on entrevoit de nombreuses sources de contrôle de la bioactivité globale de ces systèmes capables de se réorganiser. Évidemment, les dynagels, comme les dynamères, peuvent se réorganiser en fonction de l'environnement dans lequel ils sont placés.

Pour conclure, un travail scientifique remarquable se présente, à savoir : peut-on prévoir la bioactivité dynamique d'un gel complexe ? Cette prévision peut-elle se trouver à partir de la formule DSF ? Plus pratiquement, on comprend que des consistances inédites se cachent derrière des formules DSF, simples à réaliser en pratique. À la clé, des bioactivités originales, qui devraient donc intéresser nos collègues pharmaciens..., mais aussi tous les cuisiniers !

Références

- [1] This H., De quelles connaissances manquons-nous pour la « cuisine note à note » ?, *L'Act. Chim.*, **2011**, 350, p. 5.
- [2] This H., Goût, saveur, odeur, arôme ?, *L'Act. Chim.*, **2009**, 332, p. 9.
- [3] This H., Descriptions formelles pour penser... et pour la formulation, *L'Act. Chim.*, **2008**, 322, p. 11 ; This H., Formal descriptions for formulation, *Int. J. Pharm.*, **2007**, 344, p. 4.
- [4] IUPAC, Manual of symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html.
- [5] Lehn J.-M., Supramolecular chemistry/science. Some conjectures and perspectives, *Supramolecular Science: Where it is and where it is going*, R. Ungaro, E. Dalcanale (eds), Kluwer Acad. Publ., **1999**, p. 287.
- [6] This H., Solutions are solutions, and gels are almost solutions, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, p. 257.
- [7] Lehn J.-M., Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, p. 814.



Hervé This

est professeur consultant à AgroParisTech, chimiste à l'INRA*, directeur scientifique de la Fondation « Science & Culture Alimentaire » (Académie des sciences) et secrétaire de la section VIII de l'Académie d'agriculture de France.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 1145, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, F-75005 Paris.
Courriel : herve.this@paris.inra.fr
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>



<http://uccs.univ-lille1.fr/>

Des équipements phares :

- Catalyse haut-débit (Equipex REALCAT )
- Hall Pilotes catalyse



De l'atome au procédé, des projets innovants :

- Valorisation catalytique de la biomasse et du biogaz, bioraffinerie (EuroBioRef )
- Carburants de synthèse, carburants propres.
- Remédiation catalytique des NOx et COV.
- Catalyse en chimie fine, sur substrats biosourcés, catalyse de polymérisation, catalyse et chimie supramoléculaire en phase aqueuse.
- Matériaux pour l'énergie, matériaux pour piles à combustible SOFC, chimie des matériaux du nucléaire, verres spéciaux, couches minces ferroélectriques.
- Caractérisations et modélisations avancées : XPS-ToF-SIMS-LEIS, Diffraction RX, RMN solide (TGIR), cristallographie électronique, propriétés électriques à l'échelle nanométrique, EXAFS rapide (Equipex ROCK )

Des partenariats forts :

- IEED Pivert , IEED IFMAS , site miroir de l'UMI CNRS de Shanghai, Bioma+ 

L'UCCS est une UMR CNRS sous tutelle de l'Université de Lille 1, de l'Université d'Artois, de l'École Centrale de Lille et de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Contact : 03 20 43 49 49.