



HAL
open science

Modelisation de la liberation des composes d'arome a partir de matrices alimentaires dans des systemes experimentaux et en bouche: determination des proprietes et mecanismes de transfert de matiere

Samuel Atlan

► **To cite this version:**

Samuel Atlan. Modelisation de la liberation des composes d'arome a partir de matrices alimentaires dans des systemes experimentaux et en bouche: determination des proprietes et mecanismes de transfert de matiere. Life Sciences [q-bio]. AgroParisTech, 2007. English. NNT: 2007AGPT0004 . pastel-00003444

HAL Id: pastel-00003444

<https://pastel.hal.science/pastel-00003444>

Submitted on 13 May 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AgroParisTech

INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VIVANT ET DE L'ENVIRONNEMENT

Etablissement issu du rapprochement de l'INA P-G, de l'ENSIA et de l'ENGREF

Ecole Doctorale ABIES

Unité Mixte de Recherche 782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires

(INRA – AgroParisTech)

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Agro Paris Tech

Discipline : Génie des Procédés

Présentée par

Samuel ATLAN

**MODELISATION DE LA LIBERATION DES COMPOSES
D'AROME A PARTIR DE MATRICES ALIMENTAIRES
DANS DES SYSTEMES EXPERIMENTAUX ET EN
BOUCHE : DETERMINATION DES PROPRIETES ET
MECANISMES DE TRANSFERT DE MATIERE**

Soutenue le 15 février 2007

Composition du jury :

M. J-D Daudin,	Directeur de recherche,	INRA, Theix	Rapporteur
M. S. Desobry,	Professeur,	ENSAIA, Nancy	Rapporteur
Mme E. Guichard,	Directeur de recherche ,	INRA, Dijon	Présidente du jury
M. I.C. Trelea,	Maître de conférences, HDR,	AgroParisTech	Examineur
Mme M. Marin,	Professeur,	AgroParisTech	Examineur

A Madame la Baronne, qui m'a une fois conté :

« Il ne faut pas confondre un oiseau stupide et un composé volatil »

Remerciements

Je tiens à remercier **Georges Corrieu**, directeur de l'UMR de Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires pour m'avoir accueilli au sein de son équipe pendant ces trois années, mais avant tout parce que Georges est Georges, à savoir un personnage hors du commun.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon plus grand respect à **Ioan Cristian Trelea**, pour avoir assuré l'encadrement de cette thèse (bravo), pour m'avoir fait confiance (bravo aussi), soutenu et encouragé. Je le remercie de m'avoir fait bénéficier de ses larges compétences (en physique, mathématique et MatLab®), et notamment de ses précieux et judicieux conseils scientifiques. Merci Cristian. J'espère que cette thèse est à la hauteur de ton encadrement.

Je remercie très sincèrement **Michèle Marin**, pour ses conseils très carrés et ô combien valables et pertinents sur tout le déroulement de la thèse, sur les réorientations possibles et les conseils scientifiques. C'est vrai que nos façons de penser divergent complètement ☺.

Je remercie tout particulièrement **Isabelle Souchon** pour son encadrement, ses conseils et les discussions enrichissantes qui ont ponctué ce travail. Les compétences et les connaissances qu'elle a su me transmettre ont été des atouts indéniables à la bonne réalisation de ce travail de recherche. Merci sincèrement pour ta disponibilité et ton aide. Merci également pour ton rôle de maman quand venait l'heure de mettre un manteau.

Dans la série « je remercie mes encadrants », je tiens également à remercier avec mon plus profond respect **Eric Latrille**, pour ses discussions enrichissantes au niveau scientifique, mais également pour le chaleureux accueil à mon arrivée. Je regrette que ton départ ait eu lieu au début de ma thèse.

Je remercie Monsieur **Jean-Dominique Daudin** et Monsieur **Stéphane Desobry** pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Madame **Elisabeth Guichard** d'avoir accepté d'être président du jury de cette thèse, également porteuse du projet CANAL dans lequel s'inscrivait cette thèse.

Je tiens également à présenter tous mes remerciements officiels, officieux et autres à Madame **Anne Saint-Eve (Delbos ?)** pour tout, tout simplement. Cette thèse n'aurait pas été la même sans toi (en fait, elle aurait été un peu creuse pour être sincère). Bien entendu, il y a eu le soutien, le travail commun, etc. mais je pense plus librement à une réponse que tu m'as donnée à une question vide de sens posée dans le flou de la thèse :

Sam : « Il y a des points positifs en ce moment sincèrement ? »

Anne : « Et bien, t'as déjà une super copine vachement sympa. »

Je remercie également mon équipe d'adoption, l'équipe 3 (séparation, stabilisation et formulation) du LGMPA : notamment **Cécile Lévy** et **Isabelle Déléris** pour leurs conseils, leur aide et les discussions enrichissantes au cours de ce travail, ainsi que **Violaine Athes** pour la bonne humeur et pour avoir accepté de bien relire la partie bibliographique.

Je remercie particulièrement **Olivier Vitrac** pour avoir remis en cause pas mal de points de la thèse, notamment les fondements de la modélisation. Différents points de vue d'un même problème enrichissent grandement les connaissances sur le sujet.

Je tiens à remercier l'ensemble des participants du réseau CANAL-ARLE, et plus spécifiquement l'équipe BIA ISD de l'INRA de Nantes (**Claude Génot**, **Anne Meynier** et

Sébastien Bongard) et l'équipe FLAVIC de l'INRA de Dijon (**Géraldine Savary**, **Nathalie Cayot** et **Anne Tromelin**), pour le partage de leurs connaissances scientifiques.

Merci également à **Eric Birlouez**, mentor du nouveau chapitre de la thèse pour m'avoir aidé si efficacement, mais également pour les formations professionnalisantes.

Je tiens également à remercier tous ceux qui, à divers titres, m'ont aidé directement et indirectement durant cette thèse.

A titre personnel, je tiens à remercier **Anne** (une fois de plus, juste pour insister), **Haythem Riahi**, mon cher voisin de bureau avec qui cette thèse a été un agréable moment (MatLab[®] forever !), **Benjamin Armenjon** (je tairais les raisons précises), **Mathieu Servaes** (qui sera le premier ?), **Clémentine Lauverjat** (sans toi, à ce jour, qui saurait où je serais ? Enfin, à compter du 12 février 2007), mais également **Fernanda Streit** (ta cuisine restera gravée dans ma tête et mon estomac...), **Sophie Chassagne** (même remarque que pour Clémentine quand j'y pense, mais plutôt à partir du 1^{er} février 2007) et **Wang Yu**.

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire pour ces quelques années passées dans une bonne ambiance.

Je tiens à remercier mes amis de Grignon et d'ailleurs dont le soutien m'a souvent été réconfortant, notamment **Rana** (le dernier Ranosaure), **Marie-Jo** (encore une histoire ! ...sé), **Athmane** (vive le couscous), **Chakib** (bravo pour la sono, et arrête de me faire peur avec tes équations de Navier Stokes), **Karine** (merci pour m'avoir enseigné les rudiments des entretiens d'embauche), **Noémie** (quoi que j'écrive, tu trouveras à redire dessus, alors juste merci), **Vincent** (prof de gym à ses heures), **Dom** (le prof de Rugby), **GU** (pour Fable) et plus largement toute l'équipe **SIBA 2003** franchement cool, **Alice** pour le pays des merveilles, **Eugénie** (les gâteaux si bien réussis), **Christophe** (pour avoir tant squatté, en concurrence directe avec Léna & Benjamin), **Michel** pour le punch, **Pierre** (il suffit les jeux de cartes !), **Pierre-Antoine** + **Rémi** (les courses sans fin autour de Grignon), **Cédric** (les apéros difficiles), **Amélie** & **Milo** (élus meilleurs voisins 2006), et... **Jérôme**, le meilleur d'entre nous ; je remercie également ma maman et mon papa pour m'avoir encouragé toutes ces années (mes études sont finies logiquement).

Enfin, une petite note de gaieté supplémentaire concernant une personne spéciale qui en plus de relire attentivement chaque lettre de ce manuscrit (ok, peut être pas toutes les équations) a su provoquer en moi des changements de nature irréversible : **Carole**.

Résumé

Les composés d'arôme sont des molécules volatiles présentes à de faibles concentrations dans les aliments. Ils sont responsables de la perception olfactive et constituent un critère déterminant de la qualité organoleptique expliquant les préférences des consommateurs. Afin de mieux comprendre la génération des stimuli lors de la consommation de produits, le travail avait pour objectif l'étude de la libération des composés d'arôme dans les matrices alimentaires réelles, en s'appuyant sur la modélisation des transferts de matière. La démarche mise en œuvre repose sur : i) l'identification de propriétés des composés d'arôme (coefficients de partage et de diffusion), ii) l'analyse des transferts dans des systèmes *in vitro* jusqu'à des systèmes *in vivo* : la bouche consommant l'aliment.

Les propriétés physicochimiques sont des données nécessaires aux modèles de transfert de matière. La détermination de ces propriétés a constitué la première partie de ce travail. Les propriétés sont de deux types : les propriétés à l'équilibre entre deux phases (le coefficient de partage) et les propriétés dynamiques (coefficient de diffusion et coefficient de transfert de matière). Un traitement innovant des données expérimentales obtenues par la méthode PRV (Phase Ratio Variation) a été proposé sur 12 molécules de composés d'arômes. Ce traitement permet de déterminer le coefficient de partage (variant entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-2}$) associé à son intervalle de confiance rigoureusement calculé avec l'ensemble des degrés de liberté disponibles. Concernant la détermination du coefficient de diffusion des composés d'arôme dans les matrices alimentaires complexes, une cellule expérimentale a été spécialement développée. Elle a été initialement conçue en s'appuyant sur la simulation des transferts de matière, puis validée sur des matrices simples. Ensuite, des mesures expérimentales sur des matrices complexes ont été réalisées et ont permis de déterminer le coefficient de diffusion et sa variation suivant la composition de la matrice (nature des protéines) et le procédé (traitement mécanique). L'intervalle de confiance associé à la détermination du coefficient de diffusion a été calculé pour l'hexanoate d'éthyle dans des yaourts de compositions variables en matière grasse et en protéines. Sur un système expérimental simple, nous avons également montré par une analyse des mécanismes de transfert et leur modélisation que le coefficient de partage et le coefficient de diffusion des composés d'arôme pouvaient être déterminés simultanément. Le modèle de libération des composés d'arôme exploité pour l'hexanoate d'éthyle dans des gels de carraghénane a mis en évidence le besoin de connaître et maîtriser les étapes du protocole expérimental.

Enfin, un modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation *in vivo* a été développé. Le modèle prend en compte les propriétés physicochimiques de l'aliment propres aux composés d'arôme et à la matrice, mais également les paramètres physiologiques liés aux sujets. Ce modèle a été établi pour des sujets dits « avaleurs parfaits », qui ferment la cloison entre la bouche et le pharynx lors de la mise en bouche du produit et jusqu'à sa déglutition. Il a permis de simuler la libération des composés d'arôme comme l'hexanoate d'éthyle, le butanoate d'éthyle et l'acétate d'éthyle depuis le produit (yaourt) jusqu'à la cavité nasale des sujets, mais également de déterminer quels sont les paramètres limitants de la libération, notamment le débit respiratoire du sujet.

Mots clés : composés d'arômes, coefficient de partage, coefficient de diffusion, transfert de matière, convection, dynamique de libération, bouche, gels laitiers, modélisation, simulation.

Abstract

Aroma compounds are volatile molecules which are present in low concentration in food. They are responsible for olfactory perception, and are determinant for organoleptic quality explaining consumer preference. In order to improve the understanding of stimuli generation during food consumption, this work aimed at studying aroma compounds release by modelling mass transfer in real food matrices. The work consisted in two major steps: i) identification of aroma compounds properties ii) analysis of mass transfer, from *in vitro* systems to *in vivo* systems (the mouth during food consumption).

Knowledge of physicochemical properties is a prerequisite for mass transfer models. The first part of this work thus consisted in their determination. They are divided in two groups: equilibrium properties between two phases (the partition coefficient) and dynamic properties (the diffusion coefficient and the mass transfer coefficient). A new method for processing the experimental data from the PRV (Phase Ratio Variation) was developed for 12 aroma compounds. The partition coefficient varied from $3 \cdot 10^{-5}$ to $3 \cdot 10^{-2}$, coupled with the confidence interval calculation with all the available degrees of freedom. To determine the diffusion coefficient of aroma compounds in complex food matrices, an experimental cell was designed for this purpose, based on the mass transfer simulation, and validated on model matrices. Experimental measurements were then carried out on complex food matrices, allowing the determination of the diffusion coefficients and their variations based on the matrix composition (type of proteins) and the mechanical treatment. The associated confidence interval of the diffusion coefficient was calculated for ethyl hexanoate in different yogurts with various fat and protein ratio. Using a static headspace device, an analysis of the mass transfer mechanisms and its modelling showed that the partition and the diffusion coefficients could be determined simultaneously. The release model was based on ethyl hexanoate in carrageen gels and showed that it is necessary to control the steps of the experimental protocol.

Finally, a model of aroma compound release during *in vivo* consumption was developed. The model takes into account the physicochemical properties of aroma compounds and the physiological properties related to the subject. The model was established for “perfect swallows”, who close the velopharynx when the product is set in the mouth until the deglutition process. The model allowed the simulation of the release of some aroma compounds (ethyl hexanoate, acetate and butanoate) from the product (yogurt) up to the nasal cavity, and in addition, it was possible to determine the limiting parameters of this release, namely the breathing flow.

Keywords: aroma compounds, partition coefficient, diffusion coefficient, convection, mass transfer, dynamic release, mouth, dairy gels, modelling, simulation.

Liste des figures

Figure 0.1. Représentation schématique des groupes de travail du réseau technologique CANAL – ARLE.....	2
Figure 1.1. Système simple composé de deux phases contenant un mélange de deux composants i et j	12
Figure 1.2. Représentation du flux de matière (flèches grises) entre deux points de coordonnées x, y, z et $x+dx, y+dy, z+dz$	29
Figure 1.3. Représentation schématique du diaphragme de Stokes.....	30
Figure 1.4. Profils de concentration aux différents temps de l'expérience.....	31
Figure 1.5. Récupération du signal fluorescent après photoblanchiment.....	33
Figure 1.6. Intensité de la fluorescence obtenue au cours du temps.....	33
Figure 1.7. Représentation schématique du système expérimental de la méthode de dispersion de Taylor (Ouano, 1972).....	35
Figure 1.8. Représentation du profil de concentration d'un composé d'arôme dans un système biphasique agité.....	38
Figure 1.9. Schéma représentant le transfert par la théorie du film.....	39
Figure 1.10. Schéma représentant le transfert par la théorie de la pénétration.....	40
Figure 2.1. Dispositif expérimental du simulateur rétronasal de Roberts <i>et al.</i> (1995).....	47
Figure 2.2. Dispositif expérimental de la bouche artificielle de Nassl <i>et al.</i> (1995).....	49
Figure 2.3. Dispositif expérimental de la gorge artificielle de Weel <i>et al.</i> (2004).....	51
Figure 2.4. Anatomie de la région bucco-pharyngée (Netter, 2004).....	52
Figure 2.5. Les étapes importantes de la déglutition selon Buettner <i>et al.</i> (2001).....	53
Figure 2.6. (a) Représentation schématique de l'anatomie buccale et respiratoire ; (b) configuration pendant la respiration ; (c) configuration pendant la déglutition (Normand <i>et al.</i> , 2004).....	57
Figure 4.1. Les variables intervenant dans un système.....	64
Figure 6.1. Schéma du système élémentaire et représentation du profil de concentration d'un composé d'arôme dans un système composé de 2 phases ; la phase gazeuse est agitée.....	70
Figure 7.1. Discrétisation du volume de la matrice en utilisant la méthode des volumes finis.....	75
Figure 9.1. Régression non linéaire pour la détermination du coefficient de partage de l'hexanal dans l'eau à 60 °C en utilisant trois répétitions. Données issues de Jouquand <i>et al.</i> (2004). (A) : une valeur unique de $F \cdot C_m^0$, méthode N_I . (B) : valeurs séparées de $F \cdot C_m^0$ pour chaque répétition, méthode N_N	100
Figure 9.2. Détermination du coefficient de partage de l'éthyle octanoate dans l'eau à 25 °C en utilisant les trois mêmes répétitions. (A) : régression linéaire, méthode L_N . (B) : régression non linéaire, méthode N_N	104
Figure 10.1. Représentation schématique de la cellule de diffusion.....	108
Figure 10.2. (A) Représentation schématique de la membrane ; (B) la membrane vue selon le modèle de transfert des composés d'arôme. τ est le facteur de tortuosité et p le facteur de porosité de la membrane. H_M désigne l'épaisseur de la membrane réelle et A l'aire de la surface de la membrane.....	111
Figure 10.3. Cinétiques de libération de l'hexanoate d'éthyle suivies à l'aide de la cellule de diffusion avec une hauteur de 0,5 cm ou 1 cm de yaourt PLE- à 7 °C. (A) variation de la concentration dans l'air en fonction du temps, (B) variation de la concentration dans l'air en fonction du temps rapportée à celle dans le compartiment (G). Les coefficients de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans le produit (D_p) sont exprimés en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	117
Figure 10.4. Cinétiques de libération de l'hexanoate d'éthyle dans l'eau, h=1 ou 2 cm, à 25 °C.....	118
Figure 10.5. Cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle dans une matrice eau + 1 % d'agar, à 25 °C.....	119
Figure 11.1. Représentation schématique du système expérimental utilisé pour l'analyse de l'espace de tête en conditions statiques.....	126
Figure 11.2. Profils de concentration de l'hexanoate d'éthyle dans la phase gazeuse à 30 °C libéré à partir d'une phase aqueuse (0,1 % NaCl) et à partir d'un gel (1 % carraghénane- ι , 0,5 % NaCl). Les étapes du déroulement expérimental sont représentées : étape 1 : deux heures en conditions statiques ; étape 2 : purge du système ; étape 3 : cinétique de la libération en conditions statiques.....	129
Figure 11.3. Profil de concentration de l'hexanoate d'éthyle dans la matrice aqueuse (0,1 % NaCl) à 30°C. La courbe en gras représente la concentration en hexanoate d'éthyle à l'interface côté matrice et les autres courbes les différentes couches théoriques de la matrice.....	131
Figure 11.4. Cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle dans la phase gazeuse à partir d'une matrice aqueuse (0,1 % NaCl) et comparaison avec les modèles de libération supposant un mécanisme diffusif (courbe continue) et convectif (courbe en pointillés).....	132
Figure 11.5. Coefficients de partage gaz/matrice de l'hexanoate d'éthyle obtenus dans des matrices aqueuses (0,1 ou 0,5 % NaCl) et dans des gels (1 % carraghénanes- ι avec 0,1, 0,3 ou 0,5 % NaCl) avec un modèle de type convectif ou de type diffusif. Les barres indiquent les intervalles de confiance à 95 %.....	133
Figure 12.1. Installation des sujets lors des analyses APCI-MS en conditions de dégustation.....	141
Figure 12.2. Compartimentation du système buccal utilisée dans le modèle étudié.....	143

Figure 12.3. Représentation des flux de matière dans le système « bouche ». Les flèches pleines représentent les transferts de composés d'arôme pris en compte dans les compartiments ; les flèches creuses représentent les flux d'air traversant les compartiments.....	146
Figure 12.4.A. Flux d'air pendant l'étape de respiration.....	148
Figure 12.4.B. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de mise en bouche du produit... 149	
Figure 12.4.C. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de conservation du produit en bouche.....	150
Figure 12.4.D. Transferts des composés d'arôme et flux d'air lors de l'étape de contraction de la cavité orale. 151	
Figure 12.4.E. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de contraction du pharynx..... 153	
Figure 12.4.F. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de la détente du pharynx et de la cavité orale.....	154
Figure 12.4.G. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de cloisonnement de la cavité orale.....	156
Figure 12.4.H. Transferts des composés d'arôme et flux d'air au retour de l'étape initiale.....	157
Figure 12.5. Signal de l'acétate d'éthyle (i89) du juge 6 (j6), lors de la consommation du produit CAS- (cas), lors de la quatrième répétition (r4), ainsi que la sortie du modèle associé. La première flèche indique le moment de la mise en bouche du produit et les suivantes indiquent les moments où le sujet déglutit. Le signal de l'acétone (ion 59), marqueur de la respiration, est représenté par un trait fin.....	158
Figure 12.6. Effet d'une perturbation (A) de $\pm 20\%$ du débit respiratoire Q_r sur la libération du butanoate d'éthyle (i117) en bouche. L'exemple fourni est le signal APCI-MS du juge 4 consommant le yaourt PLE- lors de la première répétition.....	160
Figure 12.7. Effet d'un décalage de (A) -3 s, (B) 0 et (C) +3 s des étapes de la déglutition sur la cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle (i145). L'exemple fourni est le signal APCI-MS du juge 4 consommant le yaourt PLE- au cours de la première répétition.....	162
Figure 12.8. Effet du changement du coefficient de transfert de matière (A) : dans le produit et (B) : dans le gaz sur la concentration en composé d'arôme dans la cavité nasale. Exemple du signal de l'hexanoate d'éthyle suivi au cours de l'essai par le juge 4 consommant le yaourt « cas- », troisième répétition.....	164
Figure 12.9. Effet du changement du volume des compartiments sur la cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle. (A) : volume de produit en bouche de 2, 5 ou 8 mL ; (B) : volume de gaz dans la cavité orale de 2, 5 ou 8 mL ; (C) : volume de gaz dans le pharynx de 20, 50 ou 80 mL ; (D) : volume de la cavité nasale de 120, 320 ou 520 mL. Les figures illustrent l'essai du juge 6 consommant le yaourt CAS-, lors de la 4ème répétition.....	165

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Coefficients de partage gaz/eau de composés d'arôme exprimés en rapport de concentrations à 30°C, déterminés à l'aide de la méthode PRV (Savary <i>et al.</i> , 2006a).....	15
Tableau 1.2. Coefficients de partage air/eau de composés d'arôme à 60, 70 et 80 °C, déterminés par la méthode PRV (Jouquand <i>et al.</i> , 2004).....	17
Tableau 6.1. Les types d'équations utilisées dans les modèles physiques du transfert.....	69
Tableau 9.1. Comparaison des coefficients de partage air-eau exprimés en rapport de concentration avec leur intervalle de confiance à 95 %, calculés en utilisant les différentes méthodes de traitement. Données expérimentales de Etre <i>et al.</i> (1993).	97
Tableau 9.2. Coefficient de partage air-eau de l'hexanal à 60 °C et les intervalles de confiance associés déterminés selon différentes méthodes de calcul. Données expérimentales de Jouquand <i>et al.</i> (2004).....	99
Tableau 9.3. Coefficients de partage air/eau de 12 composés d'arôme à 25 °C et les intervalles de confiances à 95 % associés. Comparaison des méthodes de détermination des coefficients de partage.	103
Tableau 10.1. Composition du prémix pour la préparation des yaourts, et viscosité complexe des 6 yaourts déterminée à faible contrainte (0,1 Pa). Les lettres a, b, c, d et e indiquent des différences significatives à $p < 0,05$ (test SNK) (Saint-Eve <i>et al.</i> , 2006a).	116
Tableau 10.2. Comparaison des coefficients de diffusion D_p de l'hexanoate d'éthyle à 25 °C dans l'eau et dans un gel (eau + 1% d'agar), ajustés aux données expérimentales. Les nombres entre crochets font référence aux bornes des intervalles de confiance à 95 %.	118
Tableau 10.3. Effet d'une variation de 50 % du coefficient de partage gaz/matrice sur l'ajustement du coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans le yaourt CAS-, $h=1$ cm, à 7 °C.....	120
Tableau 10.4. Effet d'une variation de 20 % de la hauteur de la couche de produit sur l'ajustement du coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans le yaourt PLE- à 10 °C.	121
Tableau 10.5. Coefficients de diffusion moyens de l'hexanoate d'éthyle déterminés dans les différents yaourts étudiés et leurs coefficients de variation.	122
Tableau 11.1. Coefficients de diffusion et coefficients de variation de l'hexanoate d'éthyle dans des matrices aqueuses (0,1 et 0,5 % NaCl) et dans des gels (1 % carraghénanes- ι avec 0,1, 0,3 ou 0,5 % NaCl).	134
Tableau 12.1. Concentration des composés d'arôme dans le yaourt et rapport m/z correspondant à leurs ions.	140
Tableau 12.2. Description des contacts pris en compte entre les compartiments du modèle étudié.....	143
Tableau 12.3. Dimensions des compartiments et grandeurs utilisées dans le modèle, pour la simulation de la libération de l'hexanoate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle depuis 5 g yaourt en bouche.	145
Tableau 12.4. Durée des étapes du modèle de la libération des composés d'arôme en bouche.	148

Sommaire

AVANT-PROPOS.....	1
INTRODUCTION	5
PARTIE 1 – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
1. TRANSFERT DES COMPOSÉS D'ARÔME ENTRE UNE MATRICE ALIMENTAIRE ET L'AIR	11
1.1. LES PROPRIÉTÉS D'ÉQUILIBRE.....	11
1.1.1. Définition du coefficient de partage gaz/matrice.....	12
1.1.1.1. Cas idéal.....	12
1.1.1.2. Cas général : comportement non idéal.....	13
1.1.1.3. Expression du coefficient de partage comme un rapport de concentrations	14
1.1.2. Notation et interprétation du coefficient de partage.....	15
1.1.2.1. Notation.....	15
1.1.2.2. Ordres de grandeur du coefficient de partage.....	15
1.1.3. Influence des facteurs opératoires sur le coefficient de partage.....	16
1.1.3.1. Effet de la concentration en composés d'arôme	16
1.1.3.2. Effet de la température	16
1.1.3.3. Effet de la composition de la matrice	17
1.1.4. Méthodes de détermination du coefficient de partage	19
1.1.4.1. Méthodes différentielles	19
1.1.4.2. Méthodes dynamiques d'espace de tête.....	19
1.1.4.3. Méthodes statiques	20
1.1.4.4. Conclusion sur les méthodes de détermination du coefficient de partage.....	25
1.2. LES PROPRIÉTÉS DE MOBILITÉ DES COMPOSÉS D'ARÔME.....	26
1.2.1. Transport de matière par diffusion	27
1.2.1.1. Expression de la diffusion	27
1.2.1.2. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion.....	29
1.2.1.3. Conclusion sur les méthodes de détermination du coefficient de diffusion	37
1.2.2. Expression du transfert de matière au passage d'une interface	37
1.2.2.1. Représentation générale.....	37
1.2.3. Modes de représentation du coefficient de transfert de matière aux interfaces.....	39
1.2.3.1. La théorie du film (Nernst, 1904).....	39
1.2.3.2. La théorie de pénétration.....	40
1.2.3.3. Relations empiriques entre nombres sans dimension.....	41
1.2.4. Conclusion	42
2. ÉTAT DE L'ART DES TRANSFERTS DES COMPOSÉS D'ARÔME ET DE LEUR MODÉLISATION DANS LES MATRICES ALIMENTAIRES	43
2.1. LIBÉRATION DES COMPOSÉS D'ARÔME DANS DES SYSTÈMES EXPÉRIMENTAUX SIMPLES	43
2.1.1. Effet des conditions opératoires sur la libération des composés d'arôme.....	43
2.1.1.1. Effet de la température	43
2.1.1.2. Effet de l'agitation des phases fluides	44
2.1.2. Effet de la composition des matrices.....	44
2.1.2.1. Effet de la matière grasse.....	44
2.1.2.2. Impact des protéines.....	45
2.2. LIBÉRATION DES COMPOSÉS D'ARÔME DANS LES SIMULATEURS BUCCAUX.....	46
2.2.1. Influence du flux d'air et de la dilution par la salive.....	46
2.2.1.1. Les modèles disponibles.....	46
2.2.2. La cellule de cisaillement.....	48
2.2.3. La gorge artificielle	49
2.3. LIBÉRATION DES COMPOSÉS D'ARÔME : LES ÉTUDES EN BOUCHE	51
2.3.1. Étude physiologique de la déglutition.....	52
2.3.1.1. Les différents compartiments impliqués dans la déglutition.....	54
2.3.1.2. La dilution par la salive et les flux respiratoires	55
2.3.1.3. La formation du bol alimentaire	55
2.3.1.4. La dimension temporelle de la déglutition.....	55
2.3.2. Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la déglutition.....	55
2.4. CONCLUSION	58
PARTIE 2 - DÉMARCHÉ DE LA MODÉLISATION.....	61

3. INTRODUCTION	63
4. DEFINITION DU SYSTEME A MODELISER	64
4.1. GEOMETRIE DU SYSTEME A MODELISER	64
4.2. LES VARIABLES INTERVENANT DANS LE MODELE.....	64
5. HYPOTHESES GENERALES APPLICABLES AUX DIFFERENTS SYSTEMES	66
5.1. DILUTION INFINIE.....	66
5.2. COMPOSITION DE LA MATRICE	66
5.2.1. Interactions entre les composés d'arôme.....	66
5.2.2. Effet des constituants de la matrice.....	66
5.3. CONTROLE DES CONDITIONS OPERATOIRES	67
5.3.1. Systèmes expérimentaux isothermes.....	67
5.3.2. Systèmes expérimentaux isochores et isobares	67
5.3.3. Matrices à pH constant	68
5.4. HYPOTHESES SUR LES MECANISMES	68
6. FORMULATION MATHEMATIQUE DU MODELE	69
6.1. TRANSFERT IMPLIQUANT UNE PHASE DE CONCENTRATION UNIFORME	70
6.2. TRANSFERT DANS UNE PHASE DE CONCENTRATION NON UNIFORME.....	71
6.3. CONDITIONS AUX LIMITES ENTRE DEUX PHASES.....	71
7. METHODE DE RESOLUTION NUMERIQUE DES SYSTEMES D'EQUATIONS	73
7.1. L'OUTIL DE RESOLUTION NUMERIQUE.....	73
7.2. LES METHODES DE RESOLUTION.....	73
7.3. DISCRETISATION D'UN SYSTEME D'EQUATIONS DIFFERENTIELLES	74
7.3.1. Discrétisation spatiale : des équations aux dérivées partielles aux équations différentielles ordinaires (EDO).....	74
7.3.2. Prise en compte des équations algébriques (EA).....	76
7.3.3. Résolution du système d'équations par discrétisation temporelle.....	77
7.4. L'ADIMENSIONNALISATION.....	77
7.4.1. Bilan du système d'équations avant l'adimensionnalisation.....	77
7.4.2. Introduction de nouvelles variables et réécriture du système	77
7.4.2.1. Introduction des nouvelles variables de l'adimensionnalisation	77
7.4.2.2. Réécriture du système d'équations.....	78
7.5. CHOIX DU SOLVEUR DU SYSTEME D'EQUATIONS	79
8. AJUSTEMENT DES PARAMETRES DU MODELE ET CALCUL DES INCERTITUDES	81
8.1. INTRODUCTION	81
8.2. ESTIMATION DES PARAMETRES AVEC LA METHODE DU MAXIMUM DE VRAISEMBLANCE	81
8.3. L'ALGORITHME D'AJUSTEMENT	83
8.4. CALCUL DES INCERTITUDES	83
8.5. CONCLUSION.....	84
PARTIE 3 – DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES COMPOSES D'AROME DANS LES MATRICES	85
9. DETERMINATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE PAR PRV	87
9.1. INTRODUCTION	87
9.2. METHODES DE DETERMINATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE ET DES INTERVALLES DE CONFIANCE	88
9.2.1. Équation de base de la méthode PRV.....	89
9.2.2. Détermination du coefficient de partage par régression linéaire	89
9.2.2.1. Méthode L_1 : série expérimentale unique.....	90
9.2.2.2. Méthode L_N : séries expérimentales multiples	91
9.2.3. Détermination du coefficient de partage par régression non linéaire	92
9.2.3.1. Méthode N_1 : série expérimentale unique	93
9.2.3.2. Méthode N_N : séries expérimentales multiples.....	93
9.2.4. Détermination paramétrique du coefficient de partage	94
9.2.4.1. Méthode P_1 : série expérimentale unique.....	94
9.2.4.2. Méthode P_N : séries expérimentales multiples	95
9.3. ESTIMATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE AIR/EAU DE COMPOSES D'AROME.....	95
9.3.1. Comparaison des méthodes sur des jeux de données publiés.....	95
9.3.2. Comparaison des méthodes sur un nouveau jeu de données.....	100
9.3.2.1. Obtention des données expérimentales	101

9.3.2.2. Exploitation des résultats.....	101
9.4. CONCLUSION	105
10. DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION	107
10.1. INTRODUCTION	107
10.2. DEMARCHE EXPERIMENTALE	107
10.2.1. Description du dispositif expérimental	107
10.2.1.1. La cellule de diffusion.....	107
10.2.1.2. Analyse de l'espace de tête.....	109
10.2.2. Protocole de mesure des cinétiques de libération.....	109
10.3. MODELE DU TRANSFERT DES COMPOSES D'AROME DANS LA CELLULE DE DIFFUSION	110
10.3.1. Hypothèses du modèle.....	110
10.3.1.1. Mécanisme limitant du transfert des composés d'arôme	110
10.3.1.2. Hypothèses et mécanismes du transfert des composés d'arôme	110
10.3.1.3. Conditions initiales du modèle (t=0)	111
10.3.1.4. Conditions aux limites.....	112
10.3.2. Représentation du modèle physique du transfert des composés d'arôme dans la cellule de diffusion	113
10.3.3. Estimation des paramètres et des intervalles de confiance.....	114
10.3.4. Matrices et composés d'arôme utilisés dans le cadre de cette étude.....	115
10.3.4.1. Composés d'arôme du réservoir d'arôme (L).....	115
10.3.4.2. Préparation des matrices.....	115
10.4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	116
10.4.1. Normalisation des données	116
10.4.2. Validation du modèle physique	117
10.4.2.1. Validation du système expérimental et du modèle sur des matrices de référence.....	117
10.4.3. Influence des paramètres du modèle sur l'ajustement du coefficient de diffusion.....	119
10.4.3.1. Effet du coefficient de partage air/produit (K_{AP}).....	119
10.4.3.2. Effet de la hauteur de produit dans la cellule.....	120
10.4.3.3. Effet des paramètres de la membrane.....	121
10.4.4. Obtention des coefficients de diffusion dans des matrices réelles	122
10.5. CONCLUSION	122
11. DETERMINATION SIMULTANEE DU COEFFICIENT DE PARTAGE ET DU COEFFICIENT DE DIFFUSION.....	125
11.1. INTRODUCTION	125
11.2. PARTIE EXPERIMENTALE	125
11.2.1. Objet de l'étude.....	125
11.2.2. Système expérimental : la cellule statique avec prélèvement dans l'espace de tête.....	125
11.2.3. Les étapes du protocole expérimental.....	126
11.3. HYPOTHESES ET MODELE DE LA LIBERATION DES COMPOSES D'AROME	127
11.3.1. Hypothèses	127
11.3.1.1. Hypothèses sur le transfert des composés d'arôme dans le système.....	127
11.3.1.2. Mécanisme limitant le transfert des composés d'arôme	127
11.3.1.3. Conditions initiales.....	127
11.3.1.4. Conditions aux limites.....	127
11.3.2. Modèle mécanistique de la libération des composés d'arôme.....	128
11.4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	129
11.4.1. Obtention des profils de concentration au cours de l'expérience.....	129
11.4.1.1. Profils de concentration des composés d'arôme dans le gaz	129
11.4.1.2. Profil de concentration des composés d'arôme dans la matrice.....	130
11.4.2. Comparaison entre les approches d'un transfert de type convectif ou diffusif dans la matrice ...	132
11.4.3. Estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques.....	133
11.4.3.1. Estimation du coefficient de partage	133
11.4.3.2. Détermination du coefficient de diffusion.....	134
11.4.4. Influence des principales sources d'incertitude expérimental sur la valeur des paramètres ajustés .	135
11.4.4.1. Concentration initiale dans la matrice et mesure de la concentration dans l'espace de tête.....	135
11.4.4.2. Durée de la mise à l'équilibre (étape 1).....	135
11.4.4.3. Durée et débit de la purge (étape 2).....	135
11.5. CONCLUSION	136
PARTIE 4 - ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE LIBERATION DES COMPOSES D'AROME EN BOUCHE	137
12. MODELISATION DE LA LIBERATION DES COMPOSES D'AROME DEPUIS LE YAOURT EN CONDITIONS <i>IN VIVO</i>	139
12.1. INTRODUCTION	139

12.2. PARTIE EXPERIMENTALE	139
12.2.1. Préparation des matrices aromatisées	139
12.2.2. Mesure des cinétiques de libération des composés d'arôme	140
12.2.2.1. Organisation des séances	140
12.2.2.2. Protocole de dégustation	140
12.2.3. Appareillage expérimental	141
12.2.4. Suivi de la respiration des sujets	142
12.3. HYPOTHESES ET MODELE DE LA LIBERATION DES COMPOSES D'AROME	142
12.3.1. Hypothèse sur le mécanisme de transport des composés d'arôme en bouche	142
12.3.2. Description du système « bouche »	142
12.3.3. Paramètres du modèle, conditions initiales et aux limites	143
12.3.3.1. Dilution par la salive	143
12.3.3.2. Les autres paramètres du modèle	144
12.3.3.3. Conditions initiales	145
12.3.3.4. Conditions aux limites	145
12.3.4. Modèle générique du transfert des composés d'arôme en bouche	146
12.3.5. Les étapes de la déglutition	147
12.4. RESULTATS ET DISCUSSION	157
12.4.1. Simulation des profils de concentration au cours de l'expérience	157
12.4.1.1. Description du signal des composés d'arôme dans la cavité nasale au cours du temps : exemple de l'acétate d'éthyle	158
12.4.1.2. Interprétation des mécanismes intervenant au cours du temps	158
12.4.2. Influence des principaux paramètres sur la cinétique de libération des composés d'arôme	160
12.4.2.1. Effet des variables liées à la respiration	160
12.4.2.2. Effet des variables liées à l'apport de salive	161
12.4.2.3. Décalage dans le temps	161
12.4.2.4. Coefficients de transfert de matière dans le produit et dans le gaz	162
12.4.2.5. Coefficients de partage	164
12.4.2.6. Dimensions des compartiments	164
12.5. CONCLUSION	166
PARTIE 5 - CONCLUSION GENERALE	169
REFERENCES	173
ANNEXES	184

Avant-propos

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du réseau technologique CANAL ARLE (Conception Assistée de Nouveaux Aliments, Arôme, Libération, Emballage), financé par le Ministère Français de la Recherche. Ce réseau rassemble 10 laboratoires publics et 15 partenaires privés. Il a pour objectif d'identifier les mécanismes physiques et physicochimiques expliquant la stabilité des arômes dans des matrices alimentaires conservées dans différents emballages, leur libération et leur perception en conditions de dégustation.

Les partenaires ont été choisis en raison de leur complémentarité pour mener à bien une étude pluridisciplinaire alliant des approches physico-chimique, sensorielle et de modélisation. Le projet s'appuie sur deux approches :

- une approche générique sur des systèmes simplifiés pour une meilleure connaissance des mécanismes en s'intéressant à plusieurs échelles d'observation (moléculaire, microscopique et macroscopique),
- des études sur des matrices représentatives d'aliments réels afin de délivrer des informations directement exploitables par les partenaires industriels. Afin de couvrir un large spectre de structures et de composés d'arôme, les matrices suivantes ont été retenues : un jus de fruit (jus d'orange), des gels de polyosides (bases fruit sur sucre) et des gels concentrés protéiques (fromages), des émulsions gélifiées (yaourts brassés) et des produits secs cuits foisonnés à base d'amidon (génoise).

Les travaux de recherche conduits par les différents partenaires dans le cadre du projet CANAL ARLE sont organisés en cinq groupes de travail (figure 0.1.) :

- Groupe 1 : Systèmes gélifiés sans matière grasse (gel de polyosides et gel protéique),
- Groupe 2 : Émulsions gélifiées (application aux produits laitiers frais),
- Groupe 3 : Interactions matrice - emballage (groupe transversal),
- Groupe 4 : Produits secs (génoise et biscuits secs),
- Groupe 5 : Modélisation des transferts et détermination des propriétés des composés d'arôme (groupe transversal).

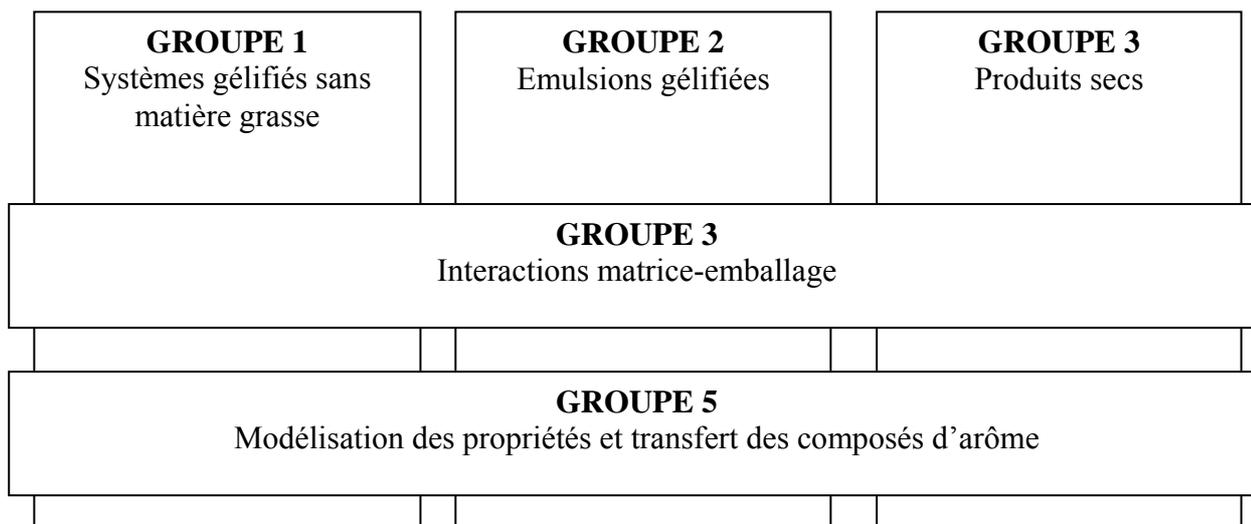


Figure 0.1. Représentation schématique des groupes de travail du réseau technologique CANAL – ARLE.

Ce projet de thèse s'inscrit dans le groupe de travail n° 5.

Les partenaires de ce groupe de travail sont l'Unité Mixte de Recherche Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires (LGMPA - INRA Grignon), l'UMR Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage (FARE - INRA Reims), l'UMR Flaveur Arôme Vision et Comportement du consommateur (FLAVIC - INRA Dijon) pour les laboratoires publics et Lactalis, Soredab, Bel et United Biscuit pour les partenaires privés.

Les travaux proposés par le groupe 5 ont pour but de mieux comprendre et de prédire l'impact des propriétés physicochimiques des constituants des produits alimentaires sur le comportement des composés d'arômes et sur leur disponibilité lors de la genèse du stimulus olfactif. Il s'agit d'identifier les mécanismes physiques et physicochimiques expliquant la libération de l'arôme dans les aliments. L'acquisition des données de libération et de perception est nécessaire à la construction de modèles de prédiction de la libération des composés d'arôme, à l'équilibre et en conditions dynamiques. L'objectif final est d'améliorer la maîtrise des qualités sensorielles des produits alimentaires et de pouvoir fournir une aide à la formulation.

De nombreuses collaborations avec des partenaires du réseau CANAL ARLE ont été établies par l'UMR GMMPA dans le cadre de ce travail de thèse :

- UMR FLAVIC - INRA Dijon (Elisabeth Guichard, Anne-Gaëlle Valade, Etienne Sémon et Isabelle Andriot) : outre les nombreux échanges méthodologiques, le travail expérimental du suivi en ligne de la libération des composés d'arôme par

spectrométrie de masse – ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI-MS Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry) a été réalisé à l'INRA de Dijon.

- UMR Sécurité et Qualité des Aliments Emballés (SCALE) - INRA Massy (Violette Ducruet) : traitement des données pour la détermination du coefficient de partage par la méthode de Variation des Rapports des volumes de Phases (thèse de Cecilia Berlinet).
- Il est également à noter une collaboration étroite existante entre ce travail et celui du groupe 2 (LGMPA - thèse Anne Saint-Eve). La localisation des personnes sur un même lieu de travail a bien évidemment facilité des échanges très enrichissants.

Cette thèse a fait l'objet de publications, de communications orales et de posters :

Articles parus dans des périodiques à comité de lecture

- **S. Atlan**, I.C. Trelea, A. Saint-Eve, I. Souchon and E. Latrille. (2006) « Processing gas chromatographic data and confidence interval calculation for partition coefficients determined by the Phase Ratio Variation (PRV) method ». Journal of chromatography A 1110, 146-155.
- A. Saint-Eve, A. Juteau, **S. Atlan**, N. Martin and I. Souchon (2006). « Complex viscosity induced by protein composition variation influences the aroma release of flavored stirred yogurt ». Journal of Agricultural and Food Chemistry 54(11): 3997-4004.

Articles soumis

- A. Juteau-Vigier, **S. Atlan**, I. Délérès, E. Guichard, I. Souchon and I.C. Trelea. « Simultaneous determination of partition and diffusion coefficients of aroma compounds in food matrices based on mechanistic analysis of static headspace systems » Journal of Agricultural and Food Chemistry (soumis le 30 Septembre 2006).

Articles en préparation

- I. Délérès, **S. Atlan**, I.C. Trelea, I. Souchon et M. Marin. « A new experimental device to determine the diffusivities of aroma compounds in complex food matrices » Journal of Agricultural and Food Chemistry (2007).

Communications courtes à un congrès international avec comité de lecture

- A. Saint-Eve, **S. Atlan**, I. Délérès, E. Guichard, E. Sémon, M. Marin, C. Tréléa and I. Souchon. « Mechanistic approach to explain in-mouth aroma release and perception:

case of dairy gels ». Présenté à International Union of Food Science and Technology (*IUFOST*), Nantes, Septembre 2006 (communication en table ronde).

- **S. Atlan**, A. Saint-Eve, I. Souchon, M. Marin and I.C. Trelea. « Mathematical modelling of aroma release from structured food matrices in consumption conditions ». Présenté à International Union of Food Science and Technology (*IUFOST*), Nantes, Septembre 2006 (Poster).
- I. Déléris, **S. Atlan**, I.C. Tréléa, C. Laverjat and I. Souchon « Diffusivity measurements of aroma compounds from complex food gels: design of an experimental device based on mass transfer modelling » Présenté à International Union of Food Science and Technology (*IUFOST*), Nantes, Septembre 2006 (Poster).

Communications sans actes

- **S. Atlan**, I. Souchon, A. Saint-Eve and I.C. Trelea « Optimisation du traitement des données obtenues par la méthode PRV pour la détermination de coefficient de partage ». *Réseau ITF « Interaction Texture Flaveur »*, Dijon, Avril 2005

Introduction

Les **composés d'arôme** sont des molécules de petite taille (<400 Da) appartenant à de nombreuses classes chimiques, ayant comme propriétés communes d'être **volatiles** dans l'atmosphère gazeuse et **odorantes** dans des conditions normales de pression et de température (Richard, 1992).

Le nombre de composés d'arôme dans un produit alimentaire est variable, et généralement de l'ordre de plusieurs centaines. Par exemple, on a identifié à ce jour **plus de 300 composés d'arôme dans la fraise** (Watson *et al.*, 2002), et plus de 800 pour le café (Grosch, 1998). Tous ces composés ne jouent pas le même rôle. Certains sont nécessaires à la note caractéristique du produit : on les appelle des composés clés de l'arôme. Ces molécules clés de l'arôme sont importantes pour la formulation d'un arôme simplifié.

Les composés d'arôme sont présents en **faible concentration** dans le produit (du ng/kg au mg/kg) et peuvent interagir avec les composants de la matrice alimentaire. Ils n'apportent **aucune contribution énergétique** aux aliments dans lesquels ils se trouvent mais jouent un rôle fondamental dans la **perception des aliments** et le plaisir que procure leur dégustation. Ainsi, l'arôme d'un produit alimentaire est un critère essentiel de la qualité organoleptique expliquant les choix et les préférences des consommateurs.

Les composés d'arôme sont responsables de la perception olfactive chez le consommateur. Ils peuvent être perçus de deux manières : par voie orthonasale (ce qui correspond à l'odeur) ou par voie rétronasale lorsque l'aliment est consommé en bouche, ce qui donne naissance à l'arôme. Lorsque le produit est mis en bouche, il est cisailé et les composés d'arôme sont libérés du produit vers l'air contenu dans la bouche. **Les composés** correspondent aux **stimuli sensoriels**. Ils sont libérés au cours du temps, en fonction de leurs propriétés physicochimiques, des interactions avec la matrice et des conditions de consommation (la température, la mastication, la dilution par la salive...). La quantification de ces composés au cours de la consommation devrait aider à comprendre les **mécanismes de perception** (Taylor, 2002). Le lien entre la dynamique de libération et la perception des composés d'arôme a fait l'objet de nombreuses études, s'intéressant notamment aux effets de la matrice ; par exemple, les composés d'arôme sont perçus plus intenses dans des gels de faible viscosité (Boland *et al.*, 2006).

Dans les industries agroalimentaires, **la formulation des aliments** est un aspect important. Les industries élaborent de nouveaux produits (ex : allégés en sucre et en matière grasse, ou enrichis en différents constituants) en s'appuyant principalement sur une modification des ingrédients majeurs, perturbant ainsi la disponibilité et **la libération des composés d'arôme** dans la matrice. Une longue et coûteuse reformulation aromatique encore souvent empirique est alors nécessaire. Une formulation plus raisonnée de l'arôme d'un produit passe par **la connaissance et une représentation des mécanismes gouvernant la dynamique de libération des composés d'arôme**.

Les travaux conduits au cours de cette thèse avaient pour objectif **la modélisation de la libération des composés d'arôme depuis un aliment vers un milieu gazeux** dans les systèmes dits *in vitro* et *in vivo* (la bouche du consommateur). La modélisation s'appuie sur la représentation des transferts des composés d'arôme. L'apport de la modélisation dans cette thèse se situe à différents niveaux :

- Elle a permis **la détermination de propriétés clés de la libération des composés d'arôme** dans des conditions données, dans des matrices complexes,
- Elle a fourni **une aide à la mise au point de systèmes expérimentaux**, pour l'identification et la détermination des paramètres de libération,
- Elle a conduit à **l'établissement d'un modèle de représentation et de prédiction de la libération des composés d'arôme lors de la déglutition d'un aliment**, basé sur une première étude physiologique du consommateur et sur la connaissance des paramètres de libération des composés d'arôme déterminés *in vitro* ;

A plus long terme, les livrables de la modélisation sont doubles :

- Au plan pratique, aider à la formulation raisonnée des produits aromatisés,
- Au plan de la connaissance, contribuer à déterminer la part des interactions sensorielles et des interactions physicochimiques responsables de la perception olfactive du produit.

Pour représenter la dynamique des composés d'arôme dans des systèmes multifactoriels, **nous avons privilégié les modèles mécanistiques**, où les phénomènes sont explicités. Ces modèles s'appuient sur l'écriture des lois de transfert des composés d'arôme. Grâce à des systèmes expérimentaux dédiés, l'exploitation des résultats à l'aide des modèles permet en premier lieu de déterminer les différentes propriétés physicochimiques, à savoir les propriétés d'équilibre aux interfaces et les propriétés de transfert des matrices alimentaires. Une fois ces propriétés

connues, elles peuvent être utilisées dans un modèle représentant les transferts des composés d'arôme en bouche pendant la dégustation d'un produit alimentaire semi-liquide.

La première partie de ce manuscrit est dédiée au **contexte scientifique** et comporte un premier chapitre qui présente **le transfert de matière** appliqué aux composés d'arômes (les propriétés à l'équilibre et dynamiques de la libération des composés d'arôme); le second chapitre présente **un état de l'art de la modélisation appliquée à la libération des composés d'arôme dans les matrices alimentaires**. Ce second chapitre permet de décliner les systèmes expérimentaux *in vitro* et *in vivo*, représentatifs de la libération en bouche qui ont fait l'objet d'une représentation des mécanismes.

La seconde partie est consacrée à **la démarche méthodologique de la modélisation**. Elle consiste à préciser les hypothèses et les méthodes de résolution dans le cadre de nos travaux. La méthode de résolution des équations des systèmes **et d'ajustement des paramètres** est également détaillée dans cette partie.

Dans la troisième partie sont présentées les mesures des propriétés physicochimiques des composés d'arôme à l'aide de trois systèmes expérimentaux et leurs modèles associés : le premier porte sur la **détermination du coefficient de partage gaz/matrice des composés d'arôme**, le second sur la **détermination du coefficient de diffusion des composés d'arôme dans les matrices alimentaires**, et le troisième modèle est basé sur un système expérimental qui permet de **déterminer simultanément le coefficient de partage et le coefficient de diffusion**.

La libération des composés d'arôme **lors de la mise en bouche de l'aliment et jusqu'à la fin des déglutitions successives est abordée** dans la quatrième partie. Des mesures en ligne de la libération des composés d'arôme ont été effectuées dans la cavité nasale de sujets lors de la consommation d'un produit alimentaire (système *in vivo*); un modèle du transfert des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire a été développé pour représenter et expliquer ces transferts.

La synthèse des résultats marquants de ce travail ainsi que les perspectives sont proposées dans la cinquième partie conclusive.

Partie 1 – Synthèse bibliographique

L'objectif de cette partie est de réaliser un bilan des connaissances sur les mécanismes de libération des composés d'arôme dans les matrices alimentaires. Les transferts des composés d'arôme sont dépendants des propriétés dynamiques et des propriétés d'équilibre qui sont examinées en premier lieu. L'obtention de ces propriétés constitue en effet un des objectifs de cette thèse. Pour les produits réels tels que les produits étudiés dans ce projet, les propriétés ne sont pas disponibles dans la littérature, et il est nécessaire de proposer les méthodes expérimentales pour les déterminer.

Le second objectif de la thèse était de proposer des modèles de représentation de la libération des composés d'arôme dans les matrices alimentaires. La seconde partie de la bibliographie est en conséquence axée sur la modélisation de la dynamique des composés d'arôme dans des systèmes expérimentaux *in vitro*, d'abord simples afin de déterminer les propriétés, puis se rapprochant de la bouche (système *in vivo*). La connaissance de la géométrie du système où se déroule la libération est essentielle, ce qui nous a conduit à dédier une partie de la bibliographie aux bases de la physiologie de la bouche humaine.

1. Transfert des composés d'arôme entre une matrice alimentaire et l'air

1.1. Les propriétés d'équilibre

Un soluté i présent dans une phase au contact d'une seconde phase évolue jusqu'à atteindre un **équilibre thermodynamique** (égalité des potentiels chimiques entre les phases, à une température fixée). C'est à partir de cet état d'équilibre que l'on peut définir le coefficient de partage d'un composé, qui rend compte de sa distribution dans chacune des phases (Poling *et al.*, 2000).

Le coefficient de partage, qui rend compte de l'affinité relative d'un soluté i présent entre deux phases, est une propriété utilisée dans de nombreux domaines : biochimique, médical, pharmacologique, ou encore dans le domaine environnemental avec l'étude de l'accumulation et de la dispersion des polluants. Le plus souvent, ce coefficient est défini comme un rapport de concentrations d'une molécule entre deux phases. Il s'applique aux couples de phases liquide/liquide ; liquide/solide ou gaz/liquide.

Le coefficient de partage est un paramètre essentiel pour la maîtrise de la qualité organoleptique des produits alimentaires. Ainsi, au cours de la conservation d'un aliment aromatisé, la connaissance du coefficient de partage des composés d'arôme entre la matrice et le matériau d'emballage est indispensable pour estimer sa perméabilité et donc sa perte au niveau de l'emballage (de Roos, 1997). De même, dans une matrice multiphasique telle qu'une émulsion, les propriétés de partage entre la phase aqueuse et la phase lipidique permettent de mieux comprendre le rôle de la teneur en matière grasse sur la rétention des composés d'arôme dans les produits (van Willige *et al.*, 2002).

L'écriture des transferts de matière nécessite la connaissance de la propriété de partage au niveau des interfaces. Il est supposé que l'équilibre thermodynamique est localement atteint au niveau de l'interface à tout instant. Ainsi, afin d'élaborer un modèle de représentation du transfert des composés d'arôme depuis une matrice vers un environnement gazeux *in vitro* ou *in vivo*, la connaissance de cette propriété est indispensable. **Les systèmes étudiés dans ce projet comportent en général une phase liquide ou un gel (la matrice) et une phase gazeuse** qui peut être l'espace de tête des flacons de mesure ou encore l'air présent dans la cavité buccale ou nasale.

Il existe plusieurs méthodes prédictives ou semi prédictives de calcul du coefficient de partage des composés organiques volatils entre deux phases liquide/gaz (composés d'arôme), basées sur : i) des données empiriques (par exemple : UNIFAC), ii) des méthodes prédictives basées sur des relations quantitatives entre les structures et les propriétés moléculaires des composés d'arôme (QSPR). Ces méthodes ne permettent pas de déterminer le coefficient de partage de manière analytique et nécessitent une grande quantité de données propres à la structure chimique de nombreux composés d'arôme pour être validées (Tehrany *et al.*, 2004 ; Chana *et al.*, 2006). De plus, les coefficients de partage disponibles par ce type d'approche sont rares pour les molécules d'intérêt de notre projet dans les matrices alimentaires complexes (par exemple le yaourt).

1.1.1. Définition du coefficient de partage gaz/matrice

Considérons un système, à température et pression données, composé d'une phase gazeuse (indiquée g) et d'une matrice (indiquée m) qui n'échange pas de matière avec l'extérieur (figure 1.1.). Chaque phase comporte un mélange de deux constituants i et j .

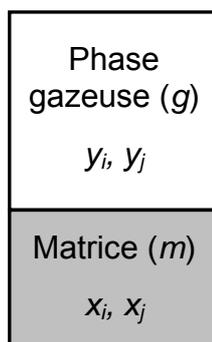


Figure 1.1. Système simple composé de deux phases contenant un mélange de deux composants i et j .

x_i et x_j sont les fractions molaires respectivement des composés i et j dans la matrice ; y_i et y_j , les fractions molaires dans la phase gazeuse.

1.1.1.1. Cas idéal

Dans le cas où la matrice se comporte comme un mélange de composants idéal (pas d'interaction entre les constituants), la **loi de Raoult** s'applique : **la pression partielle du constituant i dans la phase gazeuse (p_i)** est égale à la pression de vapeur saturante du constituant i ($P_i^0(T)$) multipliée par sa fraction molaire dans la matrice (x_i) (Poling *et al.*, 2000) :

$$p_i = x_i \cdot P_i^0(T). \quad \text{Eq. 1.1}$$

Si la phase gazeuse a un comportement idéal, elle obéit à la **loi de Dalton** : la pression partielle d'un constituant i (p_i) est le produit de la pression totale (P_T) par la fraction molaire du constituant i dans la phase gazeuse y_i :

$$p_i = P_T \cdot y_i. \quad \text{Eq. 1.2}$$

Dans notre exemple, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles des constituants dans le gaz :

$$P_T = p_i + p_j = x_i \cdot P_i^0(T) + x_j \cdot P_j^0(T). \quad \text{Eq. 1.3}$$

La **volatilité absolue** ou **coefficient de partage du constituant i entre la phase gazeuse et la matrice** (K'_{gm}) est définie comme le rapport des fractions molaires de ce constituant entre la phase gazeuse et la matrice :

$$K'_{gm} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i/P_T}{p_i/P_i^0(T)} = \frac{P_i^0(T)}{P_T}. \quad \text{Eq. 1.4}$$

Le coefficient de partage ainsi défini est directement **fonction de la pression de vapeur saturante du constituant** et de la pression totale dans le gaz.

1.1.1.2. Cas général : comportement non idéal

Des déviations à l'idéalité s'observent quand des interactions apparaissent entre les molécules constituant le mélange. La **loi de Raoult généralisée** s'applique alors pour définir la pression partielle du constituant i dans la phase gazeuse en équilibre avec le mélange (matrice) (Poling *et al.*, 2000) :

$$p_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^0(T), \quad \text{Eq. 1.5}$$

où γ_i est le coefficient d'activité du constituant i dans la matrice. Il rend compte de l'écart à l'idéalité du mélange. Le coefficient d'activité est fortement dépendant de la composition du mélange et dépend également de la température. Cependant, dans le cas où x_i est très faible ($x_i < 10^{-5}$), ce **qui est le cas des composés d'arôme dans une matrice alimentaire**, on considère que le coefficient d'activité est constant et prend sa valeur maximale notée γ_i^∞ . Ce cas particulier correspond au cas de **la dilution infinie**. En présence de plusieurs molécules d'arôme à très faible concentration dans une phase diluante (matrice), il sera considéré que chacune des molécules d'arôme interagit indépendamment l'une de l'autre avec la matrice et le coefficient d'activité à dilution infinie (γ_i^∞) pourra être appliqué à chaque composé d'arôme en mélange.

Le **coefficient de partage** K'_{gm} défini précédemment devient :

$$K'_{gm} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^\infty \cdot P_i^0(T)}{P_T} \quad \text{Eq. 1.6}$$

Le coefficient de partage est donc fonction du coefficient d'activité du constituant dans la matrice, de la pression de vapeur saturante dudit constituant et de la pression totale dans le gaz.

Les méthodes de détermination du coefficient de partage permettent de déduire γ_i^∞ à condition de connaître la pression de vapeur saturante par ailleurs (§ 1.1.4.).

La constante de Henry, notée He , correspond au produit de γ_i^∞ par la pression de vapeur saturante :

$$He = \gamma_i^\infty \cdot P_i^0(T) \quad \text{Eq. 1.7}$$

L'unité de la constante de Henry est le Pascal. À pression atmosphérique ($P_T=101\,325$ Pa), la constante de Henry est égale au coefficient de partage défini précédemment. Ainsi, **certain auteurs définissent le coefficient de partage par He** (Mahmud *et al.*, 2000).

1.1.1.3. Expression du coefficient de partage comme un rapport de concentrations

Il est parfois difficile de déterminer une fraction molaire, c'est en particulier le cas dans des matrices alimentaires complexes. Le coefficient de partage d'un constituant i entre la phase gazeuse et la matrice est alors exprimé par le rapport des concentrations en i dans chacune des phases :

$$K_{gm} = \frac{C_g^{éq}}{C_m^{éq}}, \quad \text{Eq. 1.8}$$

où $C_g^{éq}$ et $C_m^{éq}$ sont les **concentrations molaires ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) ou massiques ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)** du constituant i à l'équilibre dans la phase gazeuse et la matrice.

Qu'il soit exprimé en **rapport de fraction molaire**, K'_{gm} (éq. 1.6) ou sous forme d'un **rapport de concentrations**, K_{gm} (éq. 1.8), l'expression du coefficient de partage est sans dimension mais prend des valeurs numériques différentes. Le choix d'utiliser l'expression de K_{gm} ou de K'_{gm} **dépend de la méthodologie expérimentale** utilisée pour sa détermination

mais également de **l'utilisation** par la suite dans des équations dont l'homogénéité doit être respectée.

1.1.2. Notation et interprétation du coefficient de partage

1.1.2.1. Notation

Dans la suite de ce manuscrit, on désigne par K le terme « **coefficient de partage** » défini par un rapport de concentration entre deux phases, et on désigne par les indices AB de K_{AB} les phases entre lesquelles l'échange se réalise. Ainsi, K_{gm} est le coefficient de partage gaz/matrice où $K_{gm} = C_g^{eq} / C_m^{eq}$; à l'inverse, K_{mg} est le coefficient de partage matrice/gaz ($K_{mg} = C_m^{eq} / C_g^{eq}$).

1.1.2.2. Ordres de grandeur du coefficient de partage

Un coefficient de partage entre 2 phases A et B élevé ($K_{AB} \gg 1$) indique que **le composé se situe majoritairement dans la phase A**. Inversement, un composé ayant un petit coefficient de partage ($K_{AB} \ll 1$) **tend à rester préférentiellement dans la phase B**.

À titre d'exemple, le tableau 1.1. fournit les coefficients de partage gaz/eau de plusieurs composés d'arôme à 30°C. Les coefficients de partage sont tous très inférieurs à 1, ce qui signifie qu'à l'équilibre thermodynamique, les composés d'arôme se situent majoritairement dans l'eau. Ce tableau permet également de donner un ordre de grandeur des K_{gm} des composés d'arômes étudiés dans le cadre de notre projet ; ils sont en général compris dans une fourchette de 10^{-5} à 10^{-1} (en rapport de concentrations) pour une température comprise entre 20 et 30°C.

Tableau 1.1. Coefficients de partage gaz/eau de composés d'arôme exprimés en rapport de concentrations à 30°C, déterminés à l'aide de la méthode PRV (Savary *et al.*, 2006a).

<i>Composé d'arôme</i>	K_{gm}
Acétate d'éthyle	$1,62 \cdot 10^{-2}$
Diacétyl	$1,26 \cdot 10^{-3}$
Butyrate d'éthyle	$1,83 \cdot 10^{-2}$
Hexanal	$1,16 \cdot 10^{-2}$
Limonène	$2,51 \cdot 10^{-1}$
Hexanoate d'éthyle	$3,02 \cdot 10^{-2}$
Z-3-hexenol	$5,36 \cdot 10^{-4}$
Octanoate d'éthyle	$3,44 \cdot 10^{-2}$
Linalool	$3,87 \cdot 10^{-3}$

1.1.3. Influence des facteurs opératoires sur le coefficient de partage

Plusieurs facteurs peuvent influencer le coefficient de partage : **la température, le pH, les propriétés de la molécule (groupes chimiques, pression de vapeur saturante, taille...)** et **la composition du milieu (teneur en matière grasse ou en protéines...)**. Il existe de nombreux travaux sur les effets de ces différents facteurs sur la volatilité de certaines molécules en solution (Tehrany et Desobry, 2004 ; Linforth et Taylor, 2006).

1.1.3.1. Effet de la concentration en composés d'arôme

Dans le domaine de la dilution infinie, le coefficient de partage d'une molécule entre une phase liquide et une phase gazeuse est indépendant de la concentration. En dehors de ce domaine, le coefficient de partage augmente généralement avec la concentration dans la phase liquide (Buck *et al.*, 2001 ; Lazzara et Deen, 2004).

Des mesures expérimentales portant sur 5 composés d'arôme (l'hexanoate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle, le linalool et le diacétyl) dans l'eau ont montré que le coefficient de partage était indépendant de la concentration en composés d'arôme entre 1 et 32 mg·kg⁻¹ (Saint-Eve, 2006). Sachant que dans le cadre des études présentées dans le manuscrit, les composés d'arôme dans les matrices ont des concentrations de l'ordre de quelques mg·L⁻¹, nous pourrions adopter l'hypothèse de la **dilution infinie** (aucune interaction entre molécules). Le coefficient de partage est donc constant pour la gamme de concentration étudiée.

1.1.3.2. Effet de la température

Une augmentation de la température accroît l'agitation moléculaire et s'accompagne d'une augmentation de la pression de vapeur saturante, ce qui se traduit par une **augmentation du coefficient de partage air/matrice** (Ettre *et al.*, 1993 ; Jouquand *et al.*, 2004 ; Nongonierma *et al.*, 2006).

A titre d'exemple, le coefficient de partage air/eau de quelques composés d'arôme est donné dans le tableau 1.2. à différentes températures (Jouquand *et al.*, 2004). Le coefficient de partage est multiplié par 2 ou 3 suivant les composés d'arôme entre 60 et 80 °C.

Tableau 1.2. Coefficients de partage air/eau de composés d'arôme à 60, 70 et 80 °C, déterminés par la méthode PRV (Jouquand *et al.*, 2004).

<i>Composé d'arôme</i>	<i>Coefficient de partage ($K_{gm} \times 10^2$)</i>		
	<i>T=60 °C</i>	<i>T=70 °C</i>	<i>T=80 °C</i>
Hexanal	8,33±0,2	12,7±0,5	18,9±2
2-Octanone	7,46±0,4	12±1,9	18,5±1,5
Butanoate d'éthyle	8±0,16	12,4±0,6	16,7±0,7
2-Heptanone	3,9±0,16	7,14±0,34	10,3±0,2
1-Hexanol	0,85±0,06	1,33±0,05	2,02±0,2

L'évolution du coefficient de partage en fonction de la température résulte de la dépendance de γ_i et de P_i^0 avec la température (éq. 1.4, 1.5 et 1.6). Toutefois γ_i varie peu avec la température et c'est principalement P_i^0 qui varie de façon exponentielle selon la loi de Gibbs-Duheim, représentée dans les bases de données par **l'équation d'Antoine**. Cette relation donne la pression de vapeur d'un constituant pur en fonction de la température (Poling *et al.*, 2000) :

$$\text{Log}(P_{i(x)}^0) = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{Eq. 1.9}$$

La pression est exprimée en bar, la température en °C. Les paramètres A , B et C , dits paramètres d'Antoine, sont **déterminés de manière empirique** et ne sont valables que sur un intervalle de température donné. Certains sont disponibles sur le site de l'institut national des standards et de la technologie (webbook.nist.gov/), et dans le livre *Lange's Handbook of Chemistry* (Dean, 1999).

1.1.3.3. Effet de la composition de la matrice

Effet de la présence de matière grasse sur le coefficient de partage

Une grande partie des composés d'arôme sont hydrophobes. Ainsi, l'ajout de matière grasse entraîne une rétention des composés d'arôme dans la matrice. Les composés d'arôme sont retenus dans la phase lipidique et le coefficient de partage air/matrice décroît fortement par rapport à une matrice contenant peu ou pas de matière grasse (McNulty et Karel, 1973 ; Nongonierma *et al.*, 2006). La taille des gouttelettes de matière grasse n'a que peu d'influence sur le coefficient de partage, contrairement à la fraction en matière grasse de l'émulsion (van Ruth *et al.*, 2002a ; van Ruth *et al.*, 2002b). Buttery *et al.* (1973) ont proposé une équation permettant de déterminer le coefficient de partage air/émulsion d'un composé d'arôme à partir

de la connaissance de chaque coefficient de partage air/phase pure (eau ou matière grasse), avec :

$$K_{gm} = \frac{1}{x_{eau}/K_{gaz/eau} + x_{MG}/K_{gaz/MG}}, \quad \text{Eq. 1.10}$$

où K_{gm} , $K_{gaz/eau}$ et $K_{gaz/MG}$ les coefficients de partage gaz/matrice, gaz/eau et gaz/matière grasse ; x_{eau} et x_{MG} les fractions massiques en eau et en matière grasse dans l'émulsion. Les écarts observés entre les prédictions par ce modèle et les mesures expérimentales sont de l'ordre de 15 %. A titre d'exemple, le coefficient de partage gaz/matrice de l'hexanal pour une émulsion à 1 % de matière grasse est de $7,1 \cdot 10^{-3}$ et de $2,1 \cdot 10^{-3}$ pour une émulsion à 10 % de matière grasse (Buttery *et al.*, 1973).

Effet des protéines sur le coefficient de partage

Les protéines sont susceptibles de se lier avec les composés d'arôme par des interactions spécifiques. L'ajout de protéines dans la matrice entraîne généralement une **baisse du coefficient de partage** des composés d'arôme entre l'air et la matrice (Guichard, 2002). Les interactions mises en jeu peuvent être des liaisons réversibles (de nature hydrophobe ou électrostatique) ou irréversibles (réaction de la fonction carbonyle avec des groupements NH_2 libres) (Reiners *et al.*, 2000). De nombreuses études ont examiné les interactions entre la β -lactoglobuline et les composés d'arôme (Hansen et Booker, 1996 ; Guichard, 2002 ; Seuvre *et al.*, 2002). Par exemple, le coefficient de partage gaz/matrice de l'heptanone dans une matrice aqueuse diminue de 20 % quand on ajoute 4 % de β -lactoglobuline (Andriot *et al.*, 2000). Ces études ont été, pour la plupart, menées sur des protéines en milieu modèle. Les β -lactoglobulines sont susceptibles d'interagir avec de nombreux composés d'arôme appartenant à diverses familles chimiques : les aldéhydes (Sostmann et Guichard, 1998), les cétones (Andriot *et al.*, 2000) et les esters (Fabre *et al.*, 2002). En revanche, elles n'interagissent ni avec les méthyl-pyrazynes ni avec les acides à chaînes courtes (Sostmann et Guichard, 1998).

Effet des sucres sur le coefficient de partage

L'ajout d'un polysaccharide dans une matrice tend à entraîner une diminution du coefficient de partage air/matrice des composés d'arôme (Terta *et al.*, 2006). En revanche, l'ajout de sucres simples a un effet variable selon les molécules d'arôme étudiées pour des concentrations en glucose comprises entre 0 et 60 % (Nahon *et al.*, 2000). Une étude sur 40 composés d'arôme a également montré que l'ajout de sucres simples entre 0 et 65 % augmentait le coefficient de partage de 29 composés d'arômes (dont l'acétate d'isoamyle et

l'hexanoate d'éthyle) mais le diminuait pour 8 autres (par exemple le décanoate d'éthyle). Pour 3 composés d'arôme, le coefficient de partage reste inchangé.

A notre connaissance, il n'y a pas dans la littérature de modèle mathématique du coefficient de partage gaz/matrice de composés d'arôme qui soit fonction de la composition en polyosides ou en sucres simples.

1.1.4. Méthodes de détermination du coefficient de partage

La mesure de la quantité de composés d'arôme libérée d'une phase (une matrice alimentaire) vers une seconde phase du système (généralement une phase gazeuse), lorsque l'équilibre du système est atteint, permet d'estimer le coefficient de partage. La plupart du temps ces mesures sont réalisées à température, volume et pression fixés.

Les méthodes de détermination du coefficient de partage les plus utilisées peuvent être classées en 3 groupes : les méthodes différentielles, les méthodes dynamiques d'espace de tête et les méthodes statiques.

1.1.4.1. Méthodes différentielles

Ces méthodes sont basées sur les différences de comportement entre le solvant pur et les solutions diluées en étudiant une propriété particulière : le point d'ébullition (Raal, 2000), le point de condensation (Eckert et Sherman, 1996) ou la pression partielle (Alessi *et al.*, 1991). Les méthodes différentielles sont utilisées principalement pour déterminer des coefficients d'activité à dilution infinie (γ_i^∞), et permettent de remonter au coefficient de partage. Ces méthodes sont précises mais peu adaptées à des systèmes complexes et parfois polyphasiques tels que des aliments réels (Athes *et al.*, 2004).

1.1.4.2. Méthodes dynamiques d'espace de tête

La méthode dite de « Dilution exponentielle »

Il existe plusieurs types de méthodes dynamiques mais toutes sont issues de la méthode de dilution exponentielle. Elles diffèrent dans le choix du traitement des données récoltées.

Une quantité connue de matrice contenant les composés d'arôme est introduite dans un flacon de volume connu, puis agitée (Jouenne et Cruzet, 2000). Un gaz vecteur entraîne les composés volatils contenus dans le flacon. La concentration des composés d'arôme dans le gaz récupéré en sortie est suivie par chromatographie en phase gazeuse. On obtient alors des

surfaces de pic A , proportionnelles aux concentrations dans la phase gazeuse. Dans les premières minutes, cette concentration croît puis se stabilise et décroît rapidement de manière exponentielle. Le coefficient d'activité à dilution infinie γ_i^∞ est déterminé à **partir du profil de concentration obtenu expérimentalement lors de la décroissance exponentielle** (Duhem et Vidal, 1978 ; Jouenne et Crouzet, 2000) à partir de l'équation suivante :

$$\ln(A) = -\frac{Q}{R \cdot T} \cdot \frac{P_i^0(T)}{n} \cdot \gamma_i^\infty \cdot t + \ln(A_0), \quad \text{Eq. 1.11}$$

où A est la surface de pic donnée par chromatographie en phase gazeuse à l'instant t , A_0 la surface de pic extrapolée au temps initial, t le temps passé depuis l'introduction de la matrice (min), Q le débit volumique du gaz vecteur ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), n le nombre de moles du solvant dans la matrice (mol), R la constante universelle des gaz parfaits exprimée en $\text{mL} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température (K) et $P_i^0(T)$ la pression de vapeur saturante du composant i (atm).

La dilution exponentielle est une méthode permettant d'accéder au γ_i^∞ à partir duquel il est possible de calculer le coefficient de partage, si l'on connaît la pression de vapeur saturante du composé pur. Cette technique peut être utilisée pour un grand nombre de composés d'arôme, sauf ceux de très faible volatilité (Leroi, 1977 ; Jouenne et Crouzet, 2000). Dans le cas de concentrations très faibles ($3 \cdot 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) dans la matrice, le débit de gaz vecteur peut être abaissé (autour de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Cette méthode n'est pas adaptée pour les matrices complexes comme les gels ou dans le cas de composés d'arôme en mélange car le suivi de la décroissance exponentielle de chaque molécule par chromatographie devient difficile. Par ailleurs, la nécessité de connaître la valeur de la pression de vapeur saturante du composé pur pour accéder au coefficient de partage rend son utilisation difficile.

1.1.4.3. Méthodes statiques

Méthode statique de détermination du coefficient de partage avec étalonnage en phase liquide (Liquid Calibration - Static Headspace, LC-SH)

Il s'agit de la méthode la plus répandue depuis les années 1970 (Buttery *et al.*, 1969) liée directement à la définition du coefficient de partage. Le coefficient de partage air/matrice est déduit de la mesure expérimentale des concentrations des composés d'arôme dans le gaz et dans la matrice à l'équilibre. Pour déterminer les concentrations dans la matrice, on peut

effectuer une extraction liquide/liquide des composés d'arôme, puis un étalonnage externe. Cette méthode est largement utilisée (Nahon *et al.*, 2000).

La quantification des composés d'arôme dans la matrice après atteinte de l'équilibre peut être une source d'erreur. Certains auteurs considèrent que la concentration à l'équilibre est très proche de la concentration initiale, en raison de la faible volatilité des composés d'arôme. Par ailleurs, la quantification des composés d'arôme dans la phase gazeuse est rendue possible grâce à un étalonnage externe réalisé en phase liquide entraînant un biais dû aux deux modes d'injection : liquide et gazeux.

Les principaux facteurs d'erreur proviennent de l'étape d'extraction liquide/liquide qui peut être incomplète, mais aussi de l'étalonnage externe. Des erreurs sur la quantification des composés d'arôme dans la matrice sont possibles car il est admis que la quantité initiale de composés d'arôme dans la matrice est égale à celle de la matrice une fois à l'équilibre (Nahon *et al.*, 2000).

Etalonnage en phase vapeur (Vapour Phase Calibration, VPC)

Cette méthode a été mise en place par Kolb *et al.* (1992). La détermination du coefficient de partage est basée sur le même principe que précédemment, mais en s'affranchissant de l'utilisation des deux modes d'injection.

Supposons une matrice de volume V_m contenant une quantité m^0 de composé d'arôme que l'on place dans un flacon de volume total V_v . La phase gazeuse a un volume $V_g = V_v - V_m$. Une fois le système à l'équilibre, on définit le coefficient de partage en rapport de concentrations ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) comme suit :

$$K_{gm} = \frac{C_g}{C_m} = \frac{m_g}{m_m} \cdot \frac{V_m}{V_g}, \quad \text{Eq. 1.12}$$

avec m_m la masse de composé d'arôme restant dans la matrice :

$$m_m = m^0 - m_g. \quad \text{Eq. 1.13}$$

La surface de pic A_g issue de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête est proportionnelle à la concentration dans la phase gazeuse C_g au facteur F près, qui correspond au facteur de réponse du détecteur. F peut alors être simplement déterminé par étalonnage externe d'un échantillon de quantité connue du composé d'arôme dans un flacon.

Dans cette optique, une quantité m_0 est injectée dans un flacon vide, et on suppose que l'équilibre est atteint à une température donnée. La surface de pic A^{calib} résultante est utilisée pour étalonner la concentration C_g^{calib} dans l'équation suivante :

$$C_g^{calib} = \frac{m^0}{V_v} = F \cdot A^{calib}, \quad \text{Eq. 1.14}$$

$$m^0 = F \cdot A^{calib} \cdot V_v. \quad \text{Eq. 1.15}$$

La concentration et la quantité de composé d'arôme dans la phase gazeuse du flacon contenant la matrice à l'équilibre sont données par les équations suivantes :

$$C_g = \frac{m_g}{V_g} = F \cdot A_g, \quad \text{Eq. 1.16}$$

$$m_g = F \cdot A_g \cdot V_g. \quad \text{Eq. 1.17}$$

La quantité de composé d'arôme présente dans la matrice s'obtient par différence :

$$m_m = F \cdot (A^{calib} V_v - A_g \cdot V_g). \quad \text{Eq. 1.18}$$

Le coefficient de partage se déduit des équations précédentes, avec :

$$K_{gm} = \frac{m_g}{m_m} \cdot \frac{V_m}{V_g} = \frac{F \cdot A_g \cdot V_g}{F \cdot (A^{calib} \cdot V_v - A_g \cdot V_g)} = \frac{A_g \cdot V_g}{A^{calib} \cdot V_v - A_g \cdot V_g}. \quad \text{Eq. 1.19}$$

Les principales sources d'erreur de cette méthode sont dues à la précision de l'étalonnage et surtout à la connaissance exacte de la quantité de composé d'arôme vaporisée dans le flacon vide et de celle initialement présente dans la matrice. En règle générale, après aromatisation d'une matrice alimentaire, la quantité de composé d'arôme n'est pas connue avec précision, notamment à cause des pertes possibles lors des différentes manipulations de la matrice.

Il existe une variante de la méthode VPC avec utilisation d'une grande quantité de composé pur dans le flacon pour l'étape d'étalonnage. La pression de vapeur saturante est ainsi atteinte dans la phase gazeuse et on effectue les mesures à différentes températures afin de réaliser la droite d'étalonnage (Whitehead et Sandler, 1999). Cette droite permet de déterminer la concentration en phase gazeuse à l'équilibre avec la matrice. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que l'étalonnage et la mesure sont tous deux réalisés en phase gazeuse. Cependant, afin de remonter au coefficient de partage, il est nécessaire de connaître la loi de variation de la pression de vapeur saturante du composé étudié avec la température (loi d'Antoine).

Les étapes **d'étalonnage et d'échantillonnage** sont essentielles et sont bien souvent des **sources d'erreurs** (Chaintreau et al., 1995). Pour cette raison, un second groupe de méthodes statiques **ne nécessitant pas d'étalonnage** a été développé.

Variation du rapport des volumes de phases (Phase Ratio Variation, PRV)

La méthode PRV, initialement proposée par Ettre *et al.* (1993) permet de déterminer le coefficient de partage en s'affranchissant de l'étalonnage du détecteur. Le principe de la méthode est de mesurer la quantité de matière dans plusieurs flacons contenant différents volumes de matrice.

Initialement, chaque flacon de volume V_v est rempli d'un volume V_m mesuré de matrice, de concentration initiale en composé d'arôme C_m^0 . On suppose que le flacon ne contient pas de composé d'arôme initialement. La quantité de composé d'arôme dans le système est conservée au cours du temps. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, les composés d'arôme sont répartis entre la matrice ($C_m \cdot V_m$) et la phase gazeuse ($C_g \cdot V_g$) et vérifient le bilan matière :

$$C_m^0 \cdot V_m = C_m \cdot V_m + C_g \cdot V_g . \quad \text{Eq. 1.20}$$

La mesure effectuée est une surface de pic A issue de l'analyse de l'espace de tête. Elle est proportionnelle à la concentration dans la phase gazeuse C_g au facteur F près, qui correspond au facteur de réponse du détecteur. F est propre à chaque molécule, avec :

$$A = F \cdot C_g . \quad \text{Eq. 1.21}$$

Soit β le rapport entre le volume de gaz et celui de la matrice dans le flacon :

$$\beta = V_g / V_m . \quad \text{Eq. 1.22}$$

En divisant les membres du bilan matière (éq. 1.20) par C_g , et à l'aide de la variable β , la relation entre la surface de pic et le coefficient de partage gaz/matrice peut être établie :

$$A = \frac{F \cdot C_m^0}{K_{gm}^{-1} + \beta} . \quad \text{Eq. 1.23}$$

Les séries expérimentales sont constituées de plusieurs mesures pour lesquelles le rapport des volumes de phases β change. Expérimentalement, il est possible de réaliser des rapports de volumes de phases allant de 2 à 400.

Afin de déterminer le coefficient de partage, Ettre *et al.* (1993) écrivent l'équation 1.23 sous la forme suivante :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{F \cdot C_m^0} \cdot \beta + \frac{K_{gm}}{F \cdot C_m^0}. \quad \text{Eq. 1.24}$$

Dans cette équation, F , C_m^0 et K_{gm} sont supposés constants. Les seules variables sont A et β . Il s'agit donc d'une équation linéaire du type $y=a \cdot x+b$, avec $x=\beta$, $y=1/A$, $a=1/(F \cdot C_m^0)$ et $b=K_{gm}/(F \cdot C_m^0)$. On a alors $K_{gm}=b/a$. Ainsi, K_{gm} peut être déterminé en traçant $1/A$ en fonction de β . On le déduit de la pente de la droite passant au mieux par les différents points expérimentaux et de l'ordonnée à l'origine.

La résolution de cette équation passe donc classiquement par une régression linéaire (Ettre *et al.*, 1993 ; Jouquand *et al.*, 2004). Toutefois, ce type de résolution entraîne un biais dans l'estimation du coefficient de partage.

L'avantage de la méthode réside dans la détermination du coefficient de partage qui ne nécessite ni la connaissance d'un γ_i^∞ ou de la pression de vapeur saturante du composé pur, ni un étalonnage. Cependant, les limites de cette méthode sont liées à la précision analytique de l'appareillage, puisque les mesures portent sur de petites différences de concentration. Elles reposent également sur la difficulté de mise en œuvre expérimentale, à savoir déposer avec précision un petit volume de matrice (entre 50 et 2000 μL) dans les flacons.

Partage à l'équilibre dans des systèmes fermés (Equilibrium Partitioning In Closed Systems, EPICS)

Cette méthode repose sur une mesure du rapport de concentration dans l'espace de tête de plusieurs flacons à l'équilibre contenant initialement une quantité égale de composés d'arôme, mais des volumes de matrice différents (Gossett, 1987). Il s'agit d'une méthode analogue à celle de la PRV, où des volumes de matrice différents sont également utilisés, mais au lieu d'avoir une concentration constante en composés d'arôme, on utilise une quantité constante en composés d'arôme.

La principale limite de cette méthode repose sur la préparation des échantillons. En effet, il est nécessaire d'avoir des flacons dans lesquels la quantité de composés d'arôme est constante et connue avec précision. De plus, pour des composés peu solubles, il est difficile d'introduire de faibles quantités dans les flacons sans atteindre la limite de solubilité des composés.

1.1.4.4. Conclusion sur les méthodes de détermination du coefficient de partage

Le coefficient de partage entre une phase et un gaz est une propriété caractéristique du système à l'équilibre. Les méthodes disponibles à ce jour s'appuient toutes sur des mesures par chromatographie en phase gazeuse, mais présentent des seuils de sensibilité différents suivant le type d'injection (en phase gazeuse ou en phase liquide) lors de la mise en œuvre expérimentale.

Toutes les méthodes présentées ne sont pas valides pour des matrices complexes, ou pour des composés d'arôme en mélange. Certaines méthodes de détermination sont **expérimentalement difficiles à mettre en oeuvre** (EPICS) ou **nécessitent un étalonnage externe** (LC-SH, VPC).

Nous avons également vu qu'il existait plusieurs sources d'erreur dans la détermination du coefficient de partage, notamment la connaissance exacte de la concentration initiale de la matrice et l'étalonnage du détecteur. **La méthode PRV semble la plus adaptée** car elle permet de s'affranchir d'une de ces erreurs expérimentales (l'étalonnage du détecteur) et car elle est relativement simple à mettre en œuvre.

<p>Nous avons présenté la propriété qui caractérise la répartition des composés d'arôme entre deux phases à l'équilibre, sa notation et les méthodes de détermination. Nous allons maintenant nous attacher aux propriétés dynamiques de la libération des composés d'arômes au sein d'une matrice.</p>

1.2. **Les propriétés de mobilité des composés d'arôme**

La quantification de la mobilité des composés d'arôme est un élément déterminant dans la compréhension des **mécanismes de libération** dans une matrice alimentaire dès son étape d'élaboration jusqu'au processus de consommation.

Le transfert des composés d'arôme peut avoir lieu **vers le gaz qui entoure l'aliment** (au cours du procédé, dans la bouche) ou encore **vers l'emballage** (pendant le stockage). Dans tous les cas, le système tend vers **un état d'équilibre thermodynamique**, c'est-à-dire vers l'égalité des potentiels chimiques des composés d'arôme entre les différentes phases du système. La mobilité des molécules d'arôme peut être étudiée au sein d'une même phase (transport) ou entre plusieurs phases (transfert).

Après avoir précisé les hypothèses de l'étude des transferts de matière dans le cadre de notre projet, nous nous attacherons à présenter deux mécanismes de transfert de matière rencontrés : la diffusion et la convection, et les propriétés respectives.

De nombreuses forces motrices peuvent être à l'origine du transport de molécules au sein d'un milieu : les différences de potentiel chimique et/ou de température, et/ou de pression, un entraînement global (convection), des interactions de nature électrique ou encore un couplage avec une autre espèce chimique.

Dans le cadre de l'étude de la mobilité des composés d'arôme, plusieurs simplifications ont été adoptées :

a) Interactions moléculaires entre composés d'arôme

Un produit alimentaire (complexe) peut contenir un grand nombre de composés d'arôme différents, mais tous sont présents à des doses très faibles. Les niveaux usuels des concentrations (de l'ordre de quelques $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) permettent de poser l'hypothèse que les composés d'arôme se trouvent dans des conditions de **solutions infiniment diluées**, c'est-à-dire que **les interactions moléculaires sont nulles entre les composés d'arôme**.

b) Réactions chimiques au sein de l'aliment

Les réactions ne sont pas considérées, car dans les cas d'études caractéristiques de notre projet leur importance est supposée négligeable devant les phénomènes de transfert de matière.

c) Température et pression

Les effets de la température et des forces de pression ne sont pas pris en compte. Que ce soit pour les études expérimentales *in vitro* ou *in vivo*, les systèmes considérés sont à **température constante** et à **pression atmosphérique**. Dans le cadre de cette thèse, les expériences ont été conduites à une température proche de celle du produit en bouche, en pratique autour de 20 °C (Paci Kora, 2004).

Dans le cadre de notre étude, **la mobilité des composés d'arôme résulte de la différence de potentiel chimique et/ou de l'entraînement (par convection)**.

Deux mécanismes sont à mettre en évidence dans les transferts de matière : la **diffusion** et la **convection**. La **diffusion** correspond au transport des molécules dans une phase, sans intervention de forces extérieures autres que la différence de potentiel chimique. La **convection** correspond à l'action d'une force extérieure ; elle peut être **naturelle** ou **forcée**. Un gradient de température peut être à l'origine d'une **convection naturelle**. La **convection forcée** résulte d'un transfert de quantité de mouvement. Elle est caractéristique des systèmes agités, comme par exemple la bouche. La **diffusion** et la **convection** sont les deux mécanismes qui gouvernent les transferts de matière des composés d'arôme dans les systèmes étudiés.

1.2.1. Transport de matière par diffusion

Dans une phase homogène, le potentiel chimique d'une espèce est proportionnel à sa concentration. Ainsi, les flux de matière à l'intérieur d'une phase donnée sont exprimés en fonction des concentrations.

1.2.1.1. Expression de la diffusion

Lors de la conservation d'un aliment et en l'absence d'agitation extérieure (état statique), la diffusion des composés d'arôme s'opère **suivant le gradient de potentiel chimique** (et donc de concentration) et tend à abolir ce dernier. La diffusion se traduit par un mouvement aléatoire au niveau moléculaire dit « **mouvement brownien** ».

La première loi de Fick

Lors de la représentation de la diffusion pure de **façon macroscopique** au sein d'un système composé d'une phase, la densité de flux de matière \vec{j} ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) est proportionnelle au gradient local de concentration $\overrightarrow{\text{grad}} C$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-4}$). La constante de proportionnalité est appelée **coefficient de diffusion** D ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et la diffusion dans ces conditions est dite « fickienne » (Fick, 1855) :

$$\vec{j} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C. \quad \text{Eq. 1.25}$$

Sur une dimension ($0x$), la densité de flux de matière s'écrit :

$$j = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}. \quad \text{Eq. 1.26}$$

La diffusion pure « fickienne » ne s'applique qu'en l'absence d'interactions entre la molécule qui diffuse et les autres molécules :

- Cette condition est remplie pour les composés d'arôme utilisés car les solutions sont supposées infiniment diluées.
- Elle doit être aussi vérifiée entre les molécules d'arôme et les autres molécules de la matrice étudiée (absence d'entraînement par un solvant tel que l'eau par exemple).

L'équation de la première loi de Fick (éq. 1.26) est appliquée à tout instant. Afin d'obtenir un profil de concentration dans le temps, la première loi de Fick est combinée avec un bilan matière local (l'équation de continuité) pour donner **la seconde loi de Fick**.

La seconde loi de Fick

La densité de flux en chaque point varie avec le temps. À partir de la **première loi de Fick**, on applique la loi de la conservation des espèces dans un volume élémentaire entre les coordonnées x, y, z et $x+dx, y+dy, z+dz$ (figure 1.2.).

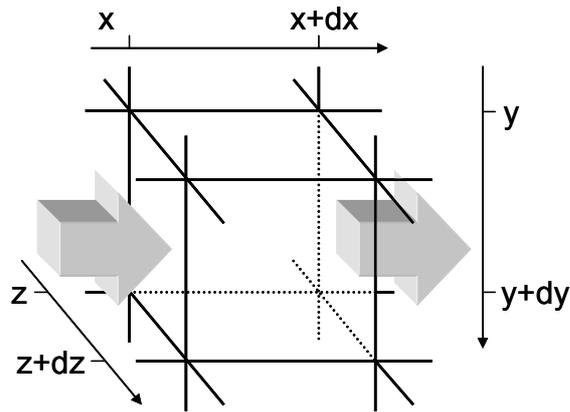


Figure 1.2. Représentation du flux de matière (flèches grises) entre deux points de coordonnées x, y, z et $x+dx, y+dy, z+dz$.

L'équation de continuité indique que la variation de la quantité d'espèces dans un volume est égale au bilan des flux entrant et sortant (Cussler, 1997) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}. \quad \text{Eq. 1.27}$$

On obtient ainsi la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \left(D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C \right). \quad \text{Eq. 1.28}$$

En supposant que **le coefficient de diffusion est constant**, et en écrivant l'équation sur une dimension ($0x$), il vient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad \text{Eq. 1.29}$$

Cette équation possède des solutions analytiques différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions décrivent le profil de concentration C en fonction de la position x et de l'instant t et permettent de remonter au coefficient de diffusion D dans les situations expérimentales appropriées.

1.2.1.2. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion

Plusieurs systèmes expérimentaux ont été développés afin de déterminer le coefficient de diffusion de molécules cibles. Nous nous intéressons aux systèmes expérimentaux utilisés pour déterminer le coefficient des composés d'arôme dans des matrices de type gélifiées.

Cellule à diaphragme (diaphragme de Stokes)

Principe et hypothèses

Le principe de cette méthode repose sur l'établissement d'un profil de concentration dans une membrane poreuse.

Le système est composé de deux fluides séparés par une membrane poreuse (Stokes, 1950 ; Choy *et al.*, 1974 ; Schneeberger, 1979). La membrane est d'une faible épaisseur et le volume de fluide qu'elle contient est très inférieur au volume occupé par les deux fluides séparés. Le régime de transfert dans la membrane peut alors être supposé permanent (indépendant du temps) et la concentration uniforme au sein des deux fluides agités (figure 1.3.). Les composants des fluides ne doivent pas obstruer les pores du diaphragme. Cette méthode n'est pas adaptée aux fluides visqueux (Voilley et Bettenfeld, 1985) car ils ne sont pas parfaitement agités aux abords du diaphragme.

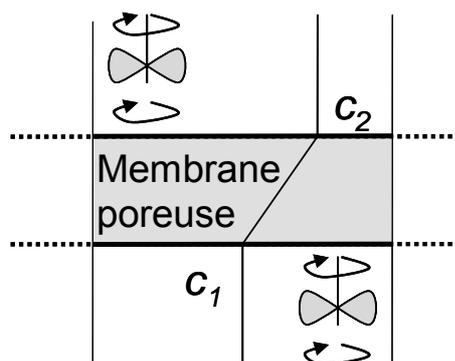


Figure 1.3. Représentation schématique du diaphragme de Stokes.

Théorie

A l'instant initial, les deux fluides ont des concentrations différentes en soluté $C_1(0)$ et $C_2(0)$ dont on veut connaître la mobilité. Les fluides sont agités pour avoir une concentration uniforme dans chaque compartiment. La mesure du coefficient de diffusion se fait par la mesure de la concentration dans les deux phases à un instant t , suivant la relation (Cussler, 1997) :

$$D = \frac{1}{\beta \cdot t} \cdot \ln \left(\frac{(C_1(0) - C_2(0))}{(C_1(t) - C_2(t))} \right), \quad \text{Eq. 1.30}$$

où β est une constante caractéristique du diaphragme (en m^{-2}), et t le temps (en s). La fonction logarithme contient la différence de concentration entre les deux phases au temps initial et au

temps t . Ce protocole de détermination requiert une méthode précise d'analyse de la concentration du composé dans chacune des phases.

Cette méthode a été utilisée afin de déterminer des coefficients de diffusion de composés d'arôme dans des solutions de glucides et de chlorure de calcium (Voilley, 1975), dans des solutions diluées de sucres simples et de polyéthylène glycol (Voilley et Simatos, 1980) ainsi que dans des solutions de saccharose (Frey et King, 1982). Par exemple, les coefficients de diffusion ont été déterminés pour l'acétone ($1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le 2-propanol ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et le n-hexanal ($6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 25 °C dans une solution de glucose à 15 % (Voilley et Simatos, 1980).

Profil de concentration dans les gels

Principe et hypothèses

Le système considéré est un tube clos en verre (ou autre matériau inerte), contenant le produit aromatisé pour une moitié de la longueur du tube, mis en contact (supposé parfait) avec le produit non aromatisé occupant l'autre moitié du tube (Voilley et Bettenfeld, 1985). Le profil de concentration initial est représenté sur la figure 1.4. Après un temps t , des coupes fines du produit sont réalisées (l'échantillon peut être rapidement congelé si le produit n'est pas gélifié). La concentration dans chaque coupe fine est ensuite mesurée par extraction dans un solvant pour en déduire le profil (figure 1.4.).

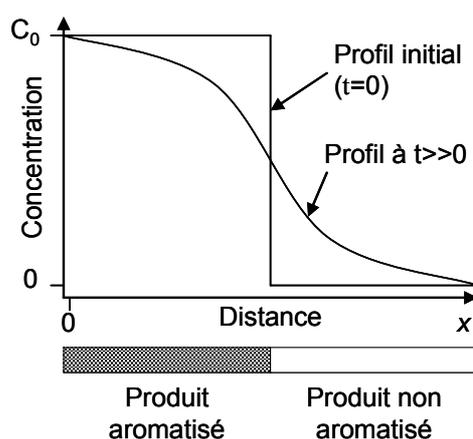


Figure 1.4. Profils de concentration aux différents temps de l'expérience.

Théorie

En utilisant une solution à la seconde loi de Fick selon le modèle du corps semi infini (Voilley et Bettenfeld, 1985), on peut déterminer le coefficient de diffusion :

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right), \quad \text{Eq. 1.31}$$

où $C(x,t)$ correspond à la concentration de la tranche située à l'abscisse x , C_0 la concentration initiale dans le produit aromatisé et erfc la fonction d'erreur complémentaire définie par :

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_x^\infty e^{-t^2} dt. \quad \text{Eq. 1.32}$$

Cette méthode est principalement utilisée pour des matrices gélifiées solides car les deux matrices mises en contact ne doivent pas se mélanger. La principale limite de cette méthode est liée à la cinétique lente de la diffusion sur des temps courts. La mesure de la concentration doit donc s'opérer dans des tranches les plus fines possibles au niveau de l'interface. Des durées trop longues posent le problème de la stabilité du produit alimentaire.

Ce dispositif a été mis en œuvre pour déterminer le coefficient de diffusion de l'acétone ($1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), de l'acétate d'éthyle ($9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et du 2-propanol ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans des gels d'agar contenant 50 % de dextrose (Voilley et Bettenfeld, 1985).

Récupération de fluorescence après photoblanchiment (FRAP)

Cette technique appelée FRAP (Fluorescence Recovery After Photobleaching) est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion d'une molécule fluorescente dans une phase liquide ou gélifiée, observable entre lame et lamelle sous un microscope à fluorescence (Carrero *et al.*, 2003 ; Seiffert et Oppermann, 2005).

Principe : photoblanchiment et récupération du signal au cours du temps.

Une sonde fluorescente est couplée aux molécules cibles (ou la molécule cible est elle-même naturellement fluorescente). Le signal observé sous microscope à fluorescence correspond uniquement au signal des molécules fluorescentes. Le principe du photoblanchiment est d'illuminer fortement une zone cible de la partie observée afin de supprimer la fluorescence du milieu de manière irréversible. Les sondes fluorescentes réagissent avec l'énergie lumineuse, perdent des électrons et forment des radicaux libres.

Le principe est schématisé sur la figure 1.5. A l'instant t_0 , le photoblanchiment a supprimé la fluorescence des molécules sur une zone d'intérêt (le disque au centre). Suite au mouvement brownien des molécules, le signal de fluorescence de la zone d'intérêt s'intensifie au cours du temps jusqu'à devenir uniforme avec le milieu autour de la zone d'intérêt. Si le milieu est une

réserve ‘infinie’ de molécules fluorescentes, alors le signal récupéré à t_∞ est identique au signal de départ.

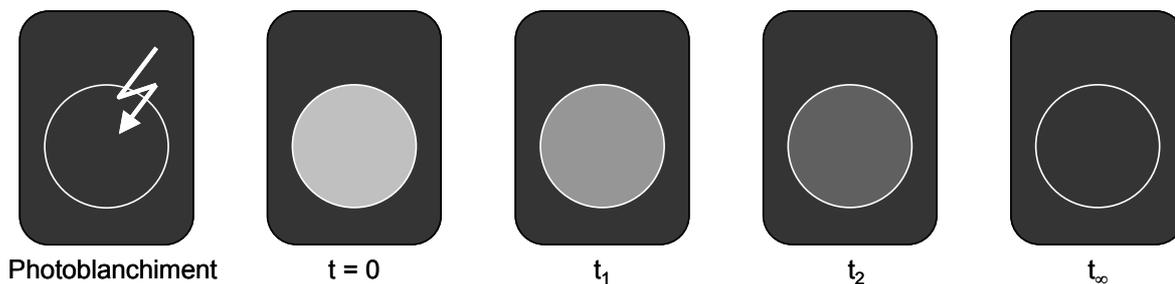


Figure 1.5. Récupération du signal fluorescent après photoblanchiment.

La récupération de données se fait par acquisition d’images au cours du temps, en utilisant une lumière peu intense pour observer l’échantillon, afin de ne pas perdre davantage de signal. On mesure alors l’intensité lumineuse globale de l’image récupérée.

Exploitation des résultats

I est l’intensité lumineuse de la zone blanchie et I_i l’intensité initiale avant photoblanchiment. Dans un cas idéal, l’intensité est nulle après photoblanchiment, car toute la fluorescence a disparu. Ceci est rarement le cas, et on observe expérimentalement une intensité I_0 non nulle due à un éclairage insuffisant au moment du photoblanchiment (figure 1.6).

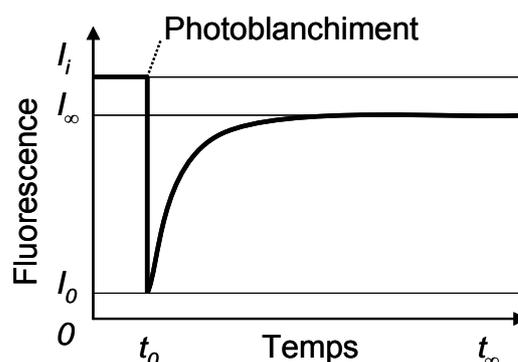


Figure 1.6. Intensité de la fluorescence obtenue au cours du temps.

L’intensité augmente ensuite au cours du temps jusqu’à une intensité I_∞ inférieure à I_i . Une partie des molécules fluorescentes dans le milieu ne peut pas diffuser vers la zone d’intérêt. Cette partie est définie comme la *fraction immobilisée* :

$$fraction\ immobilisée = \frac{I_i - I_\infty}{I_i - I_0} \quad \text{Eq. 1.33}$$

La vitesse de récupération du signal de fluorescence dépend de la mobilité des molécules au cours du temps. Elle correspond à une exponentielle du type :

$$\frac{I_{\infty} - I(t)}{I_{\infty} - I_0} = \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right), \quad \text{Eq. 1.34}$$

où τ est la constante de temps de récupération de la fluorescence. Ce temps est fonction du rayon de la zone d'intérêt w est inversement proportionnel au coefficient de diffusion D :

$$\tau = \frac{w^2}{4 \cdot D}. \quad \text{Eq. 1.35}$$

La méthode FRAP est largement utilisée pour quantifier les déplacements de protéines dans les cellules vivantes (Stavreva et McNally, 2004 ; Gosch et Rigler, 2005 ; Sprague et McNally, 2005). En revanche, pour la détermination du coefficient de diffusion des composés d'arôme, la limite repose sur le choix des sondes fluorescentes. En effet, il est nécessaire de trouver une sonde fluorescente qui ait une grande affinité pour le composé d'arôme recherché, ou encore un composé d'arôme naturellement fluorescent. De plus, ces composés d'arôme sont de petites molécules et l'ajout d'une sonde peut modifier grandement leur vitesse de diffusion. Enfin, lors de la préparation d'un aliment, une limite expérimentale majeure se pose pour des matrices solides, semi solides ou visqueuses : la sonde doit être incorporée et mélangée d'une façon homogène dans la matrice. Ceci impose d'ajouter la sonde lors de la fabrication de la matrice ce qui est un frein réel dans les procédés alimentaires.

Méthode de dispersion de Taylor

Le principe de cette méthode est de faire s'écouler lentement un fluide (solvant) de manière laminaire dans un tube (de diamètre interne 0,020 m) de grande longueur (168 m). Une courte impulsion du composant cible est injectée près d'une extrémité du tube. En sortie de l'autre extrémité, le composé cible est récupéré et analysé. Le profil de concentration est observé en sortie (figure 1.7.).

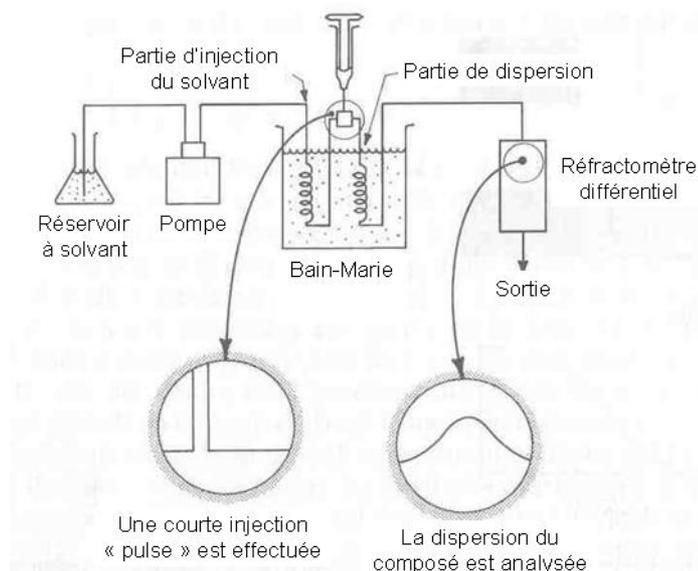


Figure 1.7. Représentation schématique du système expérimental de la méthode de dispersion de Taylor (Ouano, 1972).

L'entrée du solvant est en flux laminaire et on observe les changements de forme du profil en sortie, dus à la diffusion des molécules du composé cible. Le profil en fonction du temps et de l'espace est donné par l'équation suivante (Ouano, 1972) :

$$C(x, t) = \frac{M \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot E \cdot t}\right)}{\pi \cdot R_0^2 \sqrt{4 \cdot \pi \cdot E \cdot t}}, \quad \text{Eq. 1.36}$$

avec M la masse totale de composé cible injecté (kg), R_0 le rayon du tube (m), et le coefficient de dispersion E défini par :

$$E = \frac{(v_0 \cdot R_0)^2}{48 \cdot D}, \quad \text{Eq. 1.37}$$

où v_0 est la vitesse moyenne d'écoulement du solvant ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) apparaît dans cette équation.

Ce dispositif expérimental a notamment été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion de molécules volatiles dans des gaz, par exemple le benzène dans l'heptane ; le benzène, l'éthyle benzène ou le toluène dans l'hexane (Fan *et al.*, 1995) et également le coefficient de diffusion de molécules dans des solutions liquides (Alizadeh *et al.*, 1980). La limite de cette méthode est double : tout d'abord, il faut un solvant qui puisse s'écouler de manière laminaire le long d'un tube fin et long, ou bien il faut connaître exactement le profil d'écoulement du solvant en entrée et en sortie du tube afin de le soustraire aux modifications du profil du

composé diffusant. Cette méthode n'est donc pas adaptée aux matrices gélifiées. L'autre limite concerne le composé cible : il doit être détectable par un dispositif expérimental sensible. Si le composé n'est pas détectable directement, il faut employer une sonde qui se lie au composé cible, mais qui peut jouer dans la diffusion en diminuant la mobilité de la molécule à déplacer.

Nous n'avons pas trouvé de travaux portant sur la détermination du coefficient de diffusion de composés d'arôme qui utilisent cette méthode.

La RMN appliquée à la diffusion

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode utilisée pour déterminer la structure de molécules, et le suivi de la mobilité de ces molécules dans l'espace. C'est cette dernière propriété qui nous intéresse.

D'une façon simplifiée, la RMN est une technique de spectroscopie d'absorption dans laquelle un rayonnement dans le domaine des fréquences radio ($10^5 - 10^6$ Hz) est absorbé par des noyaux soumis à un champ magnétique. Ces derniers agissent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin nucléaire.

Une méthode de mesure par RMN, la PFG (*Pulsed Field Gradient*) est aujourd'hui proposée et associée à un traitement de données, la DOSY (*Diffusion Ordered Spectroscopy*) pour accéder à la mobilité de la molécule. La méthode de mesure est basée sur le gradient d'un champ pulsé de spin-écho (pulsions opposées des champs magnétiques), dans lequel les composants diffusent (Morris *et al.*, 1993). L'amplitude du signal de chaque composé décroît avec la vitesse de diffusion selon la force du gradient imposé, donnant une carte de données sur deux dimensions. Les molécules qui restent immobiles ont une amplitude de signal inchangée. La méthode DOSY permet d'obtenir un spectre en 2D sur lequel les différents composés sont identifiés par leur déplacement chimique sur la 1^{ère} dimension et caractérisés par leurs coefficients de diffusion sur la 2^{ème} dimension. Les spectres bidimensionnels obtenus permettent en théorie d'identifier les différents composés d'un mélange complexe, d'où l'application de cette méthode pour observer le comportement des composés d'arôme en mélange (Gostan *et al.*, 2004 ; Savary *et al.*, 2006b).

Le coefficient de diffusion déterminé par cette méthode est un coefficient d'autodiffusion (Gostan *et al.*, 2004). Le gradient de concentration local est nul. Les observations sont

réalisées au niveau moléculaire et tiennent compte du mouvement propre des molécules. L'utilisation de D₂O dans la préparation des échantillons peut induire des modifications de structures des matrices étudiées et introduire un biais dans les phénomènes mesurés. De plus, la préparation des échantillons peut s'avérer critique pour des produits gélifiés car il est nécessaire de remplir des capillaires fins (5 mm de diamètre) avec du produit pour effectuer les mesures.

Le coefficient de diffusion du guaiacol d'éthyle à 25 °C a été déterminé dans des gels de κ -carraghénane à 0 % ($8,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), à 1 % ($4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 2 % ($5,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et à 3 % ($4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Rondeau-Mouro *et al.*, 2004).

1.2.1.3. Conclusion sur les méthodes de détermination du coefficient de diffusion

Les différentes méthodes présentées ici permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'une molécule donnée dans une matrice donnée. Cependant, **ces méthodes ne sont pas adaptées à des gels semi-liquides** (produits du type yaourt). Après avoir passé en revue les méthodes principales de détermination du coefficient de diffusion des composés d'arôme dans les matrices, nous allons voir à présent comment quantifier le transfert de matière lorsque le milieu est soumis à un mouvement de convection.

1.2.2. Expression du transfert de matière au passage d'une interface

1.2.2.1. Représentation générale

Soit un système fermé composé de 2 phases agitées et supposées homogènes, une matrice et une phase gazeuse (figure 1.8.) ; l'objectif est d'exprimer le transfert d'un composé d'arôme de la matrice vers la phase gazeuse. Les concentrations en composé d'arôme dans la matrice homogène et à l'interface côté matrice sont C_m et C_m^* , et les concentrations dans la phase gazeuse et à l'interface sont C_g et C_g^* . K_{gm} est le coefficient de partage gaz-matrice du composé suivi.

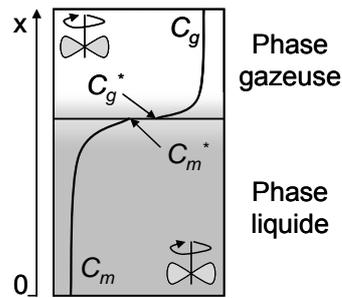


Figure 1.8. Représentation du profil de concentration d'un composé d'arôme dans un système biphasique agité.

Au sein de chacune des phases fluides (agitées), par analogie avec le transport par diffusion, l'expression de la densité de flux de transfert de matière par convection dans la matrice s'écrit :

$$j_m = k_m \cdot (C_m - C_m^*), \quad \text{Eq. 1.39}$$

où k_m est le coefficient de transfert de matière dans la matrice fluide. De même la densité de flux dans la phase gazeuse s'écrit :

$$j_g = k_g \cdot (C_g^* - C_g), \quad \text{Eq. 1.40}$$

où k_g est le coefficient de transfert de matière de la phase gazeuse. k_m et k_g sont des expressions de la vitesse moyenne des solutés (composés d'arôme) dans chaque phase fluide, exprimés en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous supposons que les couches interfaciales où sont données les concentrations C_m^* et C_g^* sont infiniment fines et qu'il n'y a pas d'accumulation. Ainsi, les densités de flux de matière sont égales ($j_m = j_g$) :

$$k_m \cdot (C_m - C_m^*) = k_g \cdot (C_g^* - C_g). \quad \text{Eq. 1.41}$$

L'équilibre local au niveau de l'interface est supposé être atteint à tout moment. Le coefficient de partage est donné par la relation suivante :

$$K_{gm} = \frac{C_g^*}{C_m^*}. \quad \text{Eq. 1.42}$$

Appliquant le principe des résistances en série, la densité de flux total j entre la matrice et la phase gazeuse peut alors être exprimée en fonction d'un coefficient de transfert de matière global k_0 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) (Marin *et al.*, 1999) :

$$j = k_0 \cdot (K_{gm} \cdot C_m - C_g), \quad \text{Eq. 1.43}$$

$$\text{avec } \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g} + \frac{K_{gm}}{k_m}. \quad \text{Eq. 1.44}$$

1.2.3. Modes de représentation du coefficient de transfert de matière aux interfaces

Il s'agit de représenter le coefficient de transfert de matière par convection en fonction des variables caractéristiques du système.

1.2.3.1. La théorie du film (Nernst, 1904)

Le modèle le plus simple envisageable physiquement est la théorie du film. Considérons un échange entre une phase fluide agitée et une paroi (figure 1.9.). Cette théorie s'appuie sur la représentation du gradient de concentration ($C_m^* - C_m$) au sein d'une couche fine (film) au niveau de la paroi. La concentration dans le reste de la phase fluide (la veine) est uniforme et égale à une valeur moyenne C_m .

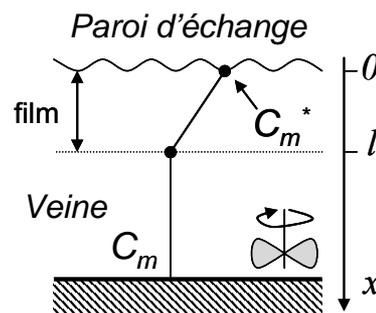


Figure 1.9. Schéma représentant le transfert par la théorie du film.

Si on considère que le film n'est pas agité et que le transfert dans ce film est uniquement dû à la diffusion, l'expression du flux au sein du film en $x=0$ est donnée à l'aide de l'équation de Fick, vue précédemment :

$$j|_{x=0} = \frac{D}{l} \cdot (C_m - C_m^*) \quad \text{Eq. 1.45}$$

Où l représente l'épaisseur de film théorique (en m). En comparant les équations 1.39 et 1.45, on en déduit l'expression du coefficient de transfert de matière :

$$k = \frac{D}{l} \quad \text{Eq. 1.46}$$

Selon cette théorie, **le coefficient de transfert de matière est proportionnel au coefficient de diffusion**, à raison d'une épaisseur de film l qui ne peut être mesurée et qui dépend à la fois des propriétés du fluide et du régime hydrodynamique.

La théorie du film a été utilisée dans plusieurs études expérimentales *in vitro* de la libération des composés d'arôme depuis **des matrices liquides** (Hills et Harrison, 1995 ; Harrison et Hills, 1996). Toutefois, cette représentation simple a laissé place à une théorie plus complexe, la théorie de pénétration.

1.2.3.2. La théorie de pénétration

La théorie de pénétration (Higbie, 1935) est une meilleure approximation mathématique du phénomène de transfert de matière par convection, et utilise un modèle plus complexe.

Considérons un système avec un écoulement de la phase liquide en contact avec une paroi sur une distance notée L (figure 1.10.). La vitesse de circulation de la phase fluide est v_{max} .

- Le gradient de concentration est représenté dans une couche plus épaisse que dans le cas de la théorie du film (Cussler, 1997).
- Au sein de la couche, dans la direction $(0x)$, la diffusion est plus importante que la convection, et dans la direction $(0z)$, la convection est plus importante que la diffusion (Cussler, 1997).

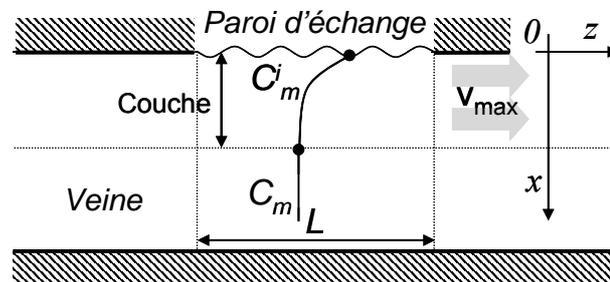


Figure 1.10. Schéma représentant le transfert par la théorie de la pénétration.

En $x=0$, le flux diffusif moyen s'écrit (Cussler, 1997) :

$$j_m|_{x=0} = 2\sqrt{\frac{D \cdot v_{max}}{\pi \cdot L}} \cdot (C_m - C_m^*), \quad \text{Eq. 1.47}$$

où v_{max} est la vitesse d'écoulement du fluide, et L la longueur sur laquelle le fluide s'écoule en contact avec la paroi d'échange. Le temps de contact est défini par $\tau=L/v_{max}$.

En égalant les équations 1.39 et 1.47, on en déduit l'expression du coefficient de transfert de matière k_m en fonction du coefficient de diffusion D :

$$k_m = 2\sqrt{\frac{D \cdot \tau}{\pi}} \quad \text{Eq. 1.48}$$

Selon cette théorie, **le coefficient de transfert de matière est proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion.**

Cette théorie a été largement utilisée pour représenter les transferts de matière depuis une phase liquide vers l'air ambiant (Harrison *et al.*, 1997 ; Bakker *et al.*, 1998 ; Harrison, 1998 ; Nahon *et al.*, 2000). Ces travaux utilisent les théories présentées pour définir le coefficient de transfert de matière et le comparer entre plusieurs produits dans le même système expérimental, mais ils ne sont pas basés sur le lien entre k et D .

1.2.3.3. Relations empiriques entre nombres sans dimension

Par analogie avec les transferts de chaleur par convection, le coefficient de transfert de matière peut être déterminé à l'aide de relations entre nombres sans dimensions. En particulier, il est fonction du nombre de Sherwood (Sh) qui compare l'intensité des transferts de matière de type convectif et diffusif :

$$Sh = \frac{k \cdot l}{D} \quad \text{Eq. 1.49}$$

où l est la dimension caractéristique de la géométrie du système, k et D les coefficients respectivement de transfert de matière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et de diffusion ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) du soluté dans le fluide considéré.

Le nombre de Sherwood est estimé à l'aide de relations empiriques de type fonction puissance à partir de deux autres nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds (Re), qui caractérise l'écoulement du fluide et le nombre de Schmidt (Sc), indépendant de l'écoulement du fluide mais caractéristique du couple soluté-solvant.

$$Sh = A \cdot Re^a \cdot Sc^b, \quad \text{Eq. 1.50}$$

avec $Re = u \cdot \nu / l$ et $Sc = \nu / D$, où u est la vitesse d'écoulement du fluide ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), ν la viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), l la dimension caractéristique au travers de laquelle s'effectue l'écoulement (m). A est une constante fonction de la géométrie du système, a et b des constantes empiriques dépendant de la situation expérimentale (géométrie du système et conditions hydrodynamiques).

Cette relation entre nombres sans dimension a été validée pour de nombreuses conditions expérimentales mais très rarement pour des applications dans les milieux alimentaires (Treybal, 1980). Par exemple, lors de l'extraction sélective de composés d'arôme dans des contacteurs membranaires, ce type de relation a permis d'estimer les coefficients de transfert locaux dans chacune des phases fluides mises en contact (Pierre *et al.*, 2002 ; Viladomat *et al.*, 2006). Les paramètres A , a et b ont été définis de manière empirique dans différentes situations expérimentales. Par exemple, pour un écoulement laminaire ($Re < 2000$) à l'intérieur de conduites cylindriques lisses, l'éq. 1.50 devient : $Sh = 1,62 \cdot (Re \cdot Sc)^{0,33}$ (Lévêque, 1928) ; pour un écoulement turbulent ($Re > 3000$) cette équation devient $Sh = 0,026 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33}$ (Coté et Lipski, 1988). Réciproquement, le coefficient de transfert de matière dans un liquide ou un gaz a pu être déterminé à l'aide des relations empiriques dans des systèmes expérimentaux visant à étudier la libération des composés d'arôme dans l'espace de tête (Marin *et al.*, 1999). Le coefficient de transfert de matière de l'acétaldéhyde dans l'air (k_g) à 25 °C est estimé à $4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en régime laminaire ($Re = 500$) et à $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ en écoulement turbulent ($Re = 25000$).

1.2.4. Conclusion

Le coefficient de transfert de matière d'un soluté dans un fluide est **une grandeur propre à chaque système qui dépend des propriétés du soluté, mais aussi très largement du fluide et des conditions hydrodynamiques** (régime d'écoulement). Le coefficient de transfert est donc difficilement comparable d'un système expérimental à un autre. Il permet néanmoins de comparer de manière relative les vitesses de libération de composés d'arôme de différentes matrices au sein d'un même système. De plus, il permet de prédire des transferts de composés d'arôme dans des systèmes et donc de simuler le déplacement des composés d'arôme dans les phases où s'appliquent les transferts par convection.

Nous avons vu les deux mécanismes de transfert des composés d'arôme qui ont lieu dans les différentes phases des systèmes expérimentaux. Dans chaque cas, le transport est quantifié soit par un coefficient de diffusion, soit par un coefficient de transfert. Nous allons maintenant nous attacher à l'état de l'art de la modélisation des transferts des composés d'arôme dans différents systèmes expérimentaux, des plus simples comportant uniquement deux phases aux plus complexes tels que la bouche.

2. Etat de l'art des transferts des composés d'arôme et de leur modélisation dans les matrices alimentaires

Ce chapitre s'intéresse aux systèmes expérimentaux *in vivo* et *in vitro* de libération des composés d'arôme depuis une matrice alimentaire. L'étude de la libération des composés d'arôme nécessite la connaissance de la **géométrie du système** ainsi que **des propriétés physicochimiques** des **matrices** et des **composés d'arôme**. Dans des systèmes complexes tels que la bouche, une grande partie des paramètres est inconnue. Il convient de les déterminer au préalable à l'aide de **systèmes expérimentaux adaptés simplifiés**. Ces systèmes expérimentaux dédiés permettent également de mettre en avant les différences de libération en jouant sur **la composition des matrices et la nature des composés**.

Dans un premier temps, nous présenterons les effets des paramètres du milieu sur la libération des composés d'arôme, avec les modèles existants, puis nous nous attacherons aux études de la libération des composés d'arôme à l'aide de systèmes expérimentaux plus complexes, jusqu'au système qui nous intéresse *in fine* : **la bouche**.

2.1. Libération des composés d'arôme dans des systèmes expérimentaux simples

Des systèmes expérimentaux simples ont été développés afin de déterminer les paramètres physicochimiques de la libération des composés d'arômes. Ces systèmes sont basés soit sur des **matrices modèles simples**, soit sur des **matrices polyphasiques**, contenant par exemple une **matière grasse**. A partir de ces travaux, nous allons mettre en exergue l'influence des conditions opératoires et des constituants de la matrice sur les **paramètres dynamiques** de la libération des composés d'arôme. La variation du coefficient de partage en fonction des conditions opératoires a déjà été présentée (§ 1.1.3.). Cette analyse sera conduite en considérant que le transfert de matière dans la matrice est limitant au regard de celui dans la phase gazeuse.

2.1.1. Effet des conditions opératoires sur la libération des composés d'arôme

2.1.1.1. Effet de la température

Une augmentation de la température accroît l'agitation moléculaire. Elle se traduit par une **augmentation des vitesses de transfert des composés d'arôme** depuis les matrices vers l'air

environnant. En l'absence de changement de phase, et si le transfert de chaleur n'est pas limitant, seuls les coefficients de transfert de matière sont affectés par l'élévation de température, selon une relation de type Arrhénius.

2.1.1.2. Effet de l'agitation des phases fluides

L'agitation ne modifie pas l'équilibre final de la répartition des composés d'arôme entre le gaz et la matrice ; **le coefficient de partage air/matrice n'est donc pas modifié**. L'agitation permet de renouveler rapidement la surface de la matrice en contact avec l'air environnant. Ainsi, une agitation de la matrice entraîne une libération initiale plus importante de composés d'arôme. Ceci se traduit par une **augmentation du coefficient de transfert de matière**. A titre d'exemple, dans leur système expérimental (voir § 2.2.1.), Roberts *et al.* (1995) observent une vitesse de libération des composés d'arôme (analogue à un coefficient de transfert de matière) entre 11 et 22 % plus importante en cas d'agitation de la matrice.

Hormis les relations entre nombres sans dimensions (voir § 1.2.2.), il n'existe pas de relation de la variation du coefficient de transfert de matière en fonction spécifiquement des modes d'agitation. La difficulté réside dans l'interprétation et la quantification des régimes hydrodynamiques dans les systèmes expérimentaux.

2.1.2. Effet de la composition des matrices

2.1.2.1. Effet de la matière grasse

Un modèle théorique de la détermination du coefficient transfert de matière (Harrison et Hills, 1997a) dans des émulsions contenant une fraction variable en matière grasse ($0 \leq x_{MG} \leq 1$) a été proposé, basé sur les propriétés de partage et de transfert air/eau et air/matière grasse des composés d'arôme. La relation proposée pour le coefficient de transfert est la suivante :

$$k_m(x_{MG}, d) = k_m(0) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{x_{MG}}{d}\right)\right], \quad \text{Eq. 2.1}$$

où k_m est le **coefficient de transfert de matière d'un composé d'arôme** dans l'émulsion ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), $k_m(0)$ le coefficient de transfert de matière dans l'eau et d le diamètre moyen des particules de l'émulsion (μm).

Concernant le coefficient de partage, la relation donnée par Buttery (1973) vue en § 1.1.3.3. s'applique toujours (éq. 1.10).

Il est donc possible de déterminer les paramètres de la libération mais en connaissant préalablement ces mêmes paramètres dans des milieux modèles, à savoir une matrice d'eau ou de matière grasse pure. Ces paramètres sont fonction de la composition de l'émulsion, mais également des émulsifiants à l'interface.

2.1.2.2. Impact des protéines

Un modèle mathématique a été formulé afin de décrire la libération des composés d'arôme au cours du temps dans des solutions aqueuses contenant des molécules ayant une affinité avec les composés d'arôme, comme les protéines (Harrison et Hills, 1997b). Le modèle postule qu'une quantité des composés d'arôme est liée de manière réversible aux molécules présentes dans la matrice, avec une affinité représentée par un **constante de liaison** noté K_b (binding) exprimé en $\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$:

$$K_b = \frac{C_{bf}}{C_{tf} \cdot C_b}, \quad \text{Eq. 2.2}$$

où C_{tf} est la concentration totale de composés d'arôme dans la matrice ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_{bf} la concentration en composés d'arôme liée aux molécules de la matrice ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), et C_b la concentration des molécules qui se lient aux composés d'arôme ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le modèle de la libération donne la concentration au cours du temps en fonction de la constante d'équilibre K_b selon une expression analytique complexe (Harrison et Hills, 1997b). Cette relation se simplifie à deux limites particulières :

- Dans le cas des temps très courts ($t \rightarrow 0$),

$$C_g(t) = \frac{k_m \cdot A}{V_g} \cdot \frac{C_{tf}(0)}{1 + K_b \cdot C_b} \cdot t. \quad \text{Eq. 2.3}$$

C_g est la concentration dans la phase gazeuse ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), k_m le coefficient de transfert de matière ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), A la surface de l'interface air/matrice (m^2), V_g le volume de la phase gazeuse (m^3), et t le temps (s).

- A l'équilibre ($t \rightarrow \infty$),

$$C_g(\infty) = \frac{C_{tf}(0)}{\frac{1 + K_b \cdot C_b}{K_{gm}} + \frac{V_g}{V_m}}. \quad \text{Eq. 2.4}$$

Le coefficient de partage air/matrice apparent est également calculé en fonction de cette même constante d'équilibre :

$$K_{gm}^{eff} = \frac{C_g^{éq}}{C_m^{éq}} = \frac{K_{gm}}{1 + K_b \cdot C_b}, \quad \text{Eq. 2.5}$$

où K_{gm} est le coefficient de partage gaz/matrice en l'absence des molécules possédant une certaine affinité avec les composés d'arôme. $C_g^{éq}$ et $C_m^{éq}$ sont les concentrations des composés d'arôme dans le gaz et dans la matrice à l'équilibre.

Toutefois, ce modèle repose sur la connaissance théorique des coefficients de partage air/matrice pour une matrice ne contenant pas les molécules ayant une affinité pour les composés d'arôme. Les constantes d'équilibre doivent pouvoir être déterminées expérimentalement en faisant varier le taux protéique des matrices. Ainsi, l'application de ce type de modèle aux produits réels n'est pas directement possible.

2.2. Libération des composés d'arôme dans les simulateurs buccaux

Plusieurs systèmes expérimentaux et modèles de simulateurs buccaux ont été développés ces dernières années (Piggott et Schaschke, 2001). L'objectif est de se rapprocher au maximum des conditions réelles de consommation et de libération des composés d'arôme en bouche. La plupart des systèmes développés tiennent compte de différents paramètres, tels que le contrôle de la température, l'ajout de salive artificielle et l'effet de sa composition, l'agitation voire la mastication. Ces simulateurs buccaux permettent d'étudier des paramètres et des mécanismes physicochimiques, sans être soumis à la variabilité des sujets.

Différents systèmes de complexité variable ont été proposés dans la littérature, pour des aliments liquides ou solides (Roberts et Acree, 1995 ; van Ruth *et al.*, 1995 ; Hansson *et al.*, 2001). La bouche artificielle développée à l'UMR FLAVIC (Queyrel, 2006) permet de représenter simultanément ou de façon découplée l'effet des différents paramètres (flux de salive, température, fréquence et contrainte de mastication...).

2.2.1. Influence du flux d'air et de la dilution par la salive

2.2.1.1. Les modèles disponibles

Lorsqu'un aliment est mis en bouche, la respiration permet d'entraîner le gaz au niveau de la voie rétronasale, où est perçue la flaveur. La respiration est vue comme une purge qui évacue vers les poumons ou vers l'extérieur les composés volatils libérés hors de la matrice et de la salive. **La prise en compte de la respiration dans un modèle** permet de mieux représenter la

libération des composés volatils en bouche. Dans le travail de Harrison et Hills (1997a), le flux respiratoire est constant et montre que l'intensité maximale de composés volatils en bouche dépend linéairement de la concentration initiale dans le produit, mais que cette concentration n'a théoriquement aucun effet sur le temps nécessaire pour atteindre la concentration maximale.

La mise en bouche d'un aliment s'accompagne d'une dilution par la salive lors de la formation du bol alimentaire. L'introduction simultanée de la **respiration** et la présence d'un **flux salivaire** a été étudiée sur la libération des composés d'arôme pour deux types de liquides : des solutions aqueuses protéiques et des émulsions. Il a été montré que les flux salivaire (1 à 4 mL·min⁻¹) et respiratoire (10 à 200 mL·min⁻¹) n'avaient pas d'effet sur la vitesse de libération initiale de composé volatils au cours des 20 premières secondes (Harrison, 1998). Sur des temps plus longs (entre 20 et 150s), un flux de salive plus important entraîne une baisse de la quantité totale de composés volatils disponibles lors de la perception en bouche. Ces variations basées sur des modèles théoriques n'ont pas été validées par des données expérimentales. D'autres limites s'ajoutent à cette représentation : dans la majorité des cas réels, la déglutition s'opère dans les quelques secondes qui suivent la mise en bouche, et non après 20 secondes, et les flux salivaires sont bien inférieurs à 100 mL·min⁻¹ (comme il a été considéré dans ce travail).

Un simulateur de la perception rétronasale des composés d'arôme (Retronasal Aroma Simulator, RAS) couplé à un spectromètre de masse – olfactomètre (GC-O) a été développé par Roberts et Acree (1995) (figure 2.1.).

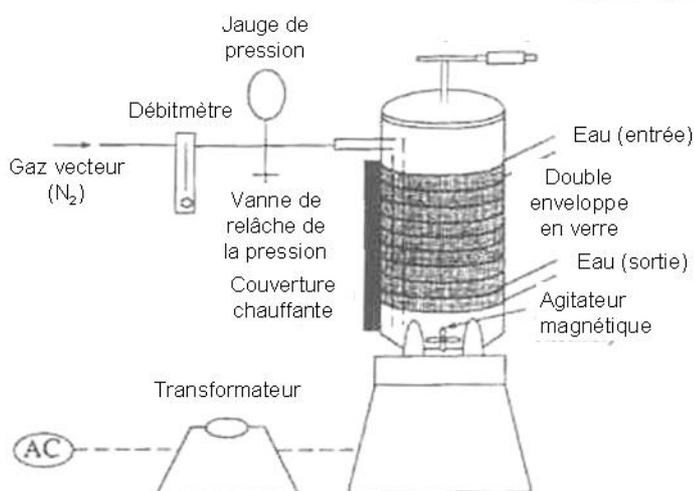


Figure 2.1. Dispositif expérimental du simulateur rétronasal de Roberts *et al.* (1995).

Ce dispositif est une cuve de 1 L thermorégulée, où l'agitation est contrôlée et dans laquelle un débit de salive artificielle peut être ajouté. Ce système a révélé les effets du volume de salive sur la libération des composés d'arôme dans une matrice liquide (jus de raisin) : la présence de salive modifie le profil de libération des composés d'arôme. L'augmentation de la vitesse de cisaillement du produit ainsi que la montée de la température du système entraînent une augmentation de la libération des composés d'arôme, qui est quasiment doublée en passant de 23 °C à 37 °C (Roberts et Acree, 1995). Ce simulateur prend en compte un débit salivaire, le contrôle de l'agitation et de la température mais il demeure différent de la bouche humaine qui est plus complexe, et de dimension bien inférieure. Les travaux sont conduits en vue de développer un nouvel outil expérimental de diagnostic et non pas pour une représentation exacte des mécanismes. En terme d'exploitation seule une constante de vitesse de premier ordre (s^{-1}) est estimée à partir de la pente de la cinétique de libération des composés d'arôme dans le gaz.

2.2.2. La cellule de cisaillement

Lors de la consommation en bouche d'un aliment semi-liquide de type yaourt, **le produit est cisailé dans la cavité buccale** entre la langue et le palais. Afin d'étudier la libération des composés d'arôme lors de l'agitation en bouche, une cellule de cisaillement a été récemment développée (Decourcelle *et al.*, soumis).

Un autre dispositif sommaire de bouche artificielle qui a pour objectif de simuler le processus de mastication pour étudier la libération de composés d'arôme dans des aliments liquides a été mis au point (Nassl *et al.*, 1995). Ce dispositif (figure 2.2.) est une cuve de 800 mL où l'agitation et la température sont contrôlées. Il ne mime pas réellement la mastication, comme le reconnaissent les auteurs ; néanmoins, il a permis de montrer qu'une agitation et une température plus importantes augmentaient la libération des composés d'arôme. Aucun modèle de la libération des composés d'arôme dans ce système expérimental n'a été développé.

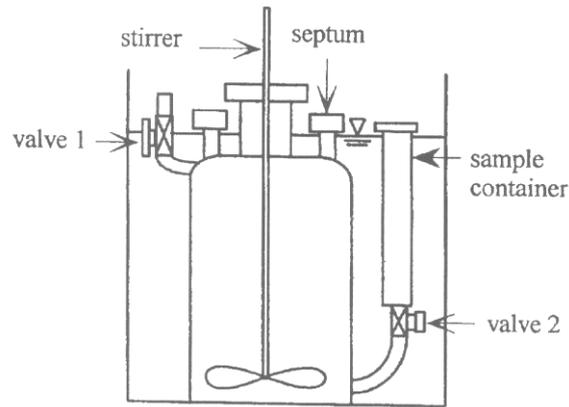


Figure 2.2. Dispositif expérimental de la bouche artificielle de Nassl *et al.* (1995).

La libération des composés d'arôme (diacétyle et 2-heptanone) a été étudiée dans des crèmes desserts à l'aide d'un masticateur dynamique (Odake *et al.*, 1998). Ce système mime les mouvements de la bouche et, selon les auteurs, permettrait de prédire la libération des composés d'arôme de façon plus précise que d'autres systèmes, spécifiquement pour les produits visqueux.

Les systèmes expérimentaux visant à mimer l'agitation du produit en bouche présentent tous à ce jour la même limite : le volume du système est important au regard de celui de la bouche réelle. La difficulté réside dans la mise en œuvre d'une agitation dans un système compact qui assure à la fois un cisaillement (voir un fractionnement) et un étalement suffisamment grand, représentatif de la bouche.

2.2.3. La gorge artificielle

La perception aromatique d'un aliment consommé ne s'achève pas quand le bol alimentaire a atteint l'œsophage. Une quantité de produit mélangé à la salive reste accolée aux parois du pharynx et en bouche, et libère des composés d'arôme, responsables de la **persistance du stimulus olfactif**. Un modèle de la persistance olfactive a été développé récemment (Wright *et al.*, 2003). Il met en avant **l'importance du flux respiratoire** dans la formation du signal sensoriel, et en particulier **l'importance de la première exhalation** après déglutition.

Le système expérimental étudié représente la gorge d'un individu tapissée d'un film de produit suite à la déglutition. Il s'agit d'un cylindre creux dont la surface est recouverte par le film de produit, et au travers duquel passe le flux respiratoire. Le modèle présenté dans ce travail est issu **du bilan matière en composés d'arôme** et prend en compte **l'expression**

d'un débit respiratoire q_r ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) simulé par une fonction trigonométrique, corrigé par un facteur de perte r analogue à un débit de gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$q_r(t) = r + q \cdot \sin(\omega \cdot t), \quad \text{Eq. 2.6}$$

où t est le temps (s), q est l'amplitude de la respiration ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et ω la fréquence respiratoire (s^{-1}).

Le bilan en composés d'arôme dans le volume gazeux résulte de l'échange et de l'entraînement (respiration) :

$$V_g \cdot \frac{dC_g(t)}{dt} = A \cdot k_m \cdot C_m(t) - q_r(t) \cdot C_g(t), \quad \text{Eq. 2.7}$$

avec k_m ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) le coefficient de transfert de matière du côté du film de produit, A (m^2) la surface d'échange entre le film de produit et le gaz, et V_g (m^3) le volume de gaz contenu dans le cylindre.

Plusieurs limites du modèle peuvent être mises en avant : le signal obtenu *in vivo* lors de la première expiration, bien plus élevé que dans les exhalations suivantes, n'est pas expliqué. Les produits utilisés sont des solutions aqueuses modèles contenant un composé d'arôme et non des matrices réelles. Enfin, le modèle ne prend pas en compte le véritable signal respiratoire, mais se contente de simuler un débit respiratoire théorique à l'aide de fonctions mathématiques. L'intérêt de ce travail réside principalement dans la mise en évidence de l'importance de prendre en compte une respiration périodique.

Afin de simuler le comportement en bouche lors de la rémanence, une autre équipe de recherche a développé un système expérimental de **gorge artificielle** (Weel *et al.*, 2004). Ce système est composé d'un tube en verre pouvant être fermé par un clapet en caoutchouc représentant le pharynx et l'œsophage (figure 2.3.). Il permet de simuler la déglutition et laisse après le passage du produit un film de produit dilué par la salive autour du tube. Un flux d'air provenant du bas du tube représente alors l'expiration qui suit la déglutition. Les effets du flux d'air, du temps de contact entre la matrice et la surface du tube et de la présence de salive ont été étudiés sur la libération de composés d'arôme (dont le butanal, l'hexanale et le butanoate d'éthyle) dans des solutions aqueuses de protéines sériques et des gels de carraghénanes. Les résultats obtenus sont en accord avec des mesures réalisées en conditions *in vivo*. Ce type de système expérimental a permis de souligner **l'importance du revêtement**

interne du tube représentant le pharynx. En effet, il faut que le film de produit adhère à la surface de ce tube.

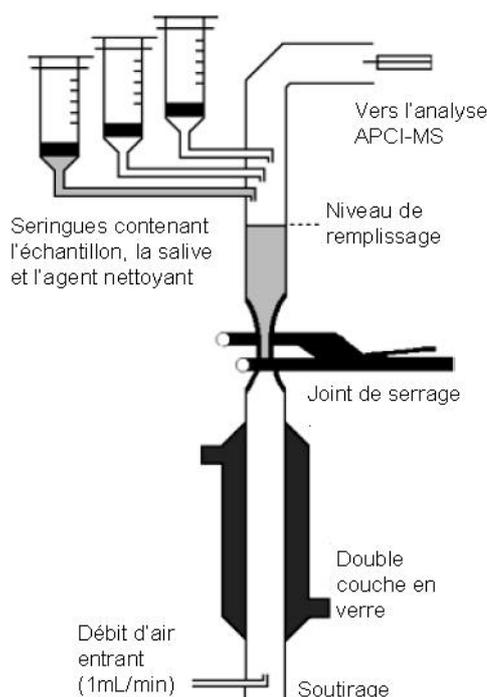


Figure 2.3. Dispositif expérimental de la gorge artificielle de Weel *et al.* (2004).

Associé à l'approche expérimentale, aucun modèle n'a été développé qui permette d'expliquer, de simuler ou de prédire la libération des composés d'arôme dans la phase gazeuse du système.

Nous venons de voir différents dispositifs expérimentaux et/ou les modèles permettant de simuler le relargage « en bouche ». Ils demeurent toutefois incomplets pour prédire le comportement réel en bouche.

2.3. Libération des composés d'arôme : les études en bouche

L'objectif de ce paragraphe est de faire l'état des connaissances sur les mécanismes, la géométrie et l'ensemble des paramètres intervenant dans le système « bouche réelle », indispensables à la modélisation de la libération des composés d'arômes lors de la consommation d'un produit alimentaire semi liquide.

En situation *in vivo*, les composés d'arôme sont libérés depuis la matrice vers un espace de tête situé dans la cavité buccale, mais également dans le pharynx et la cavité nasale

(figure 2.4.). Dans le cadre de la consommation de matrices émulsionnées gélifiées qui nous intéresse dans cette thèse, la mastication n'existe pas ; seuls des mouvements buccaux entre langue et palais ont lieu avant la déglutition. Ainsi, les études physiologiques concernées se rapportent uniquement à la **mise en bouche** et à la **déglutition**.

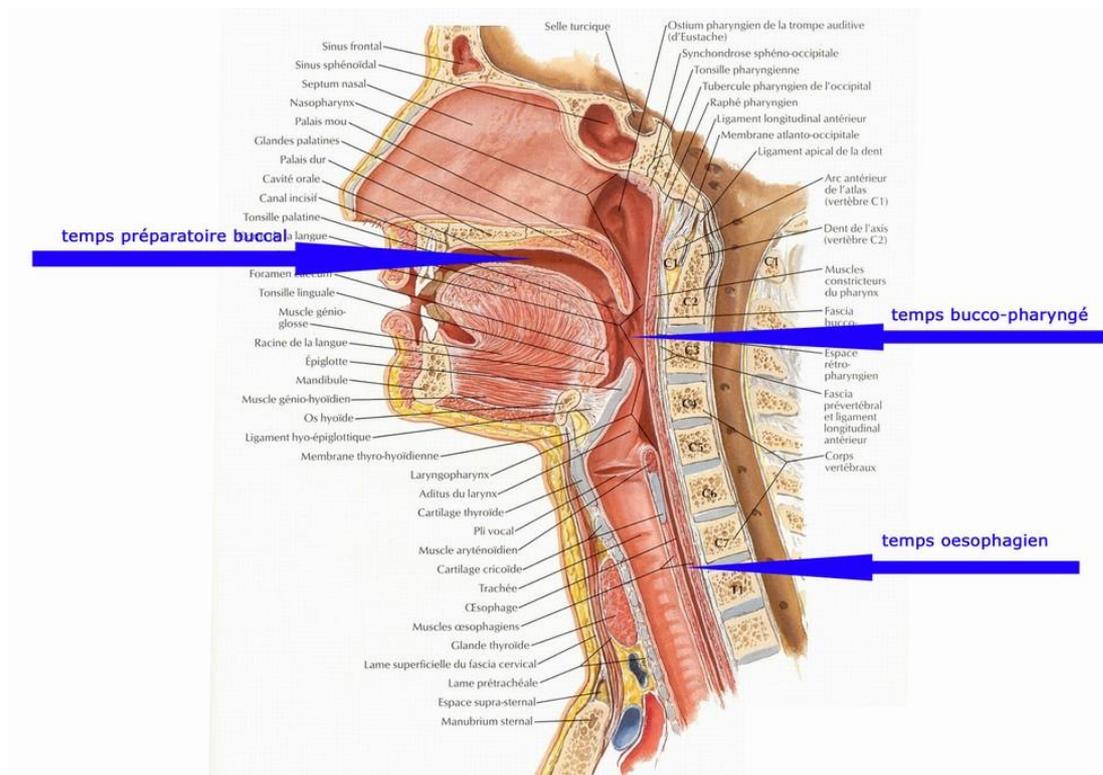


Figure 2.4. Anatomie de la région bucco-pharyngée (Netter, 2004).

2.3.1. Etude physiologique de la déglutition

L'objectif de cette partie est d'identifier les différentes étapes importantes de la **déglutition** qu'il est nécessaire de modéliser afin de représenter au mieux les signaux mesurés pendant les manipulations expérimentales réalisées *in vivo*. Une description physiologique récente de la déglutition d'une matrice liquide ou semi liquide a été réalisée (Hannig, 1995 ; Buettner *et al.*, 2001) et découpe le phénomène de déglutition en 6 étapes (figure 2.5.) :

- (a) prise du bol alimentaire ;
- (b) début du transport du bol alimentaire ;
- (c) fermeture du vélopharynx ;
- (d) déclenchement du réflexe d'ingestion ;
- (e) propulsion du bol alimentaire vers l'œsophage ;
- (f) retour à la position initiale et expiration post-déglutition (« swallow breath »).

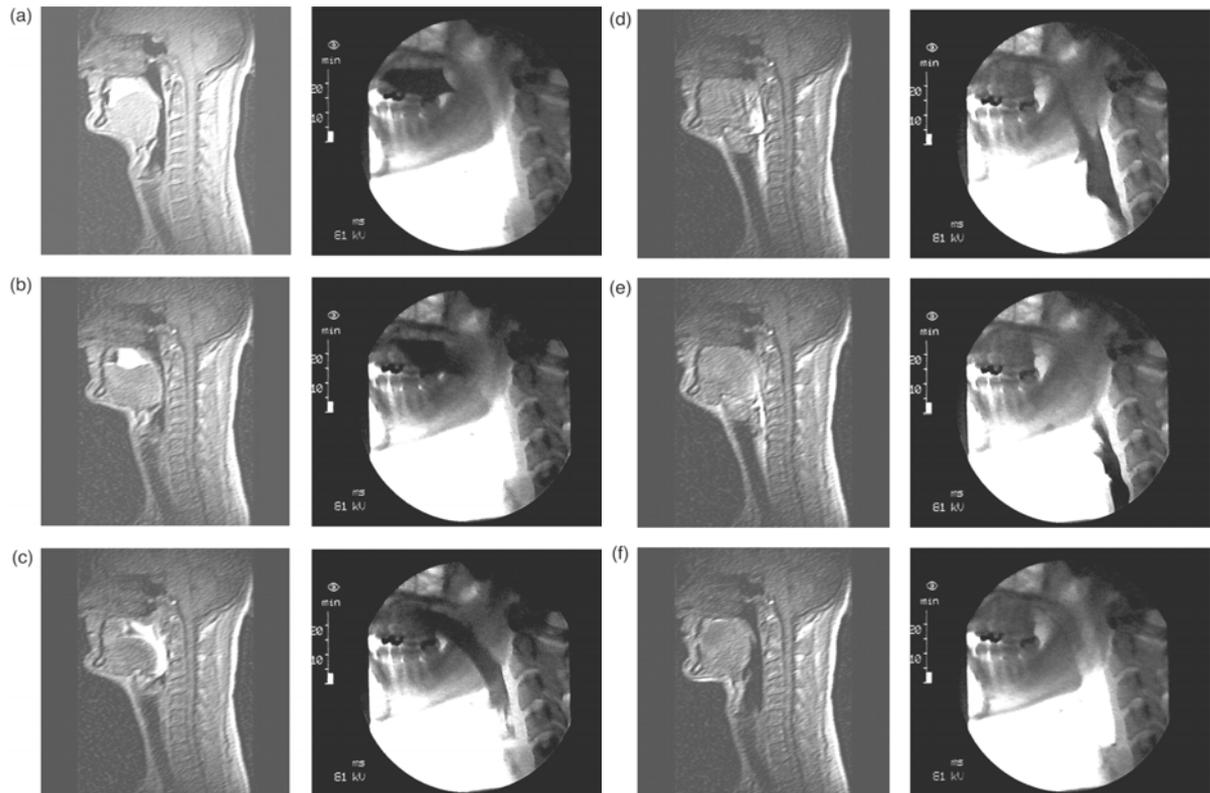


Figure 2.5. Les étapes importantes de la déglutition selon Buettner *et al.* (2001).

Après la mise en bouche du produit, le bol alimentaire est retenu dans la cavité buccale entre la langue, le palais dur et le palais mou. Il n'y a pas de connexion avec l'oropharynx, le nasopharynx et les passages respiratoires, afin d'éviter l'écoulement ou la respiration d'une partie de l'aliment mis en bouche (a). En début de déglutition, il y a élévation de la langue au niveau du palais dur, puis adduction de l'arrière de la langue au palais mou, permettant ainsi le début du transport du bol alimentaire (b). Le palais mou exécute alors un mouvement ascendant et descendant afin d'opérer une fermeture complète du velopharynx, et éviter ainsi toute pénétration d'aliment dans la cavité nasale pendant que le bol alimentaire est déplacé au niveau de l'hypopharynx (c). Les mouvements antérieurs et supérieurs du larynx et la fermeture de l'épiglotte empêchent l'entrée du bol alimentaire dans les conduits respiratoires. En même temps, la contraction du côté dorsal du pharynx commence à partir de la première vertèbre cervicale et permet ainsi la propulsion du bol alimentaire vers l'œsophage (d). La face dorsale du pharynx continue son ondulation et atteint les parties médiane et inférieure du pharynx, et le bol alimentaire entre au niveau du sphincter ouvert de l'œsophage (e). Le bol alimentaire a quitté le pharynx, le sphincter oral se ferme et le larynx, l'épiglotte et le velum reviennent à leur position initiale. Le retour à la position initiale s'accompagne d'une expiration post-déglutition (« swallow breath ») (f).

Les observations qui ont conduit à ce découpage ont été réalisées par vidéofluoroscopie, ce qui permet une certaine aisance dans la représentation de la position du bol alimentaire aux différentes étapes (Buettner *et al.*, 2001).

2.3.1.1. Les différents compartiments impliqués dans la déglutition

Des études ont montré que la surface de la cavité buccale comprise entre les lèvres et l'arrière de la bouche était en moyenne de 215 cm², et qu'elle variait beaucoup d'un individu à l'autre (Collins et Dawes, 1987). Le volume de la cavité buccale est difficile à estimer à partir de la bibliographie car il existe une très grande variabilité interindividuelle. Un simple essai en laboratoire sur 7 personnes (3 hommes et 4 femmes) montre que le volume du bol alimentaire dans le cas d'une gorgée d'eau est de 25,6 mL en moyenne avec un écart type de 14,7 mL. Cette valeur est donc une estimation du volume « utile » de la cavité buccale impliquée dans la déglutition.

Il est difficile de déterminer un volume exact du pharynx car celui-ci est soumis à d'importantes déformations lors de la déglutition. Toutefois, il est possible de le considérer comme un cylindre de longueur 3,5 cm et de surface comprise entre 3 et 3,6 cm² (Brooks et Strohl, 1992 ; Normand *et al.*, 2004).

Plusieurs auteurs se sont attachés à définir les dimensions des autres compartiments impliqués dans la déglutition. Des études du **volume de la cavité nasale** montrent une grande variation interindividuelle en fonction de l'âge, de la taille et de la provenance ethnique (Porter *et al.*, 1995 ; Damm *et al.*, 2002). Cependant, les valeurs numériques des volumes ne sont pas explicitement données.

Des études en modélisation des flux d'air ont été réalisées pour comprendre quel était l'impact du flux d'air chargé en composés d'arôme sur la perception au niveau de la muqueuse olfactive. Il a été estimé que seul **10% du volume d'air expiré** chargé en arôme entrerait en contact avec la muqueuse olfactive (Keyhani *et al.*, 1997). De récentes études ont montré qu'il n'y avait pas de différence de quantité de composés d'arôme en contact avec les muqueuses olfactives, selon que le flux d'air était considéré **laminaire** ou **turbulent** (Zhao *et al.*, 2006).

2.3.1.2. *La dilution par la salive et les flux respiratoires*

Les études précédentes ont également estimé les volumes salivaires présents en bouche avant et après déglutition à 0,77 et 1,07 mL respectivement (Collins et Dawes, 1987), représentant un film de salive d'une épaisseur comprise entre 0,07 et 0,1 mm couvrant la muqueuse orale. Une autre étude a déterminé les volumes salivaires suivants avant et après déglutition d'un volume de 5 mL d'eau : 1,19 mL (hommes) et 0,96 mL (femmes) avant, 0,87 mL (hommes) et 0,66 mL (femmes) après (Lagerlöf et Dawes, 1984). Au niveau du pharynx, le film de salive a été estimé sous forme d'un ratio volumique (volume de salive/volume d'air) de l'ordre de 0,08 (Normand *et al.*, 2004).

2.3.1.3. *La formation du bol alimentaire*

La mastication n'est pas prise en compte dans la consommation de produits semi liquides, et ne sera donc pas abordée dans ce manuscrit. Toutefois, il convient de préciser succinctement que plusieurs équipes de recherche se penchent sur la mastication de produits solides, et proposent aujourd'hui des modèles de la mastication. Lors de la mastication, il y a réduction de la taille des éléments de la matrice alimentaire et cohésion des fragments suite à une hydratation par la salive dans le cas des aliments solides (Mishellany *et al.*, 2006). Pour les aliments liquides non mastiqués, il y a simplement dilution par la salive. **Le bol alimentaire formé est sujet à de grandes déformations.** Un modèle spatial du bol alimentaire a montré que sa forme était **très dépendante de la rhéologie du produit** (Meng *et al.*, 2005).

2.3.1.4. *La dimension temporelle de la déglutition*

La durée de la déglutition augmente avec l'âge du sujet. Elle dure en moyenne 0,84 s pour les jeunes, 0,92 s pour les adultes et 1,10 s pour les personnes âgées (Hiss *et al.*, 2001). **Elle dépend également de la viscosité de l'aliment** ingéré (Nicosia et Robbins, 2001). La déglutition se déroule pendant une **phase d'apnée**. La trachée se ferme pour éviter le passage d'aliments dans les voies respiratoires. La durée de la phase d'apnée a été estimée à 0,75 s, et est précédée et suivie dans plus de 93 % des cas d'une expiration (Klahn et Perlman, 1999). Selon certains auteurs, la phase d'apnée ne dépend pas du volume d'un bol alimentaire compris entre 3 et 20 mL (Martin *et al.*, 1994).

2.3.2. **Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la déglutition**

La modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la déglutition consiste à évaluer les quantités de composés d'arôme transférées au cours du temps dans chaque compartiment impliqué dans la déglutition. Pour cela, il est nécessaire de connaître les

volumes des compartiments et du bol alimentaire, mais également le déroulement temporel du scénario de la déglutition.

La modélisation de la libération des composés d'arôme *in vivo* est un domaine très récent de la recherche, et peu de travaux ont été effectués. Les mesures *in vivo* sont désormais possibles en suivant la quantité de composés d'arôme exhalée lors de la consommation d'un aliment, notamment par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionization - Mass Spectrometer, APCI-MS).

Les références sur les mesures expérimentales *in vivo* par APCI-MS sont très nombreuses depuis ces dernières années (Harvey et Barra, 2003), mais les traitements de données se résument à des mesures d'intensités maximales, de pentes, de surfaces, de temps et de comparaisons relatives entre ces paramètres. Quelques applications de traitement du signal spécialisées dans l'analyse des composés d'arôme au cours de la respiration sont développées (AFFIRM[®]), leur objectif final serait de comparer les profils de libération des différents composés d'arôme, et de prédire les performances sensorielles des sujets lors de la libération de composés d'arôme dans les aliments.

Des études de la déglutition *in vivo* ont été récemment réalisées et prennent en compte une multitude de paramètres : la respiration suivie par débitmètre, la mastication suivie par électromyographie (EMG), la déglutition suivie par électroglottographie (EGG) et la libération des composés d'arôme suivie par APCI-MS (Hodgson *et al.*, 2003). Ce type d'études « en parallèle » permet d'intégrer les différents signaux au cours du temps et de les relier à la libération des composés d'arôme. Ces informations sont complémentaires et très importantes car leur inclusion dans un modèle plus complexe devrait permettre de mieux représenter la libération des composés d'arôme lors de la consommation. Toutefois, il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle mécanistique de la déglutition de produits semi liquides *in vivo*.

Un modèle mathématique de la déglutition *in vivo* a été proposé par Harrison *et al.* (1998), pour des aliments de type liquide. Ce modèle purement numérique est toutefois basé sur des observations *in vitro*. Le modèle prend en compte une dilution par la salive et le débit d'air, mais ces paramètres sont constants au cours du temps, ce qui est loin de la réalité. Le modèle mécanistique est basé sur le bilan matière dans les différentes phases du système.

Un second travail de modélisation a porté sur des aliments liquides, et a expliqué la libération des composés d'arômes en bouche en 2 étapes : la première étape correspond à la libération des composés d'arôme au cours des premières respirations après la déglutition d'une matrice aqueuse aromatisée, il s'agit d'un modèle itératif ; la seconde étape est un modèle de la libération lors des respirations suivantes basé sur un bilan matière (Normand *et al.*, 2004). Le système considéré comporte deux positions (figure 2.6.).

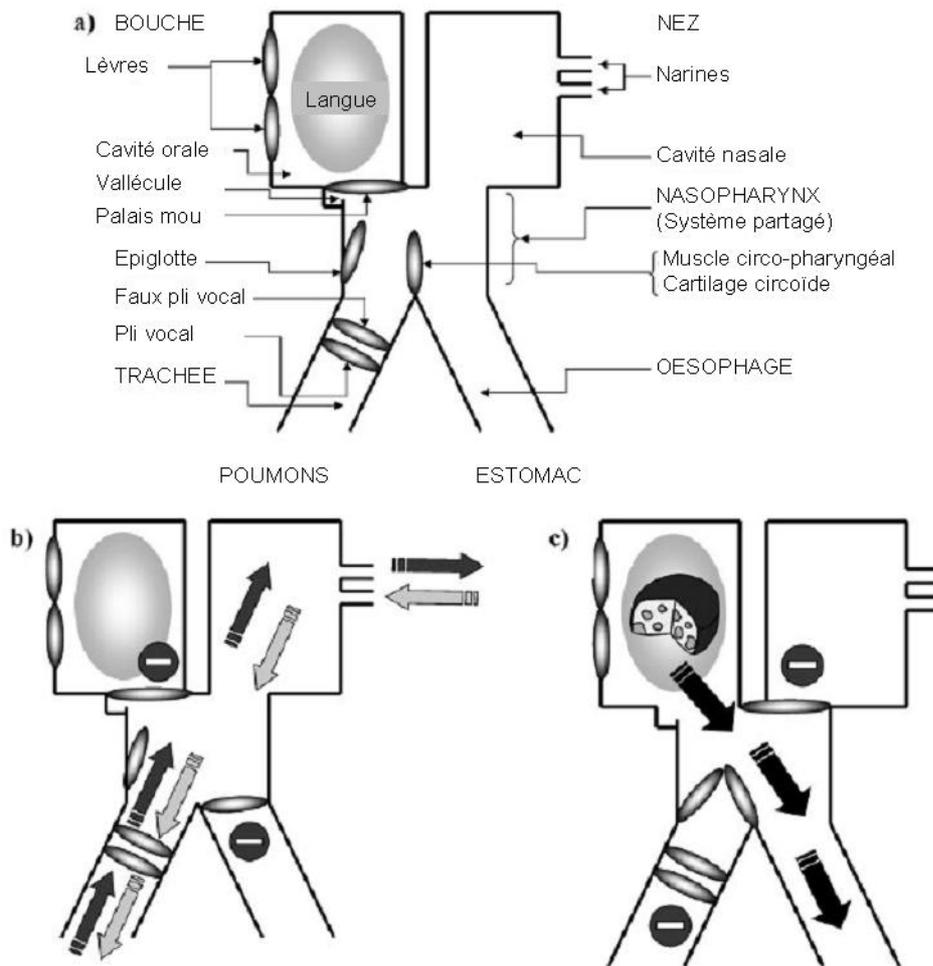


Figure 2.6. (a) Représentation schématique de l'anatomie buccale et respiratoire ; (b) configuration pendant la respiration ; (c) configuration pendant la déglutition (Normand *et al.*, 2004).

La première étape du modèle prend en compte la matrice et le gaz en bouche ; la quantité de molécules de composés d'arôme dans l'air expiré est calculée par un bilan matière au cours de la n-ième expiration :

$$N_g(n) = N_m(n-1) \cdot \frac{K_{gm} \cdot V_m}{V_g + V_m \cdot K_{gm}}, \quad \text{Eq. 2.8}$$

où N_g représente la quantité de composés d'arôme dans l'air expiré en fonction de la n -ième expiration, N_m la quantité de composés d'arôme dans la matrice, K_{gm} le coefficient de partage gaz/matrice du composé d'arôme ; V_g et V_m les volumes de la phase gazeuse expirée et de la matrice. Cette équation est fonction de la quantité de composés d'arôme dans la matrice lors de l'expiration « n ». Par récurrence sur n , cette équation peut s'exprimer en fonction de la quantité $N_m(0)$ présente dans la matrice au moment de la première expiration :

$$N_g(n) = N_m(0) \cdot \frac{K_{gm} \cdot V_m}{V_g} \cdot \left(\frac{V_g}{V_g + V_m \cdot K_{gm}} \right)^n \quad \text{Eq. 2.9}$$

La seconde étape du modèle de transfert est basée sur un bilan matière entre 3 compartiments dans le pharynx : la salive, l'air et la muqueuse, reprenant les hypothèses d'un transfert de matière entre 2 couches minces (Hills et Harrison, 1995). Le système résultant est composé de 3 équations différentielles :

$$\begin{cases} -\frac{dN_a}{dt} = \frac{k_{sa} \cdot S_{sa}}{V_a} \cdot N_a - \frac{K_{as} \cdot k_{sa} \cdot S_{sa}}{V_a \cdot K_{as} + V_s} \cdot N_s \\ -\frac{dN_s}{dt} = \left(\frac{K_{as} \cdot k_{sa} \cdot S_{sa}}{V_a \cdot K_{as} + V_s} + \frac{K_{ms} \cdot k_{sm} \cdot S_{sm}}{V_m \cdot K_{ms} + V_s} \right) \cdot N_s - \frac{k_{sa} \cdot S_{sa}}{V_a} \cdot N_a - \frac{k_{sm} \cdot S_{sm}}{V_m} \cdot N_m, \\ -\frac{dN_m}{dt} = \frac{k_{sm} \cdot S_{sm}}{V_m} \cdot N_m - \frac{K_{ms} \cdot k_{sm} \cdot S_{sm}}{V_m \cdot K_{ms} + V_s} \cdot N_s \end{cases} \quad \text{Eq. 2.10}$$

où les indices a , s et m représentent l'air, la salive et la muqueuse. S est la surface d'échange entre deux compartiments et k le coefficient de transfert de matière. A titre indicatif, les valeurs suivantes sont utilisées : $k_{sa}=3 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{sm}=3 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La persistance du signal des composés d'arôme est expliquée dans le modèle par un double réservoir. Les composés d'arôme transfèrent dans un film salivaire qui constitue le premier réservoir. Il tapisse les muqueuses de la bouche et du pharynx. Le second réservoir correspond aux muqueuses qui sont supposées retenir les composés d'arôme, et qui seraient responsables de la persistance.

2.4. Conclusion

Nous avons passé en revue les différents apports de la modélisation visant à expliquer la libération des composés d'arôme depuis les matrices alimentaires vers un espace de tête gazeux, au sein de systèmes expérimentaux *in vitro* et en bouche (*in vivo*).

Nous avons vu que les modèles de la libération des composés d'arôme dans les systèmes expérimentaux permettaient de déterminer des propriétés physicochimiques, mais bien souvent, les systèmes expérimentaux ne sont pas adaptés aux produits que l'on souhaite étudier dans le cadre de notre projet (yaourts). Ainsi, en parallèle de nos travaux de modélisation, des coefficients de partage des composés d'arôme gaz/matrice seront déterminés à l'aide d'une méthode expérimentale, la méthode PRV (§ 9) d'une part, et les coefficients de diffusion de ces mêmes composés d'arôme seront déterminés à l'aide de systèmes expérimentaux spécialement développés (§ 10 et 11) en s'appuyant sur les modèles théoriques d'autre part.

Dans le cas de la perception en bouche (déglutition), les modèles sont rares et peu d'informations sont disponibles sur la géométrie des compartiments physiologiques. Les paramètres physicochimiques nécessaires à l'établissement d'un modèle de la déglutition peuvent toutefois être déduits des études menées *in vitro* dans des systèmes expérimentaux maîtrisés et de configuration raisonnée à l'aide de modèles.

Partie 2 - Démarche de la modélisation

« Dans tous les domaines scientifiques, la modélisation est un processus technique qui permet de représenter, dans un but de connaissance et d'action, un objet ou une situation, ou un évènement. C'est aussi un art par lequel le modélisateur exprime sa vision de la réalité. En ce sens, c'est une démarche constructiviste. La même réalité, perçue par deux modélisateurs différents, souvent ne débouchera pas sur le même modèle.

Si le modélisateur souhaite que son modèle soit opératoire, en permettant à l'utilisateur de s'orienter dans la complexité et d'agir efficacement sur elle, il doit prendre en compte certains critères et respecter certaines lois de construction :

- *"Admettre qu'il ne peut tout connaître" et accepter de se jeter à l'eau ("Le chemin se construit en marchant." selon le poète espagnol Antonio Machado),*
- *Alterner la théorie (concepts) et la pratique (apprentissage),*
- *Préciser au départ le but qu'il vise et les limites qu'il se fixe (en moyens, en durée) pour éviter de se disperser ou de dépasser les délais,*
- *Apprendre à décomposer le système (selon quelques critères précis) en niveaux d'observation, en sous-systèmes et en modules fonctionnels, et reconnaître sa frontière pour pouvoir distinguer ce qui fait partie du système de ce qui appartient à l'environnement,*
- *Faire autant d'itérations que nécessaire pour assurer la cohérence entre fonctions et structure, entre global et local, entre synchronique et diachronique, entre vision externe et vision interne,*
- *Détecter les signaux faibles, qui renseignent parfois davantage sur les tendances d'évolution du système que les changements massifs,*
- *Accepter de ne pas prétendre à l'exhaustivité et viser plutôt la pertinence. Arrêter dès que le degré de satisfaction est suffisant et laisser la porte ouverte à d'autres voies. Il n'est pas nécessaire d'avoir tout compris pour décider, pourvu qu'on se ménage des possibilités d'amélioration. »*

Définition de la modélisation d'après le site Wikipédia,

<http://fr.wikipedia.org>

3. Introduction

Pourquoi modélise-t-on ? Il est impératif de préciser l'objectif que l'on se propose d'atteindre avant de commencer un modèle. En effet, un modèle peut apporter des réponses variées : apporter la connaissance et la compréhension de mécanismes de manière quantitative, valider des hypothèses, prédire un comportement, aider au dimensionnement d'un système, fournir une aide à la formulation ou encore aider à la mesure de propriétés. Dans notre cas, les modèles sont phénoménologiques et dynamiques, et les sorties sont des concentrations ou des quantités au cours du temps dans les différentes phases du système expérimental. Par exemple, nous pouvons simuler des concentrations massiques ou molaires ou des quantités cumulées, dans différentes phases au cours du temps, déterminer quels sont les mécanismes limitants, comprendre l'influence des différents facteurs.

Une fois la question établie, il faut chercher quels sont les moyens disponibles et pertinents pour y répondre. Il faut définir le système à étudier, préciser les hypothèses et mécanismes qui seront mis en avant, définir les variables du modèle et enfin écrire les équations du comportement du système. Dans un second temps, les méthodes de résolution et d'ajustement du modèle sont choisies.

Dans ce travail de thèse, la modélisation a porté sur le relargage des composés d'arôme depuis une matrice alimentaire de type yaourt à partir de systèmes expérimentaux :

- Des systèmes expérimentaux *in vitro*, où l'objectif était de déterminer dans un premier temps la propriété d'équilibre, le coefficient de partage ; dans un second temps les propriétés dynamiques telles que le coefficient de diffusion des composés d'arôme dans les matrices étudiées.
- Un système *in vivo*, la bouche du consommateur. Le modèle de transfert de matière représente le transport des composés d'arôme du produit mis en bouche vers l'air contenu en bouche et dans le système oro-pharyngé jusque dans la cavité nasale du sujet.

4. Définition du système à modéliser

Un **système** est une portion de l'espace, délimitée par une surface réelle ou imaginaire. Le reste est appelé environnement extérieur. Au fil du temps, il peut échanger, ou non, de la matière, de l'énergie ou de l'information avec cet environnement. Dans ce manuscrit, le système est défini par **les limites physiques des systèmes expérimentaux**, toutes phases comprises (matrice, espace de tête gazeux, membranes de séparation éventuelles, etc.). Les échanges de matière considérés se produisent entre les phases du système ou vers l'extérieur dans le cas d'un balayage du gaz du système ou de l'expiration par la bouche.

4.1. Géométrie du système à modéliser

La géométrie du système est d'une importance majeure concernant les transferts de matière. Il est impératif de connaître les dimensions exactes des différentes phases du système, à savoir les volumes et les surfaces d'échange. Il est à noter également que les systèmes expérimentaux de géométrie simple sont privilégiés dans la mesure du possible (par exemple, un cylindre parfait) car les irrégularités dans la géométrie entraînent des transferts de matière plus difficilement quantifiables. Dans des géométries complexes, la circulation d'air d'une phase gazeuse peut ne pas être homogène ; il peut y avoir des passages préférentiels de circulation de l'air. Dans le cas de la bouche, la géométrie est complexe et change au cours du temps. Le modèle qui a été mis en place est une simplification de la géométrie et considère les phénomènes de façon globale : les compartiments sont définis par un volume et une surface d'échange.

4.2. Les variables intervenant dans le modèle

Les mécanismes de transfert de matière des modèles envisagés reposent sur des lois physiques fonctions de plusieurs types de variables qu'il convient de définir (figure 4.1).



Figure 4.1. Les variables intervenant dans un système.

Les variables d'entrée du modèle

Les **variables d'entrée** correspondent aux actions du milieu extérieur sur le système choisi. Elles ne sont pas toujours maîtrisées ni connues (mesurées). Il s'agit en général des **conditions opératoires**. Par exemple, la composition de la matrice : la quantité de protéines et de matière grasse ; la température de mesure ; le pH de la matrice ; le débit de gaz lorsqu'il y a entraînement des composés d'arôme par un gaz vecteur ou par la respiration ; l'état d'ouverture ou de fermeture de certains compartiments.

Les variables de sortie

Les **variables de sortie** sont des grandeurs mesurables ou déterminées par le modèle. Par exemple : les concentrations en composé d'arôme que l'on peut mesurer dans les phases gazeuses du système. On mesure généralement **des surfaces de pic** (issues de la chromatographie en phase gazeuse) **proportionnelles à des concentrations, ou à des quantités de matière**.

Les paramètres du système

Les paramètres du modèle sont toutes les grandeurs fixées dans les équations du comportement du système pour effectuer une simulation complète. On y retrouve donc le cadre physique, composé de **paramètres invariables au cours du temps**. Par exemple, c'est le cas de paramètres de la géométrie du système tels que la surface de l'interface entre deux phases ou le volume de la matrice, ou des paramètres physicochimiques tels que le coefficient de partage, le coefficient de transfert de matière ou le coefficient de diffusion selon le modèle considéré.

Remarque : dans le modèle de bouche en particulier, certains volumes sont dynamiques, c'est à dire variables au cours du temps. Les volumes dynamiques sont des variables d'entrée.

5. Hypothèses générales applicables aux différents systèmes

5.1. Dilution infinie

Comme il a été indiqué dans le premier chapitre (§ 1.1.3.2.), les faibles concentrations en composés d'arôme nous permettent de poser l'hypothèse que les systèmes d'étude se situent dans le cadre de la dilution infinie. Il a été montré que le coefficient de partage évoluait en fonction de la concentration en composés d'arôme dans une matrice. Cependant, les matrices considérées dans ce travail contiennent une concentration très faible en composés d'arôme (1 à 100 mg·L⁻¹). Sur des plages de concentration faibles, **les coefficients de partage sont constants.**

5.2. Composition de la matrice

5.2.1. Interactions entre les composés d'arôme

Seules les interactions des composés d'arôme avec les matrices sont considérées. Les interactions entre les composés d'arôme sont négligées (Cussler, 1997). Ceci est justifié parce que les concentrations utilisées en alimentaire sont de l'ordre du mg·L⁻¹ ; les solutions sont considérées comme infiniment diluées.

5.2.2. Effet des constituants de la matrice

Des études expérimentales portent sur l'influence des protéines, de la matière grasse ou des sucres sur la libération des composés d'arômes. Les interactions chimiques entre les molécules d'arôme et les composés de la matrice sont très variées, les liaisons établies entre ces composés allant des simples interactions électroniques jusqu'aux liaisons covalentes. Ces interactions ont été mises en avant dans la synthèse bibliographique de la thèse d'Anne Saint-Eve (Saint-Eve, 2006). Les constituants de la matrice peuvent donc être responsables de changements dans la libération des composés d'arôme, c'est-à-dire modifier le coefficient de transfert et de partage, mais ils peuvent aussi induire des variations du coefficient de transfert de matière et du coefficient de diffusion en changeant les propriétés physiques de la matrice.

5.3. **Contrôle des conditions opératoires**

5.3.1. **Systèmes expérimentaux isothermes**

Dans les différents systèmes expérimentaux étudiés, la température est contrôlée ; soit la température est suivie au cours du temps, soit elle est fixée (climatisation). Dans un souci de simplification, nous avons négligé les faibles variations de température pouvant avoir lieu lors des mesures expérimentales. Ces variations (de l'ordre du degré) sont principalement dues à l'appareillage, à la présence d'un expérimentateur, à l'ouverture des portes, etc. Il est donc supposé que **les expériences conduites en conditions isothermes**. Cette hypothèse est justifiée pour les systèmes *in vitro* ; elle est plus discutable dans le cas du système *in vivo*. Dans ce cas, la justification de la simplification repose sur le fait que les transferts de chaleur lors de la mise en bouche ne sont pas limitants au regard des transferts de matière, ainsi le produit monte très rapidement en température pour atteindre une température stable (Paci Kora, 2004).

A titre d'exemple, le coefficient de partage gaz/eau du benzène est de 0,345 à 45 °C et de 0,441 à 60 °C (Ettre *et al.*, 1993). Ainsi une erreur de 1 °C sur la mesure expérimentale de la température entraîne une erreur possible de 7 % sur le coefficient de partage gaz/eau. L'ordre de grandeur de l'erreur sur ce coefficient est faible devant les autres incertitudes, par exemple la détermination du coefficient de diffusion ($\geq 10\%$), ou encore les dimensions des systèmes (volume, surface réelle).

5.3.2. **Systèmes expérimentaux isochores et isobares**

Les systèmes expérimentaux étudiés dans ce manuscrit comportent tous au moins une matrice et une phase gazeuse. Les volumes sont conservés au cours du temps dans les systèmes *in vitro*. Dans plusieurs systèmes, un débit de gaz entraîne les composés d'arôme présents dans la phase gazeuse vers un polymère ou vers un appareil de mesure. Les pertes de charges sont négligées et la pression est supposée constante, égale à la pression atmosphérique.

Les volumes des compartiments du système expérimental *in vivo* sont modifiés au cours du temps. Nous verrons comment ce changement est traité dans le système d'équations du modèle correspondant (chapitre 12).

5.3.3. Matrices à pH constant

Les matrices utilisées étaient, dans une grande majorité des cas, des yaourts aromatisés à la fraise. Les propriétés physicochimiques pouvant être modifiées par un changement de pH (Buettner et Schieberle, 2000), même très léger, une grande attention a été portée à la valeur du pH lors de la fabrication des différentes matrices. Par la suite, durant leur utilisation dans les différents systèmes expérimentaux, des mesures de pH ont été effectuées et montrent qu'il n'est pas modifié, et plus largement que les **matrices ne subissent aucune altération** pendant le stockage et durant le déroulement des manipulations expérimentales.

5.4. Hypothèses sur les mécanismes

La partie bibliographique (§ 1.2.) a mis en avant deux modes de transport des composés d'arôme dans une matrice ou dans un gaz : **la diffusion** et **la convection**.

- Dans les différents systèmes expérimentaux décrits dans les chapitres suivants, on prend pour hypothèse que les composés d'arôme au sein d'une phase se déplacent suivant **un mécanisme de type diffusif** dans les phases non agitées.
- L'agitation de la matrice dans les systèmes expérimentaux étudiés est réalisée par une hélice marine (le cas du yaourt), ou simplement à l'aide d'un agitateur magnétique lorsqu'il s'agit de solutions aqueuses. Dans un souci de simplification, on supposera que **les matrices sont parfaitement homogènes lorsqu'une agitation est appliquée**.
- La vitesse de transfert des composés volatils dans le gaz (quelques centimètres par seconde) est très largement supérieure à celle caractéristique des matrices étudiées (quelques micromètres par seconde). Le rapport des vitesses est supérieur à 10^3 . Ainsi, sur des échelles de temps larges (quelques heures ou plus, c'est-à-dire la durée des expériences) **on négligera les gradients de concentration dans la phase gazeuse** au regard de ceux qui existent dans la matrice.
- Enfin, on admettra que les composés d'arôme obéissent à un transfert de type **convectif lorsque la phase est un gaz ou une matrice soumise à une agitation forcée**.

6. Formulation mathématique du modèle

Les modèles mécanistiques sont basés sur les lois physiques et chimiques qui gouvernent les processus concernés. Différents types d'équations sont utilisés pour décrire la physique du système (tableau 6.1).

Tableau 6.1. Les types d'équations utilisées dans les modèles physiques du transfert.

<i>Hypothèse sur le système physique</i>	<i>Mécanisme</i>	<i>Type d'équation résultante</i>
Concentration homogène dans un volume	Transfert par convection	équation différentielle ordinaire (EDO)
Concentration dépendant de la position	Transfert par diffusion	équations différentielles aux dérivées partielles (EDP)
Equilibre local (aux interfaces)	Partage	équations algébriques (EA)

Si une équation différentielle et la fonction solution **ne dépendent que d'une seule variable** (par exemple, le temps), l'équation différentielle porte le nom d'**équation différentielle ordinaire** (EDO) pour la distinguer des équations différentielles impliquant des fonctions de plusieurs variables (par exemple, temps et position). Dans ces dernières, on doit voir figurer dans l'écriture **des dérivées partielles** à la place des dérivées ordinaires, d'où le nom d'**équations différentielles aux dérivées partielles** (EDP) (Hartman, 2002).

Notons également la présence d'**équations algébriques** (EA) qui caractérisent les équilibres instantanés, par exemple aux interfaces dans le système, car à tout moment, il existe dans les différents systèmes incluant des interfaces un coefficient de partage, supposé constant, qui rend compte du rapport des concentrations en composé d'arôme à l'équilibre entre les 2 phases en contact.

Afin d'illustrer le choix des équations, considérons un système composé de deux phases, une matrice et un gaz dans lequel se trouve un composé d'arôme. Le transfert de matière est de type diffusif dans la matrice et convectif dans la phase gazeuse (figure 6.1). On ne considère les transferts de matière que sur l'axe (0x) et le partage entre les deux compartiments.

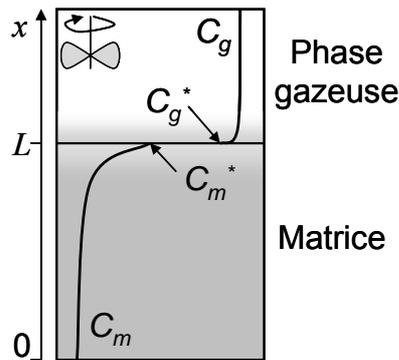


Figure 6.1. Schéma du système élémentaire et représentation du profil de concentration d'un composé d'arôme dans un système composé de 2 phases ; la phase gazeuse est agitée.

Ce système à deux compartiments est le modèle élémentaire des systèmes expérimentaux étudiés dans ce travail.

6.1. **Transfert impliquant une phase de concentration uniforme**

Les **équations différentielles ordinaires** (EDO) permettent de décrire l'évolution d'un système lorsque l'on considère **un mécanisme de type convectif**. On ne cherche pas à connaître le profil de la concentration dans la phase considérée (gaz) au cours du temps, et **seul un bilan matière est effectué entre deux points arbitraires du système**, par exemple le cœur et l'interface, c'est-à-dire les extrémités de la phase gazeuse. Dans le système élémentaire (figure 6.1.), la variation de concentration du composé d'arôme dans la phase gazeuse s'écrit :

$$V_g \cdot \frac{dC_g(t)}{dt} = k_g \cdot (C_g^*(t) - C_g(t)), \quad \text{Eq. 6.1}$$

où V_g est le volume du compartiment gaz, k_g est le coefficient de transfert de matière dans la phase gazeuse C_g et C_g^* les concentrations au cœur et à l'interface du compartiment gaz et t le temps.

L'équation 6.1 exprime le fait que la vitesse d'accumulation dans le compartiment gazeux est égale au flux net de matière en provenance de l'autre compartiment. Si le compartiment gazeux est relié à plusieurs autres compartiments source, alors l'accumulation devient égale à la somme algébrique des flux de matière entrants et sortants.

6.2. Transfert dans une phase de concentration non uniforme

Les équations aux dérivées partielles (EDP) sont utilisées pour **décrire l'évolution d'un système qui est fonction de plusieurs variables**, par exemple, l'espace et le temps. Ceci est typiquement le cas si l'on cherche à définir **un profil de concentration d'un composé d'arôme dans l'espace et au cours du temps** lorsque l'on suppose **un mécanisme de type diffusif**. Dans le système élémentaire (figure 6.1.), la variation de la concentration du composé d'arôme dans la matrice est donnée par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_m(x,t)}{\partial t} = D_m \cdot \frac{\partial^2 C_m(x,t)}{\partial x^2}. \quad \text{Eq. 6.2}$$

6.3. Conditions aux limites entre deux phases

Les équations algébriques permettent de traduire les hypothèses sur les conditions que le système doit respecter à tout instant. Elles interviennent à deux niveaux : dans **l'expression du coefficient de partage** et dans la **conservation de la matière au niveau des interfaces**.

- **Expression du coefficient de partage** : le coefficient de partage représente une discontinuité entre les concentrations de deux phases en contact. L'existence du coefficient de partage se traduit mathématiquement par le respect d'un rapport constant des concentrations au niveau de l'interface entre deux phases :

$$K_{gm} = \frac{C_g^*(t)}{C_m^*(t)}. \quad \text{Eq. 6.3}$$

- **Conservation de la matière au niveau des interfaces** : la loi de la conservation de la matière au niveau des interfaces impose l'égalité des densités de flux sortant (de la matrice, j_m) et entrant (dans la phase gazeuse, j_g) :

$$j_m = j_g. \quad \text{Eq. 6.4}$$

Pour le système élémentaire considéré à la figure 6.1., cela se traduit par l'égalité suivante :

$$k_g \cdot (C_g^*(t) - C_g(t)) = -D_m \cdot \left. \frac{\partial C_m(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L}. \quad \text{Eq. 6.5}$$

La seconde partie de l'équation est l'expression de la densité de flux de matière au niveau de l'interface côté matrice, issue de la première loi de Fick.

En toute rigueur, il convient d'ajouter une condition aux limites dans les différents modèles, l'expression du flux de matière sur l'autre interface de la matrice, ce qui donne dans le système élémentaire 6.1. :

$$\left. \frac{\partial C_m(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad \text{Eq. 6.6}$$

En effet, le flux de matière entrant dans le récipient est nul.

7. Méthode de résolution numérique des systèmes d'équations

Après avoir présenté les différentes équations qui décrivent l'évolution d'un système, nous allons nous attacher aux méthodes de résolution. La première étape de la résolution consiste à discrétiser les équations aux dérivées partielles en équations différentielles ordinaires. La discrétisation consiste en une approximation des équations par la méthode des différences finies, des volumes finis ou des éléments finis. Une fois le système d'équations mis en forme, nous nous attacherons à la résolution numérique. Nous verrons enfin les problèmes portant sur les différences de grandeur numérique et nous verrons comment les résoudre en proposant une étape d'adimensionnalisation. Sous certaines conditions (coefficient de partage constant et un choix astucieux des concentrations de référence) l'étape d'adimensionnalisation permet de mettre en évidence un potentiel continu aux interfaces (concentrations adimensionnelles) qui simplifie l'écriture des conditions aux limites entre les phases.

7.1. L'outil de résolution numérique

Tous les modèles présentés dans ce manuscrit ont été développés à l'aide de **MatLab® 7** (The MathWorks, MA), avec les boîtes à outils Optimisation et Statistiques associées. Ce logiciel contient une boîte à outils performante de résolution des équations algébriques et différentielles. Il a également permis de réaliser, pour chaque système étudié, une interface utilisateur conviviale possédant une grande souplesse au niveau de la sortie graphique.

7.2. Les méthodes de résolution

Les équations sont généralement trop complexes pour pouvoir être résolues de façon analytique. Une possibilité est d'approximer les fonctions inconnues au moyen de méthodes numériques. L'idée de base consiste à ne chercher la valeur des fonctions qu'en un certain nombre de points : **le problème est discrétisé**. On effectue une segmentation de l'espace en petites sous-unités. Il s'agit de supposer que **chaque sous-unité possède des propriétés uniformes en tout point** (ex : la concentration en composé d'arôme est égale en tout point au sein d'une même sous-unité).

Il existe plusieurs méthodes de discrétisation : **les différences finies, les éléments finis et les volumes finis**.

- La méthode des différences finies consiste à approcher les dérivées partielles par des différences de variables entre deux points.
- La méthode des volumes finis est basée sur la notion de **bilan local** sur chaque variable (masse, quantité, etc.). Cette méthode assure la **conservation des grandeurs** transportées (masse et énergie). Cette méthode consiste à discrétiser, sur le volume élémentaire, la forme intégrale du problème à résoudre à la place de sa forme différentielle considérée en différences finies.
- La méthode des éléments finis est la méthode de résolution la plus complète, mais la plus difficile à mettre en œuvre. La solution est recherchée sous la forme d'une superposition (combinaison linéaire) de fonctions élémentaires simples (ex : polynômes de degré réduit) et locales (nulle en dehors d'un intervalle donné).

Parmi les différentes méthodes de discrétisation, nous avons choisi **la méthode des volumes finis** pour plusieurs raisons :

- La plupart des dispositifs expérimentaux ont été conçus pour que **le transfert de matière soit unidimensionnel**, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de géométrie complexe à prendre en compte.
- Il y a **respect des bilans matière** : les erreurs dues à la discrétisation se reportent uniquement sur les cinétiques de libération des composés d'arôme.
- Cette méthode est facilement interprétable par des spécialistes du transfert.

7.3. Discrétisation d'un système d'équations différentielles

7.3.1. Discrétisation spatiale : des équations aux dérivées partielles aux équations différentielles ordinaires (EDO)

Reprenons l'exemple du système élémentaire comportant une matrice et une phase gazeuse (figure 6.1). Nous allons nous attacher à déterminer la concentration en composés d'arôme en tout point de la matrice au cours du temps.

L'étape de discrétisation spatiale par la méthode des volumes finis consiste à diviser le volume de la matrice V_m en N volumes élémentaires V_1, \dots, V_N pas nécessairement identiques dans lesquels la concentration est supposée uniforme. En pratique, V_m est discrétisé en une centaine de volumes élémentaires. Un bilan matière est effectué au sein de chaque volume élémentaire (figure 7.1.) :

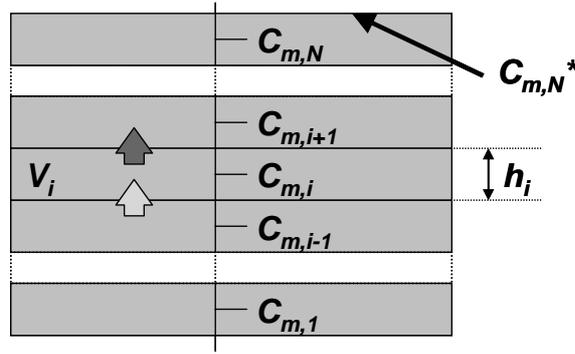


Figure 7.1. Discrétisation du volume de la matrice en utilisant la méthode des volumes finis.

Ainsi, les variations de concentration en composé d'arôme sont exprimées dans chaque volume élémentaire V_i en fonction des concentrations en composés d'arôme dans les volumes V_{i-1} et V_{i+1} , pour i allant de 2 à $(N-1)$. Associés aux expressions spécifiques des bilans matière pour les volumes élémentaires V_1 et V_N , il vient :

$$V_1 \cdot \frac{dC_1}{dt} = 0 - \frac{A \cdot D_m}{(h_1 + h_2)/2} \cdot (C_{m,1} - C_{m,2}), \quad \text{Eq. 7.1}$$

$$V_i \cdot \frac{dC_i}{dt} = \frac{A \cdot D_m}{(h_{i-1} + h_i)/2} \cdot (C_{m,i-1} - C_{m,i}) - \frac{A \cdot D_m}{(h_i + h_{i+1})/2} \cdot (C_{m,i} - C_{m,i+1}), \quad \text{Eq. 7.2}$$

pour $i = 2, \dots, N-1$

$$V_N \cdot \frac{dC_N}{dt} = \frac{A \cdot D_m}{(h_{N-1} + h_N)/2} \cdot (C_{m,N-1} - C_{m,N}) - \frac{A \cdot D_m}{h_N/2} \cdot (C_{m,N} - C_m^*), \quad \text{Eq. 7.3}$$

où A est la surface d'échange entre deux volumes élémentaires, D_m le coefficient de diffusion du composé d'arôme dans la matrice et h_i la hauteur du volume élémentaire.

Ces équations proviennent de l'expression des lois de Fick et du bilan matière local : à partir de l'équation (éq. 1.27), l'opérateur « *div* » représentant le bilan sur un volume élémentaire a été discrétisé en considérant les bilans sur chaque volume fini ; à partir l'équation (éq. 1.25), l'opérateur « *grad* » a été discrétisé en considérant la différence de concentration entre les centres des volumes rapportés à la distance entre ces centres, $(h_{i-1}+h_i)/2$.

L'expression particulière au niveau du premier volume élémentaire signifie que ce premier volume élémentaire échange de la matière uniquement avec le volume élémentaire suivant (le second), le flux à travers le bas du récipient étant nul (éq. 6.6). Le dernier volume élémentaire de la matrice a également une expression particulière ; en effet, le volume élémentaire N reçoit de la matière issue du volume élémentaire précédent ($N-1$), comme dans l'expression

générique, mais fournit une quantité différente au niveau de l'interface. Les concentrations C_1, \dots, C_N sont prises au centre des volumes élémentaires. Pour le dernier volume élémentaire théorique de la matrice, la discontinuité du potentiel (concentration) à l'interface oblige à arrêter la discrétisation du gradient à C_N^* (la concentration C_N^* se situe à l'extrémité haute du volume élémentaire, à l'interface avec la phase gazeuse).

7.3.2. Prise en compte des équations algébriques (EA)

Nous avons vu les EDO régissant l'évolution du système au niveau de la phase gazeuse, en supposant un mécanisme de type convectif (§ 6.1.), et comment établir des EDO au niveau de la matrice en supposant un mécanisme de type diffusif (§ 7.3.1.). Afin de compléter le système d'équations, il est nécessaire d'ajouter les équations algébriques (EA) au niveau de l'interface gaz/matrice.

Il y a deux EA au niveau de chaque interface du système : **l'expression du partage** qui lie les concentrations en composé d'arôme de chaque phase à l'interface, et **l'égalité des flux entrants et sortants à cette même interface**. Dans le système élémentaire (figure 6.1.), elles s'écrivent :

$$\frac{C_g^*(t)}{C_m^*(t)} = K_{gm}, \quad \text{Eq. 7.4}$$

$$k_g \cdot (C_g - C_g^*) = \frac{D_m}{h_N/2} \cdot (C_{m,N} - C_m^*). \quad \text{Eq. 7.5}$$

Au cours de notre première démarche, nous avons inclus les EA telles quelles dans le système d'équations et nous avons utilisé un solveur d'équations algébro-différentielles existant. Cependant, comme les équations étaient simples, nous avons préféré dans un second temps **résoudre analytiquement ces équations** afin d'injecter directement les solutions dans le système d'EDO. Dans notre exemple, les deux équations précédentes deviennent :

$$C_m^* = \frac{\frac{D_m}{h_N/2} \cdot C_{m,N} + k_g \cdot C_g}{\frac{D_m}{h_N/2} + k_g \cdot K_{gm}}. \quad \text{Eq. 7.6}$$

$$C_g^* = K_{gm} \cdot C_m^*, \quad \text{Eq. 7.7}$$

7.3.3. Résolution du système d'équations par discrétisation temporelle

Afin de résoudre le système d'équations complet de façon numérique, on réalise une discrétisation temporelle du système. Nous n'avons pas explicité cette discrétisation car cette étape est assurée par le solveur choisi.

7.4. L'adimensionnalisation

Nous avons vu comment décrire l'évolution d'un système à l'aide d'EDO. Numériquement, la résolution peut poser problème car les concentrations en composé d'arôme ont des ordres de grandeur très différents selon la phase dans laquelle on les considère, par exemple inférieure à $10^{-9} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans une matrice, et comprise entre $10^{-10} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $10^{-15} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dans une phase gazeuse. Afin de pallier à ce problème, une étape d'adimensionnalisation a été effectuée sur les concentrations afin de travailler uniquement avec **des variables d'état comprises entre 0 et 1**. Pour illustrer l'étape d'adimensionnalisation, nous allons nous baser sur l'exemple du système élémentaire (figure 6.1.).

7.4.1. Bilan du système d'équations avant l'adimensionnalisation

Le système considéré est composé de deux phases : l'une est la matrice, dans laquelle le transfert de matière est de type diffusif, et l'autre phase est une phase gazeuse où le transfert de matière est de type convectif.

- Dans chaque volume élémentaire 1 à N de la matrice, les équations sont celles vues précédemment (éq. 7.1, 7.2 et 7.3).
- Dans la phase gazeuse, l'équation (éq. 6.1) rend compte de l'accumulation des composés d'arôme dans le compartiment.
- Au niveau de l'interface gaz/matrice, on retrouve l'expression du partage et la conservation des densités de flux de matière entre les deux phases (éq. 7.6 et 7.7).

7.4.2. Introduction de nouvelles variables et réécriture du système

7.4.2.1. Introduction des nouvelles variables de l'adimensionnalisation

On définit un nouveau système de variables en les rapportant à une valeur de référence :

$$a_{m,i}(t) = \frac{C_{m,i}(t)}{C_m^{ref}}, \quad \text{pour } i=1,2,\dots,N, \quad \text{Eq. 7.8}$$

$$a_g(t) = \frac{C_g(t)}{C_g^{ref}}, \quad \text{Eq. 7.9}$$

$$a_g^* = \frac{C_g^*}{C_g^{ref}} \quad \text{et} \quad a_m^* = \frac{C_m^*}{C_m^{ref}}. \quad \text{Eq. 7.10}$$

Il faut choisir autant de C^{ref} que le système comporte de phases. Il s'avère intéressant de choisir les valeurs de C^{ref} en respectant le rapport du coefficient de partage, du moins quand ce dernier est constant :

$$K_{gm} = \frac{C_g^{ref}}{C_m^{ref}}, \quad \text{Eq. 7.11}$$

Dans le cas général, le rapport des C^{ref} des phases successives est égal au coefficient de partage entre ces phases. Il reste donc une concentration de référence à choisir librement. En la choisissant **égale à la concentration initiale dans la matrice** (la source de composés d'arôme du système), ici C_m^0 , les concentrations adimensionnalisées sont comprises entre 0 et 1.

Avec le choix des concentrations de référence, et l'expression du coefficient de partage à l'interface (éq. 7.4), les concentrations adimensionnalisées de part et d'autre de l'interface s'avèrent égales :

$$a_g^* = a_m^* = a^*. \quad \text{Eq. 7.12}$$

Ainsi, on définit par a^* la concentration sans dimension au niveau de l'interface.

Remarque : si K_{gm} n'est pas constant (par exemple lorsque la température change au cours du temps) l'équation (éq. 7.9) est vraie à un instant donné (par exemple, l'instant initial) et la condition (éq. 7.4) n'a pas lieu à tout instant. K_{gm} n'étant pas susceptible de varier de plusieurs ordres de grandeur, l'adimensionnalisation reste néanmoins utile et les variables d'état restent de l'ordre de l'unité.

7.4.2.2. Réécriture du système d'équations

Les équations du système sont réécrites à l'aide des variables adimensionnalisées.

Pour les différents volumes élémentaires de la matrice, les relations s'écrivent :

$$V_1 \cdot \frac{da_1}{dt} = 0 - \frac{A \cdot D_m}{(h_1 + h_2)/2} \cdot (a_{m,1} - a_{m,2}), \quad \text{Eq. 7.13}$$

$$V_i \cdot \frac{da_i}{dt} = \frac{A \cdot D_m}{(h_{i-1} - h_i)/2} \cdot (a_{m,i-1} - a_{m,i}) - \frac{A \cdot D_m}{(h_i + h_{i+1})/2} \cdot (a_{m,i} - a_{m,i+1}), \quad \text{Eq. 7.14}$$

$$V_N \cdot \frac{da_N}{dt} = \frac{A \cdot D_m}{(h_{N-1} + h_N)/2} \cdot (a_{m,N-1} - a_{m,N}) - \frac{A \cdot D_m}{h_N/2} \cdot (a_{m,N} - a^*), \quad \text{Eq. 7.15}$$

et l'équation d'accumulation dans le gaz :

$$V_g \cdot \frac{da_g}{dt} = A \cdot k_g \cdot (a^* - a_g). \quad \text{Eq. 7.16}$$

Au niveau de l'interface, on retrouve uniquement l'expression de la conservation des densités de flux de matière entre les deux phases (nous avons vu que l'expression du partage était simplifiée (eq. 7.12)) :

$$\frac{A \cdot D_m}{h_i/2} \cdot (a_{m,N} - a^*) = A \cdot k_g \cdot (a^* - a_g). \quad \text{Eq. 7.17}$$

De cette équation, nous pouvons exprimer a^* en fonction des autres variables :

$$a^* = \frac{\frac{D_m}{h_N/2} \cdot a_{m,N} + K_{gm} \cdot k_g \cdot a_g}{\frac{D_m}{h_N/2} + K_{gm} \cdot k_g}. \quad \text{Eq. 7.18}$$

7.5. Choix du solveur du système d'équations

Le système d'équations est composé d'autant d'équations que de couches théoriques dans la matrice, c'est à dire une centaine d'EDO dans le cas du système élémentaire pris en exemple (figure 6.1.) ; à cela s'ajoute une équation par compartiment à concentration uniforme. Ces équations sont « adimensionnalisées » et les variables d'état sont comprises dans l'intervalle $[0 ; 1]$.

Pour la résolution du système d'équations, un solveur de type « raide » (stiff, en anglais) est utilisé. En effet, certaines équations proviennent de la discrétisation en volumes élémentaires très petits, et ont des constantes de temps très faibles. Dans d'autres équations, par exemple celle au niveau du gaz, les constantes de temps sont bien plus importantes du fait de la taille du volume. Ainsi, **pour atteindre une précision numérique satisfaisante dans la résolution des équations, il est nécessaire d'utiliser un solveur de type « raide »**, qui permet de résoudre des systèmes d'équations comportant des constantes de temps différentes.

Un tel solveur est proposé dans le logiciel MatLab[®]. Il s'agit du **solveur ODE15s** (Shampine et Reichelt, 1997 ; Shampine *et al.*, 1999). Les différents solveurs du logiciel ont été testés, mais seul ce solveur permet de résoudre des systèmes d'équations complexes tout en apportant une bonne précision numérique en un temps raisonnable.

8. Ajustement des paramètres du modèle et calcul des incertitudes

8.1. Introduction

Les données expérimentales sont utilisées pour valider les modèles élaborés, mais également pour identifier les propriétés non mesurables directement, telles que le coefficient de diffusion et le coefficient de partage. La méthode d'ajustement utilisée dans les modèles réalisés est l'algorithme de Levenberg-Marquardt, présenté ci-après. Le calcul des indicateurs de qualité sur l'ajustement des paramètres sera également explicité.

8.2. Estimation des paramètres avec la méthode du maximum de vraisemblance

La méthode du maximum de vraisemblance consiste à trouver les valeurs des paramètres du modèle qui maximisent la vraisemblance des données, c'est-à-dire la probabilité d'observer les données expérimentales qui ont été effectivement observées. Cette méthode est présentée dans plusieurs ouvrages de statistiques, par exemple Bury (1999).

Soit $\{Y_i^{mes}\}_{i=1,2,..,n}$ un ensemble de mesures réalisées sur un système expérimental et $\{Y_i^{sim}\}_{i=1,2,..,n}$ l'ensemble des prédictions du modèle pour ces mêmes grandeurs, le modèle comportant un vecteur de paramètres ajustables θ .

Plusieurs hypothèses sont généralement posées :

- (H1) La différence entre $Y_i^{sim}(\theta)$ et Y_i^{mes} est **une erreur de mesure aléatoire**. La densité de probabilité d'observer Y_i^{mes} est :

$$P(Y_i^{mes}|\theta) = f_i(Y_i^{sim}(\theta) - Y_i^{mes}), \quad \text{Eq. 8.1}$$

avec f_i la loi de probabilité de l'erreur de la mesure i .

- (H2) Les erreurs de mesure sont indépendantes entre elles : la densité de probabilité d'observer l'ensemble des mesures est égale au produit des probabilités individuelles. Ainsi, **la fonction de vraisemblance** $V(\theta)$ est donnée par la relation :

$$V(\theta) = \prod_{i=1}^n P(Y_i^{mes}|\theta) = \prod_{i=1}^n f_i(Y_i^{sim}(\theta) - Y_i^{mes}), \quad \text{Eq. 8.2}$$

Dans ce cas, la méthode du maximum de vraisemblance permet de choisir **le vecteur de paramètres θ qui maximise cette vraisemblance** :

$$\hat{\theta} = \arg(\max(V(\theta))). \quad \text{Eq. 8.3}$$

En pratique, il est plus simple de travailler avec le logarithme de $V(\theta)$ plutôt qu'avec V directement. La fonction de vraisemblance logarithmique est alors $L(\theta)$:

$$L(\theta) = -\ln(V(\theta)). \quad \text{Eq. 8.4}$$

La fonction logarithme est monotone, ainsi :

$$\hat{\theta} = \arg(\min(L(\theta))). \quad \text{Eq. 8.5}$$

A partir de cette fonction de vraisemblance, on calcule **la matrice d'information locale** $I_{i,j}(\theta)$:

$$I_{i,j}(\hat{\theta}) = \left. \frac{\partial^2 \ln L(\theta)}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right|_{\theta=\hat{\theta}}, \quad \text{Eq. 8.6}$$

La matrice de covariance des paramètres estimés est l'inverse de la matrice d'information :

$$\text{Cov}(\theta_i, \theta_j) = [I(\hat{\theta})]_{i,j}^{-1}. \quad \text{Eq. 8.7}$$

- (H3) Les erreurs de mesure suivent une distribution normale, de moyenne nulle et d'écart type σ_i . La densité de probabilité est une loi connue, et la fonction de vraisemblance et son expression après le passage au logarithme s'écrivent :

$$V(\theta) = (2 \cdot \pi)^{-\frac{n}{2}} \prod_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i} \cdot \exp\left(-\frac{(Y_i^{\text{sim}}(\theta) - Y_i^{\text{mes}})^2}{2 \cdot \sigma_i^2}\right), \quad \text{Eq. 8.8}$$

$$L(\theta) = B + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(Y_i^{\text{sim}}(\theta) - Y_i^{\text{mes}})^2}{\sigma_i^2}, \quad \text{Eq. 8.9}$$

où B est une constante indépendante de θ qui ne contribue pas à la minimisation de $L(\theta)$. Cette constante est donc omise par la suite.

La méthode du maximum de vraisemblance cherche donc à **minimiser une somme de carrés, pondérés par la variance de la mesure expérimentale**.

- (H4) Toutes les erreurs de mesures ont la même variance σ^2 . La fonction de vraisemblance logarithmique s'écrit :

$$L(\theta) = \frac{1}{2 \cdot \sigma^2} \cdot \sum_{i=1}^n (Y_i^{sim}(\theta) - Y_i^{mes})^2. \quad \text{Eq. 8.10}$$

Dans ce cas, le vecteur de paramètres θ qui maximise la fonction de vraisemblance s'écrit :

$$\hat{\theta} = \arg \left(\min \left(\sum_{i=1}^n (Y_i^{sim}(\theta) - Y_i^{mes})^2 \right) \right), \quad \text{Eq. 8.11}$$

et la matrice de covariance peut être calculée à partir de la matrice d'information définie précédemment (éq. 8.6). **La méthode du minimum de vraisemblance revient donc dans ce cas à la méthode des moindres carrés.**

8.3. L'algorithme d'ajustement

Dans tous les cas, les procédures d'optimisation supposent la définition **d'un critère à minimiser**. Ce critère noté Z mesure l'écart quadratique moyen entre les mesures réelles (données expérimentales mesurées Y^{mes}) et la sortie du modèle (données simulées Y^{sim}). Il d'agit donc de minimiser $L(\theta)$ (éq 8.10) en posant :

$$Z = L(\theta) \quad \text{Eq. 8.12}$$

La convergence vers une solution optimale dépend fortement de l'algorithme utilisé pour minimiser ce critère. Dans le cadre de notre étude, l'algorithme d'ajustement utilisé a été **l'algorithme de Levenberg-Marquardt** (Levenberg, 1944 ; Marquardt, 1963).

Cet algorithme d'optimisation est spécialement conçu pour minimiser des critères sous forme de sommes de carrés et est très largement utilisé car il offre un très bon rapport entre la qualité d'optimisation et la charge de calcul itérative nécessaire à son fonctionnement.

8.4. Calcul des incertitudes

L'incertitude sur les paramètres est d'une importance primordiale pour leur estimation. Nous allons donc nous attacher à déterminer des indicateurs de qualité. Les méthodes calculatoires présentées sont issues de la littérature générale des mathématiques appliquées aux statistiques, par exemple Bury, (1999).

A partir de la matrice de covariance des paramètres ajustés, l'**erreur standard** $\sigma_{\hat{\theta}_i}$ de chacun des paramètres peut être calculée :

$$Cov(\hat{\theta}_i, \hat{\theta}_i) = Var(\hat{\theta}_i) = \sigma_{\hat{\theta}_i}^2. \quad \text{Eq. 8.13}$$

L'**intervalle de confiance** (IC) de chaque paramètre estimé peut alors être calculé :

$$IC_{\min/\max}(\hat{\theta}_i) = \hat{\theta}_i \pm t_{(1-\alpha)/2, v} \cdot \sigma_{\hat{\theta}_i}, \quad \text{Eq. 8.14}$$

où $t_{(1-\alpha)/2, v}$ est l'inverse de la distribution cumulative de Student au niveau de confiance α avec v degrés de liberté. Le niveau de confiance est classiquement pris comme :

$$\alpha = 0,95. \quad \text{Eq. 8.15}$$

Le nombre de degrés de liberté correspond au nombre de données expérimentales moins le nombre de paramètres estimés et de relations liant ces paramètres.

8.5. Conclusion

L'algorithme numérique d'ajustement fonctionne de manière **itérative**. Une valeur initiale peut être attribuée à chaque paramètre, ce qui est possible car les paramètres ont un sens physique (le coefficient de diffusion, le coefficient de partage, la concentration initiale,...) et leurs ordres de grandeur sont connus *a priori*.

Selon l'hypothèse initiale (H1) du § 8.2., le modèle représente le vrai phénomène physique et les écarts des données simulées aux données mesurées sont **aléatoires**. Si ce n'est manifestement pas le cas (**erreur systématique**), il faut revoir les hypothèses du modèle, voire son écriture mathématique.

Une grande incertitude sur les paramètres ajustés se traduit par des **intervalles de confiance larges**. Ils peuvent constituer des signaux d'alerte sur la pertinence des mesures réalisées par rapport aux paramètres que l'on cherche à identifier. Des intervalles de confiance larges sur l'estimation simultanée de plusieurs paramètres peuvent indiquer que les paramètres estimés sont fortement corrélés, et que leur détermination de manière simultanée n'est pas appropriée. Ils peuvent également indiquer que les paramètres ajustés n'ont pas ou peu d'influence sur les prédictions du modèle.

Partie 3 – Détermination des propriétés physicochimiques des composés d'arôme dans les matrices

Cette partie est dédiée à la présentation des méthodes expérimentales et des modèles associés permettant de déterminer les propriétés physicochimiques des composés d'arôme présents dans les matrices alimentaires ciblées dans le projet.

Les résultats sont présentés en trois chapitres selon les approches mises en œuvre pour l'estimation des propriétés :

- (1) La propriété d'équilibre (coefficient de partage) seule,
- (2) La propriété dynamique (coefficient de diffusion) seule,
- (3) Les coefficients de partage et de diffusion simultanément

Chaque chapitre fait l'objet d'un article dans une revue internationale (publiée ou en cours de publication) avec :

(1) S. Atlan, I.C. Trelea, A. Saint-Eve, I. Souchon and E. Latrille (2006) « *Processing gas chromatographic data and confidence interval calculation for partition coefficients determined by the phase ratio variation method* ». Journal of Chromatography A 1110 (1-2) : 146-155.

(2) I. Délérís, S. Atlan, I.C. Trelea, I. Souchon et M. Marin. « *A new experimental device to determine the diffusivities of aroma compounds in complex food matrices* » Journal of Agricultural and Food Chemistry (2007).

(3) A. Juteau, S. Atlan, I. Délérís, E. Guichard, I. Souchon and I. C. Trelea (soumis en octobre 2006). « *Simultaneous determination of partition and diffusion coefficients of aroma compounds in food matrices based on mechanistic analysis of headspace systems* ». Journal of Agricultural and Food Chemistry.

9. Détermination du coefficient de partage par PRV

Le projet de recherche CANAL-ARLE dans lequel s'inscrivait cette thèse visait notamment à déterminer la volatilité des composés d'arôme dans les matrices étudiées, parfois de composition complexe. Nous avons vu dans la partie bibliographique qu'il existait plusieurs méthodes de détermination du coefficient de partage ; les méthodes différentielles, les méthodes dynamiques et les méthodes statiques (LC-SH, VPC, EPICS et PRV). L'objectif du projet était de sélectionner une méthodologie simple, efficace et adaptée aux différents produits alimentaires étudiés. Ainsi, la méthode PRV a été sélectionnée par différents laboratoires en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Elle ne nécessite pas d'étalonnage externe du détecteur ni la connaissance exacte de la concentration initiale en composés d'arôme dans la matrice. Notre contribution porte sur la méthode d'exploitation des résultats qui permettra de délivrer des propriétés fiables accompagnées de leurs intervalles de confiance.

9.1. Introduction

Dans la méthode classique de traitement des données PRV, une relation non linéaire est mise en évidence entre la surface de pic chromatographique et le coefficient de partage (§ 1.1.4.3.). Cette équation est linéarisée (éq. 1.24) en considérant l'inverse des surfaces de pics chromatographiques. Cette transformation permet de déterminer le coefficient de partage à partir du rapport entre la pente de la droite obtenue par **régression linéaire** et son ordonnée à l'origine. Cette méthode présente **l'avantage d'être d'une grande simplicité, mais possède plusieurs inconvénients.**

Tout d'abord, **les valeurs des coefficients de partage déterminés par régression linéaire sont statistiquement biaisées.** La moyenne des valeurs déterminées ne s'approche pas de la vraie valeur, même si le nombre de répétitions est grand. Ce biais est dû à la transformation non linéaire des surfaces de pic mesurées par la *fonction inverse* ($1/x$) (Ramachandran *et al.*, 1996).

De plus, **les indicateurs de qualité des coefficients de partage** (par exemple les écarts-types) déterminés à l'aide de la régression linéaire **ne peuvent pas être obtenus de manière simple.** En effet, le coefficient de partage n'est obtenu ni par la pente de la droite de régression linéaire, ni par son ordonnée à l'origine, mais par le rapport des deux. Dans l'article original qui a proposé la méthode PRV (Ettre *et al.*, 1993), le seul indicateur de

qualité indiqué était le coefficient de détermination, qui n'est pas directement lié à l'incertitude sur le coefficient de partage. Une étude basée sur 120 répétitions de détermination du coefficient de partage a permis d'obtenir des intervalles de confiance (Ramachandran *et al.*, 1996). Cependant, cela n'était possible que parce que les données étaient générées par ordinateur.

Enfin, le traitement classique par régression linéaire **ne permet pas de prendre en compte différentes répétitions** afin de déterminer un coefficient de partage plus fiable. Le coefficient de partage est issu de la moyenne des coefficients de partages déterminés par la régression linéaire appliquée à chaque répétition. Cette méthode de traitement n'utilise pas tous les degrés de liberté disponibles (nombre de mesures des surfaces de pics moins 2 paramètres estimés). L'alternative est d'effectuer une seule régression sur tous les points disponibles, toutes répétitions confondues. Mais dans ce cas, la détermination du coefficient de partage est associée à un intervalle de confiance surestimé (§ 9.4.).

L'objectif de ce chapitre est de montrer comment procéder à une meilleure détermination du coefficient de partage à partir d'une série de mesures expérimentales, et comment utiliser au mieux les degrés de libertés pour donner des intervalles de confiance les plus étroits et les plus fiables possibles.

9.2. Méthodes de détermination du coefficient de partage et des intervalles de confiance

C'est la détermination des intervalles de confiance qui constitue notre contribution originale pour l'estimation du coefficient de partage. Les différentes méthodes d'estimation du coefficient de partage sont ici présentées avec la détermination des intervalles de confiance associés : la détermination par régression linéaire (Ettre *et al.*, 1993), par régression non linéaire (Ramachandran *et al.*, 1996) et la méthode paramétrique (Chai et Zhu, 1998).

Chaque méthode de détermination est présentée en deux versions, qui diffèrent selon l'utilisation des répétitions.

- La première version, nommée « **série expérimentale unique** » recouvre l'inclusion de plusieurs répétitions mais ne comporte qu'une seule régression qui débouche sur la détermination d'un seul coefficient de partage. Cette méthode ne peut être appliquée que si les répétitions des mesures expérimentales sont espacées de peu de temps. Le

facteur d'étalonnage de la concentration dans les flacons doit être supposé constant pour tous les points expérimentaux, et pour les différentes répétitions, les concentrations initiales des matrices doivent être supposées identiques (aromatisation de la matrice en une seule fois).

- La seconde version est intitulée « **séries expérimentales multiples** ». Chaque série correspond à une répétition caractérisée par un facteur d'étalonnage et une concentration initiale dans la matrice. Un seul coefficient de partage est déterminé avec l'ensemble des répétitions.

9.2.1. Équation de base de la méthode PRV

Pour rappel, l'équation générique de la méthode PRV s'écrit :

$$A = \frac{F \cdot C_m^0}{K_{gm}^{-1} + \beta}, \quad \text{Eq. 9.1}$$

avec A la surface de pic mesurée par chromatographie en phase gazeuse ; F le facteur d'étalonnage du détecteur ; C_m^0 la concentration initiale en composé d'arôme dans la matrice ; K_{gm} le coefficient de partage du composé d'arôme entre la phase gazeuse et la matrice et β le rapport entre les volumes de la phase gazeuse et de la matrice.

9.2.2. Détermination du coefficient de partage par régression linéaire

Selon la méthode classique de traitement linéaire de la méthode PRV (Ettre *et al.*, 1993), l'équation générique (éq. 9.1) est transformée pour donner une expression linéaire fonction du ratio volumique β :

$$\frac{1}{A} = x_1 \cdot \beta + x_2, \quad \text{Eq. 9.2}$$

avec :

$$x_1 = \frac{1}{F \cdot C_m^0}, \quad \text{Eq. 9.3}$$

$$x_2 = \frac{1}{K_{gm}} \cdot \frac{1}{F \cdot C_m^0}, \quad \text{Eq. 9.4}$$

9.2.2.1. Méthode L_1 : série expérimentale unique

Soit une série de mesures de M points expérimentaux A_1, \dots, A_M obtenue avec des ratios volumiques β_1, \dots, β_M . Les coefficients x_1 et x_2 sont obtenus en ajustant l'équation d'une droite (éq. 9.2), c'est-à-dire en minimisant le critère suivant :

$$f_{L_1}(x_1, x_2) = \sum_{i=1}^M \left(x_1 \cdot \beta_i + x_2 - \frac{1}{A_i} \right)^2. \quad \text{Eq. 9.4}$$

Le coefficient de partage est alors déterminé comme suit :

$$K_{gm} = \frac{x_1}{x_2}. \quad \text{Eq. 9.5}$$

L'écart type σ_K de l'estimation de K_{gm} peut être déterminé à partir de la matrice de covariance des variables x_1 et x_2 . (§ 8.4.). La matrice de covariance (éq. 8.7) peut être calculée selon les méthodes usuelles d'identification des paramètres (éq. 8.6) (Bury, 1999) ; elle est également donnée par les principaux logiciels de régression. Les programmes utilisés sous MatLab[®] nous donnent directement ces matrices de covariance. La formule d'obtention de σ_K est donnée en annexe 1.

L'intervalle de confiance de K_{gm} peut alors être calculé (éq. 8.13, 8.14 et 8.15) :

$$K_{\min/\max} = K_{gm} \pm t_{(1-\alpha)/2, \nu} \cdot \sigma_K, \quad \text{Eq. 9.6}$$

où $t_{(1-\alpha)/2, \nu}$ est l'inverse de la distribution cumulative de Student au niveau de confiance α avec ν degrés de liberté. Le niveau de confiance est classiquement pris comme :

$$\alpha = 0,95. \quad \text{Eq. 9.7}$$

Le nombre de degrés de liberté est donné par

$$\nu = M - 2. \quad \text{Eq. 9.8}$$

Le nombre de degrés de liberté correspond au nombre de mesures expérimentales effectuées soustrait du nombre des deux paramètres estimés x_1 et x_2 . Ainsi, pour une série de mesures selon la méthode PRV contenant 5 rapports volumiques différents, on aurait un total de 3 degrés de liberté et une largeur de l'intervalle de confiance de $\pm 3.18 \cdot \sigma_K$ pour un niveau de confiance de 95 %.

Les méthodes de détermination du coefficient de partage K_{gm} et de l'intervalle de confiance associé reposent sur plusieurs hypothèses :

- (H1) Le facteur de réponse du détecteur F tout comme la concentration initiale en composé d'arôme dans la matrice C_m^0 sont des constantes pour toutes les mesures effectuées lors d'une répétition.
- (H2) L'erreur expérimentale portant sur l'inverse de la surface de pic $1/A$ est normalement distribuée, de moyenne nulle et de variance constante.
- (H3) L'erreur expérimentale sur la mesure du ratio volumique β est négligeable.

Nous examinerons en détail ces hypothèses et ce qu'elles impliquent par la suite.

9.2.2.2. Méthode L_N : séries expérimentales multiples

Soit N séries de mesures de M_1, \dots, M_N surfaces de pic chromatographiques A_{ij} obtenus avec des ratios volumiques β_{ij} . **Le nombre de points expérimentaux pour chaque série n'est pas nécessairement le même.** Le facteur d'étalonnage du détecteur F ainsi que la concentration initiale en composé d'arôme dans la matrice C_m^0 doivent impérativement être constants au sein d'une même série mais peuvent varier d'une série à l'autre. Cette situation pratique peut se produire si un grand nombre de mesures est effectué car le temps nécessaire de mise à l'équilibre et d'analyse est long (F peut varier) ou si les mesures proviennent de différentes préparations de matrices (C_m^0 peut varier).

Il n'est pas possible de linéariser l'expression comme dans la méthode L_1 en fonction des inconnues x_1 et x_2 afin de déterminer un seul coefficient de partage K_{gm} . L'équation d'ajustement est proposée par analogie avec l'éq. 9.4.

$$f_{L_N}(x_1, \dots, x_N, x_{N+1}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \left(x_1 \cdot \beta_{ij} + \frac{x_j}{x_{N+1}} - \frac{1}{A_{ij}} \right)^2, \quad \text{Eq. 9.9}$$

avec pour chaque répétition j :

$$x_j = \frac{1}{(F \cdot C_m^0)_j}, \quad \text{Eq. 9.10}$$

et

$$x_{N+1} = K_{gm}. \quad \text{Eq. 9.11}$$

L'ajustement des coefficients x_1, \dots, x_{N+1} de l'éq. 9.9 requiert l'utilisation d'un logiciel de régression non linéaire. L'erreur standard σ_K de K_{gm} peut être déterminée directement par la racine carrée de la covariance du dernier élément ($N+1 ; N+1$) de la matrice de covariance de x_1, \dots, x_{N+1} . Comme précédemment, la matrice de covariance peut être calculée comme le

décrit Bury (1999) ou encore, elle est directement disponible en utilisant des logiciels de régression non linéaire.

L'intervalle de confiance de K_{gm} est déterminé par l'éq. 9.6. Le nombre de degrés de liberté est égal au nombre de mesures totales moins le nombre de coefficients ajustés :

$$\nu = \sum_1^N M_j - (N + 1). \quad \text{Eq. 9.12}$$

Par exemple, en considérant 3 répétitions d'une série de 5 mesures, il y aurait 11 degrés de liberté et une largeur de l'intervalle de confiance de $\pm 2,20$ fois l'écart type. Au contraire, en traitant les répétitions d'une manière indépendante, on obtiendrait 3 valeurs de K_{gm} . La détermination d'un intervalle de confiance serait alors possible mais avec seulement 2 degrés de liberté et conduirait à une largeur d'intervalle de confiance de $\pm 4,30$ fois l'écart type. L'écart type serait également différent dans les deux cas.

De même que la méthode L_1 , la détermination des coefficients par la méthode L_N repose sur les hypothèses (H1) (H2) et (H3) du § 9.2.2.1.

9.2.3. Détermination du coefficient de partage par régression non linéaire

Nous avons vu avec la méthode L_N qu'il était nécessaire de passer par la régression non linéaire pour déterminer avec précision une valeur unique du coefficient de partage lorsque plusieurs séries de répétitions expérimentales sont effectuées. Une amélioration notable dans le traitement de l'équation générique de la méthode PRV (eq. 9.1) peut être effectuée sans toutefois rendre les calculs plus compliqués. Dans ce traitement, l'équation générique n'est pas linéarisée et requiert une résolution par régression non linéaire ; elle implique l'utilisation de la surface de pic A et non son inverse. Ainsi, l'hypothèse (H2) du § 9.2.2.1. est remplacée par l'hypothèse suivante :

- (H4) L'erreur expérimentale portant sur la surface de pic A est normalement distribuée, de moyenne nulle et de variance constante.

Les valeurs des coefficients ajustés peuvent être d'un ordre compris entre 10^{-1} et 10^{-4} . Ainsi, il est plus précis numériquement de calculer le logarithme du coefficient de partage plutôt que le coefficient de partage lui-même. Le logarithme étant une fonction monotone, l'intervalle de

confiance sur K_{gm} est calculé directement à partir de l'intervalle de confiance du logarithme de K_{gm} .

9.2.3.1. Méthode N_1 : série expérimentale unique

Considérant une série de mesures de M points expérimentaux A_1, \dots, A_M obtenus avec des ratios volumiques β_1, \dots, β_M , l'équation d'ajustement devient :

$$f_{N_1}(z_1, z_2) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{\exp(z_1)}{\frac{1}{\exp(z_2)} + \beta_i} - A_i \right)^2, \quad \text{Eq. 9.13}$$

où les coefficients à ajuster sont z_1 et z_2 définis comme suit :

$$z_1 = \ln(F \cdot C_m^0), \quad \text{Eq. 9.14}$$

$$z_2 = \ln(K_{gm}). \quad \text{Eq. 9.15}$$

Les inconnues z_1 et z_2 et la matrice de covariance associée sont obtenues à partir de la minimisation numérique de l'éq 9.13 à l'aide d'un logiciel de régression non linéaire. L'erreur standard σ_L du logarithme de K_{gm} est la racine carrée de l'élément (2 ; 2) de la matrice de covariance. L'intervalle de confiance associé est donné par :

$$K_{\min/\max} = \exp(z_2 \pm t_{(1-\alpha)/2, \nu} \cdot \sigma_L). \quad \text{Eq. 9.16}$$

Le nombre de degrés de liberté est identique à celui de la méthode linéaire L_1 .

9.2.3.2. Méthode N_N : séries expérimentales multiples

Considérant N séries de mesures de M_1, \dots, M_N points expérimentaux A_{ij} obtenus avec des ratios volumiques β_{ij} , la fonction d'ajustement issue de la méthode L_N est alors adaptée pour prendre en compte l'hypothèse (H4) en remplacement de l'hypothèse (H2) :

$$f_{N_N}(z_1, \dots, z_N, z_{N+1}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{M_j} \left(\frac{\exp(z_j)}{\frac{1}{\exp(z_{N+1})} + \beta_{ij}} - A_{ij} \right)^2, \quad \text{Eq. 9.17}$$

avec les inconnues :

$$z_j = \ln(F \cdot C_m^0)_j, \quad \text{Eq. 9.18}$$

$$z_{N+1} = \ln(K_{gm}). \quad \text{Eq. 9.19}$$

L'intervalle de confiance de K_{gm} est donné par l'équation (éq. 9.17) en remplaçant z_2 par z_{N+1} . Le nombre de degrés de liberté est le même que celui de la méthode linéaire L_N .

9.2.4. Détermination paramétrique du coefficient de partage

Les régressions linéaires et non linéaires peuvent être évitées en partant du principe que l'on peut résoudre l'équation PRV générique (eq. 9.1) analytiquement en se basant sur un système de 2 équations à 2 inconnues. Le facteur $F \cdot C_m^0$ peut être éliminé de l'équation générique (éq. 9.1) en considérant un couple de mesures A_1 et A_2 associé aux ratios volumiques β_1 et β_2 :

$$K_{gm} = \frac{A_1 - A_2}{\beta_2 \cdot A_2 - \beta_1 \cdot A_1}. \quad \text{Eq. 9.20}$$

Cette expression a été proposée lors de la résolution de la méthode EPICS (Lincoff et Gossett, 1984) et a déjà été suggérée pour la méthode PRV par Chai et Zhu (1998). Les auteurs traitent de la sélection des ratios volumiques β en vue d'améliorer la précision des résultats. La méthode paramétrique repose sur les hypothèses (H1) et (H3) du § 9.2.2.1. Le couple de mesures doit provenir de la même répétition, pour des valeurs de β différentes.

Cette méthode de détermination est applicable à tous les couples de mesure qui satisfont les conditions (H1) et (H3) du § 9.2.2.1. L'application de cette méthode fournit autant de K_{gm} que de couples de mesure. On désigne par Q le nombre de couples de mesure. Les propriétés statistiques de la distribution des K_{gm} ne sont pas connues. Cependant, si Q est suffisamment grand, une estimation robuste du coefficient de partage serait la médiane de la distribution des valeurs de K_{gm} , et l'intervalle de confiance serait donné de manière empirique par les quantiles. Par exemple, un intervalle de confiance à 95 % serait représenté par les pourcentiles 2,5 et 97,5 de la distribution des K_{gm} .

9.2.4.1. Méthode P_1 : série expérimentale unique

Si le jeu de données consiste en M points expérimentaux réalisés avec M ratios volumiques différents, le nombre de couples de mesures possibles est donné par :

$$Q = C_M^2 = \frac{M!}{2!(M-2)!}. \quad \text{Eq. 9.21}$$

Par exemple, pour une série de 5 mesures différentes, le nombre total de couples de mesures est de 10. Après avoir trié les données, la valeur médiane serait la moyenne de la 5^{ème} et de la 6^{ème} valeur de K_{gm} . L'intervalle de confiance serait donné par les valeurs minimales et maximales obtenues.

9.2.4.2. Méthode P_N : séries expérimentales multiples

Si le jeu de données consiste en N séries de M_j points expérimentaux, le facteur $F \cdot C_m^0$ pouvant varier d'une série à l'autre, on ne peut définir les couples de mesures qu'entre 2 points expérimentaux d'une même série, et non entre 2 séries. Ainsi, le nombre de couples de mesures permettant de calculer un coefficient de partage K_{gm} est :

$$Q = \sum_{j=1}^N C_{M_j}^2 = \sum_{j=1}^N \frac{M_j!}{2!(M_j - 2)!} \quad \text{Eq. 9.22}$$

À titre d'exemple, pour un jeu de données basé sur 3 répétitions de 5 mesures expérimentales, 30 valeurs différentes de K_{gm} pourraient être calculées. Après un tri des K_{gm} par ordre croissant ($K_{gm}^1, K_{gm}^2, \dots, K_{gm}^{30}$), la valeur médiane serait donnée par $(K_{gm}^{15} + K_{gm}^{16})/2$. Les bornes de l'intervalle de confiance à 95 % seraient données comme suit : la borne inférieure serait située à $1/4$ de K_{gm}^1 , entre K_{gm}^1 et K_{gm}^2 , c'est-à-dire $(3 \cdot K_{gm}^1 + K_{gm}^2)/4$; la borne supérieure à $3/4$ de K_{gm}^{29} , entre K_{gm}^{29} et K_{gm}^{30} , c'est-à-dire $(K_{gm}^{29} + 3 \cdot K_{gm}^{30})/4$.

9.3. Estimation du coefficient de partage air/eau de composés d'arôme

9.3.1. Comparaison des méthodes sur des jeux de données publiés

Le premier jeu de données utilisé pour l'étude des méthodes proposées provient de l'article original qui a proposé la méthode PRV (Ettre *et al.*, 1993). Leurs résultats bruts publiés dans l'étude sont des moyennes de 2 surfaces de pic. Les données présentées ont été traitées comme si elles ne contenaient pas de répétitions, avec les méthodes L_I , N_I et P_I . Les résultats sont présentés dans le tableau 9.1.

Au regard des données publiées par Ettre *et al.* (1993), les nouvelles voies d'exploitation explorées permettent de définir des intervalles de confiance, indicateurs de qualité sur la valeur estimée du coefficient de partage. Par exemple, dans le cas du benzène à 45 °C et du chlorobenzène à 60 °C, la largeur de l'intervalle de confiance à 95 % est de moins de 10 % de la valeur la plus probable, indiquant une grande précision dans la détermination des coefficients de partage. Inversement, des intervalles de confiance larges sont associés à de grandes dispersions des mesures de surface de pic autour du modèle ajusté et devraient être vus comme des alertes sur la fiabilité des mesures. Par exemple, les intervalles de confiance du 2-butanone à 45 °C et du toluène à 70 °C excèdent 50 % de la valeur la plus probable. La

plupart des composés d'arôme listés dans le tableau 9.1 ont des intervalles de confiance de largeur comprise entre ces 2 cas extrêmes.

Il ressort également du tableau 9.1. que les différentes méthodes donnent des résultats très similaires lorsque les intervalles de confiance sont étroits. Ceci était attendu puisque des intervalles de confiance étroits reflètent le fait que les modèles théoriques s'ajustent bien aux données expérimentales, et les 3 méthodes de calcul sont équivalentes en cas d'absence d'erreur expérimentale. Inversement, de larges intervalles de confiance sont associés à de grandes différences entre les valeurs les plus probables de coefficient de partage parmi les différentes méthodes de calcul. Ceci apparaît lorsqu'un grand intervalle de confiance reflète un moins bon ajustement entre la surface de pic et la courbe de régression, le manque d'ajustement étant interprété comme des erreurs de mesure aléatoires. C'est sur ce point que les hypothèses (H2) du § 9.2.2.1. et (H4) du § 9.2.3. sont importantes, car elles conduisent vers différentes valeurs du coefficient de partage.

Tableau 9.1. Comparaison des coefficients de partage air-eau exprimés en rapport de concentration avec leur intervalle de confiance à 95 %, calculés en utilisant les différentes méthodes de traitement. Données expérimentales de Ettre *et al.* (1993).

<i>Molécule</i>	<i>Régression linéaire (Ettre et al., [2]¹)</i>	<i>Régression linéaire, Méthode L₁</i>	<i>Régression non linéaire, Méthode N₁</i>	<i>Méthode paramétrique P₁</i>
Benzène (45 °C)	0,345	0,344 [0,332 0,355]	0,344 [0,329 0,360]	0,346 [0,336 0,357]
Benzène (60 °C)	0,441	0,439 [0,370 0,508]	0,407 [0,351 0,473]	0,411 [0,382 0,481]
Benzène (70 °C)	0,585	0,583 [0,463 0,704]	0,658 [0,507 0,854]	0,615 [0,528 0,750]
Benzène (80 °C)	0,602	0,601 [0,530 0,672]	0,588 [0,522 0,663]	0,588 [0,535 0,647]
2-Butanone (45 °C)	0,0069	0,0069 [0,0039 0,0099]	0,0069 [0,0042 0,0113]	0,0070 [0,0029 0,0156]
2-Butanone (60 °C)	0,0145	0,0144 [0,0115 0,0173]	0,0142 [0,0112 0,0254]	0,0142 [0,0108 0,0158]
2-Butanone (70 °C)	0,0196	0,0195 [0,0153 0,0237]	0,0199 [0,0156 0,0244]	0,0213 [0,0175 0,0244]
2-Butanone (80 °C)	0,0270	0,0269 [0,0218 0,0319]	0,0269 [0,0207 0,0350]	0,0273 [0,0206 0,0403]
Chlorobenzène (45 °C)	0,235	0,234 [0,220 0,248]	0,228 [0,216 0,242]	0,225 [0,224 0,242]
Chlorobenzène (60 °C)	0,312	0,311 [0,308 0,314]	0,312 [0,306 0,318]	0,311 [0,308 0,316]
Chlorobenzène (70 °C)	0,391	0,389 [0,282 0,496]	0,451 [0,327 0,621]	0,432 [0,338 0,525]
Chlorobenzène (80 °C)	0,538	0,537 [0,402 0,672]	0,571 [0,350 0,932]	0,547 [0,416 0,775]
Toluène (45 °C)	0,422	0,420 [0,388 0,453]	0,404 [0,351 0,464]	0,411 [0,371 0,434]
Toluène (60 °C)	0,538	0,538 [0,493 0,583]	0,532 [0,484 0,585]	0,529 [0,493 0,565]
Toluène (70 °C)	0,658	0,658 [0,424 0,893]	0,829 [0,471 1,457]	0,728 [0,569 1,134]
Toluène (80 °C)	0,826	0,825 [0,671 0,979]	0,766 [0,539 1,090]	0,791 [0,638 0,997]

¹ Afin de comparer directement les valeurs de coefficient de partage air-eau (*K_{gm}*), l'inverse des données d'origine de Ettre *et al.*, (1993) sont données.

Dans les cas où les résultats de la méthode linéaire et non linéaire sont différents, le second devrait être préféré, car il est basé sur une hypothèse plus naturelle concernant la dispersion de l'erreur de mesure expérimentale (H4) du § 9.2.3. De plus, l'hypothèse *ad hoc* (H2) du § 9.2.2.1. n'a été introduite que pour s'accommoder de l'utilisation de la régression linéaire, et est susceptible d'être fautive ; la conséquence étant une valeur statistiquement biaisée du coefficient de partage. La méthode paramétrique P_I ne fait aucune supposition sur la distribution de l'erreur expérimentale ; dans la majorité des cas les résultats sont plus proches de la méthode non linéaire que de la méthode linéaire, ce qui tend à renforcer là encore la préférence pour la méthode non linéaire.

Effectuer une régression pondérée est une méthode alternative qui permet de s'affranchir du biais statistique occasionné au cours des méthodes discutées plus haut (Ramachandran *et al.*, 1996). Toutefois, les régressions pondérées n'ont pas été considérées dans cette étude pour plusieurs raisons :

- La détermination des poids statistiques est basée sur des approximations qui ne sont valides que dans le cas de « faibles » erreurs expérimentales,
- La détermination des intervalles de confiance est fortement dépendante de la pondération et est donc davantage complexe,
- Avec l'hypothèse (H4) du § 9.2.3., les régressions pondérées et non pondérées sont strictement équivalentes.

Il faut toutefois souligner que dans les cas où les méthodes de détermination donnent des résultats très différents, les intervalles de confiance associés sont tous larges, indiquant une grande incertitude sur le résultat. Cette incertitude n'a pas pu être facilement anticipée à partir des régressions. Les coefficients de corrélation donnés dans l'article original de Etre *et al.* (Etre *et al.*, 1993) sont supérieurs à 0,99 dans tous les cas. L'estimation des intervalles de confiance donne des informations plus pertinentes que le coefficient de corrélation de la régression.

Un second jeu de données publiées par Jouquand *et al.* (2004) a été sélectionné pour illustrer les différentes possibilités de traiter les répétitions dans des séries de mesures. Les valeurs des surfaces de pics données sont des moyennes sur 3 répétitions (les 9 données brutes de chaque répétition ne sont pas fournies). Ainsi, le jeu de données a été traité comme s'il contenait 3 séries de répétitions au lieu de 9. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.2.

Tableau 9.2. Coefficient de partage air-eau de l'hexanal à 60 °C et les intervalles de confiance associés déterminés selon différentes méthodes de calcul. Données expérimentales de Jouquand *et al.* (2004).

<i>Traitement des répétitions</i>	<i>Régression linéaire, méthode L*</i>	<i>Régression non linéaire, méthode N*</i>	<i>Méthode paramétrique P*</i>
Série unique : estimation d'un $F \cdot C_m^0$ commun, méthode * ₁	0,0834 [0,0624 0,1040]	0,0785 [0,0634 0,0973]	0,0797 [-0,0002 0,2570]
Séries multiples : estimation séparée des $F \cdot C_m^0$, méthode * _N	0,0834 [0,0783 0,0885]	0,0786 [0,0717 0,0861]	0,0797 [0,0479 0,0940]

Chaque méthode (linéaire, non linéaire ou paramétrique) donne des résultats presque identiques pour les deux types de traitement des répétitions (*₁ et *_N). Par exemple, le coefficient de partage de l'hexanal à 60 °C obtenu par traitement linéaire donne des résultats proches de 0,0834 dans les deux cas ; dans la publication originale (Jouquand *et al.*, 2004) le coefficient de partage est comparable aux valeurs estimées ; il est de 0,0836. Pour les méthodes non linéaire et paramétrique, les deux modes de traitement sont également comparables. Les différences entre les méthodes sont dues aux hypothèses sur la distribution des erreurs expérimentales (H2) du § 9.2.2.1. et (H4) du § 9.2.3. Encore une fois, on retrouve des résultats très proches pour la méthode non linéaire et la méthode paramétrique, mais différents de ceux de la méthode linéaire.

Sur la base de ce deuxième jeu de données, il ressort que les différentes méthodes d'exploitation des données conduisent à des résultats semblables pour le coefficient de partage ; il n'en va pas de même concernant les intervalles de confiance associés. Il apparaît que la mise en commun de toutes les répétitions pour obtenir une valeur unique de $F \cdot C_m^0$ (série expérimentale unique) est le traitement le moins performant, toutes méthodes confondues. La raison de ce résultat est illustrée sur la figure 9.1.A dans le cas de la régression non linéaire : une faible variation du facteur d'étalonnage F (occasionnée par la longue durée des analyses de l'espace de tête) tout comme une faible variation de la concentration (due à la préparation de différentes matrices pour les répétitions) ou une variation simultanée des deux facteurs peuvent conduire à des séries de mesures « parallèles ». En traitant tous les points expérimentaux simultanément, le manque d'ajustement est considéré comme une erreur expérimentale anormale ce qui se traduit par un intervalle de confiance inutilement grand. Le traitement de tous les points expérimentaux en une seule série est particulièrement désavantageux dans le cas de la méthode paramétrique. Le

traitement des répétitions en séries expérimentales multiples (estimation de plusieurs valeurs de $F \cdot C_m^0$) donne des intervalles de confiance significativement plus petits qu'avec un traitement en série expérimentale unique (estimation d'une valeur de $F \cdot C_m^0$ unique). La raison de ce résultat est illustrée sur la figure 9.1.B, toujours dans le cas de la régression non linéaire : la détermination de plusieurs valeurs séparées de $F \cdot C_m^0$ (séries expérimentales multiples) permet un bon ajustement de chaque série « parallèle ».

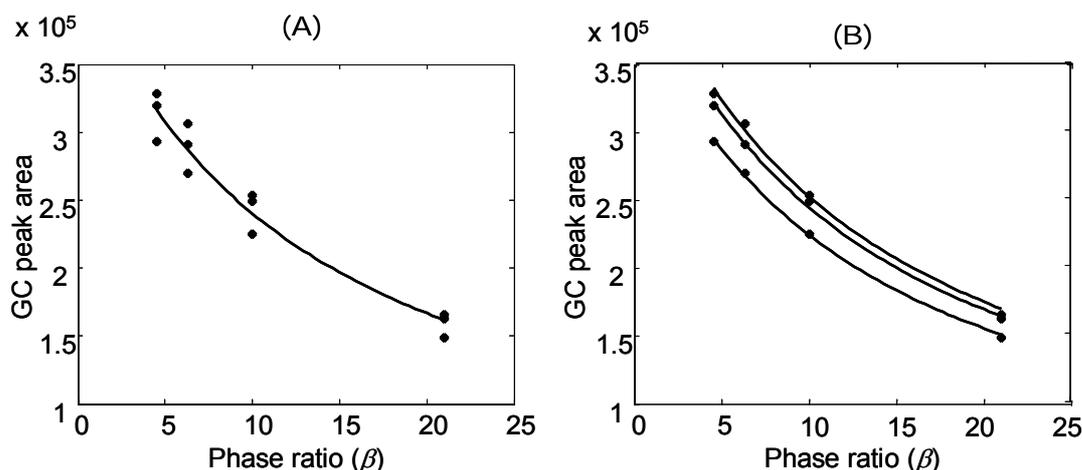


Figure 9.1. Régression non linéaire pour la détermination du coefficient de partage de l'hexanal dans l'eau à 60 °C en utilisant trois répétitions. Données issues de Jouquand *et al.* (2004). (A) : une valeur unique de $F \cdot C_m^0$, méthode N_I . (B) : valeurs séparées de $F \cdot C_m^0$ pour chaque répétition, méthode N_N .

Des 3 méthodes (linéaire, non linéaire et paramétrique) de détermination du coefficient de partage, la méthode paramétrique surestime davantage les intervalles de confiance. Ce résultat pouvait être attendu car cette méthode n'implique aucune hypothèse sur les erreurs expérimentales. Les intervalles de confiance donnés pour les méthodes de régression linéaire et non linéaire sont du même ordre. Cependant, de ces deux méthodes de traitement, la régression non linéaire devrait être préférée car elle nécessite moins d'approximations (annexe 1).

9.3.2. Comparaison des méthodes sur un nouveau jeu de données

Afin de mieux évaluer les différences entre les méthodes de traitement, un nouveau jeu de données expérimentales a été réalisé. Il est basé sur 12 composés d'arômes ayant une échelle étendue de coefficients de partage (entre 10^{-5} et 10^{-1}) et 3 répétitions pour chaque mesure, comme il est décrit dans la partie expérimentale suivante.

9.3.2.1. *Obtention des données expérimentales*

L'analyse des méthodes de détermination du coefficient de partage s'est appuyée sur un ensemble de résultats expérimentaux obtenus selon la méthode PRV dont nous décrivons les étapes expérimentales. Les estimations des coefficients de partage sont issues de valeurs des surfaces de pic A en fonction des ratios volumiques β .

Composés d'arôme utilisés dans le cadre de l'étude

Les expériences ont été réalisées avec un arôme constitué de 12 composés dilués dans un solvant, le propylène glycol à 80 % (v/v). L'arôme était ensuite dilué dans l'eau à 0,3 % (v/v). Les composés d'arôme étaient : le cis-3-hexenol, l'acide décanoïque, le diacétyle, l'acétate d'éthyle, le butyrate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle, la γ -décylactone, le limonène, le linalool, le cinnamate de méthyle et la vanilline.

Préparation des échantillons

Des flacons de 22,4 mL (Chromacol, France) ont été remplis avec des volumes de matrice différents : 0,05, 0,2, 0,5 et 2 mL. Les ratios volumiques β correspondants sont 447, 111, 43,8 et 10,2. Toutes les séries de mesures ont été répétées 3 fois.

Appareillage expérimental

L'état d'équilibre dans les flacons était supposé atteint au bout de 12 h à 25 °C. Un volume de 2 mL de l'espace de tête des flacons était prélevé à l'aide d'une seringue puis injecté à l'aide d'un échantillonneur automatique CombiPal (CTC Analytics, Suisse) dans un chromatographe à ionisation de flamme (GC-FID) (HP6890, Agilent Technologies, Waldbronn, Allemagne), chauffé à 250 °C. Les composés d'arôme étaient transférés dans une colonne semi-capillaire de 30 m, de diamètre interne 0,53 mm et comportant un film de 1 μm (BP20 Carbowax, Interchim, France). Le gaz vecteur était de l'hélium à un débit de 8,6 mL \cdot min⁻¹. Pour le détecteur FID, les débits d'hélium et d'air étaient respectivement fixés à 40 et 450 mL \cdot min⁻¹. Le programme de four durait 37,5 min : début à 50 °C, 4 °C/min jusqu'à 70 °C, puis 5 °C/min jusqu'à 170 °C ; puis 8 °C/min jusqu'à 220 °C et enfin 6 min à 220 °C.

9.3.2.2. *Exploitation des résultats*

Dans la suite de ce travail, les résultats obtenus par les méthodes paramétriques (P_I et P_N) ne seront plus présentés, car la méthode donne des intervalles de confiance trop grands en comparaison avec les autres méthodes de traitement. Ce résultat, qui vient confirmer ceux de la partie précédente, nous conduit à écarter la méthode paramétrique des méthodes de résolution. De même, les méthodes de traitement des répétitions confondues entraînant

l'ajustement d'un seul couple de valeurs (L_I et N_I) ne sont plus présentées en raison des mauvaises performances obtenues sur l'intervalle de confiance : il est entre 2 et 4 fois plus large que celui obtenu avec les méthodes L_N et N_N . En accord avec les conclusions de la partie précédente, ces méthodes de traitement ne sont pas appropriées. Le tableau 9.3. donne les valeurs des coefficients de partage et les intervalles de confiance associés obtenus par régression linéaire d'une part et non linéaire d'autre part. Les répétitions des séries de mesures expérimentales sont traitées : i) soit indépendamment, ce qui mène à l'établissement de 3 valeurs de $F \cdot C_m^0$ conjointement avec 3 valeurs de K_{gm} qui seront moyennées (répétitions séparées), ii) soit ensemble, ce qui mène à l'établissement de 3 valeurs de $F \cdot C_m^0$ mais à une seule valeur de coefficient de partage (méthodes L_N et N_N).

Tableau 9.3. Coefficients de partage air/eau de 12 composés d'arôme à 25 °C et les intervalles de confiance à 95 % associés. Comparaison des méthodes de détermination des coefficients de partage.

Molécule	Régressions linéaires séparées	Régression linéaire, méthode L _N	Régressions non linéaires séparées	Régression non linéaire, méthode N _N
cis-3-hexenol	5,43	5,36	5,75	5,80
× 10 ⁻⁴	[1,10 9,77]	[1,59 9,14]	[2,13 9,37]	[3,05 11,0]
acide décanoïque	3,02	3,00	8,15	1,66
× 10 ⁻⁵	[-92 98]	[-56 62]	[-82 98]	[10 ⁻¹⁵ 10 ¹⁴]
diacétyle	6,66	6,64	7,19	7,17
× 10 ⁻⁴	[3,24 10,1]	[3,57 9,70]	[3,41 10,1]	[4,52 11,3]
acétate d'éthyle	9,63	9,57	8,39	8,39
× 10 ⁻³	[5,57 13,7]	[6,82 12,3]	[5,88 10,9]	[7,36 9,56]
butyrate d'éthyle	2,31	2,27	1,79	1,79
× 10 ⁻²	[1,02 3,60]	[1,02 3,51]	[1,45 2,13]	[1,60 2,01]
hexanoate d'éthyle	3,29	3,23	3,35	3,35
× 10 ⁻²	[0,69 5,90]	[2,47 3,98]	[2,81 3,88]	[3,04 3,70]
octanoate d'éthyle	2,01	1,96	7,75	7,71
× 10 ⁻²	[-2,01 6,03]	[0,44 3,47]	[4,29 11,2]	[5,75 10,3]
γ-décalactone	3,37	3,36	3,87	3,87
× 10 ⁻³	[2,79 3,94]	[3,00 3,72]	[3,30 4,43]	[3,12 4,80]
limonène	1,04	1,03	1,17	1,17
× 10 ⁻²	[0,65 1,42]	[0,78 1,28]	[1,00 1,34]	[1,07 1,28]
Linalool	3,19	3,19	2,95	2,95
× 10 ⁻³	[2,71 3,67]	[2,97 3,41]	[2,49 3,41]	[2,59 3,37]
cinnamate de méthyle	2,44	2,44	2,52	2,51
× 10 ⁻³	[1,97 2,91]	[2,15 2,73]	[1,99 3,05]	[2,05 3,08]
vanilline	3,13	3,16	3,22	2,99
× 10 ⁻⁴	[-4,02 10,3]	[-3,00 9,32]	[-3,75 10,2]	[0,39 22,9]

Les 12 composés d'arôme considérés dans ce jeu de données peuvent être répartis en 3 groupes : le premier contient 8 composés d'arôme (l'acétate d'éthyle, le butyrate d'éthyle, l'hexanoate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle, la γ-décalactone le limonène, le linalool le cinnamate de méthyle) dont les coefficients de partage gaz/matrice sont compris entre 10⁻³ et 10⁻². Les coefficients de partage des composés d'arôme de ce groupe peuvent être déterminés avec une bonne fiabilité par la méthode PRV. Le second groupe est formé de deux composés d'arôme (le cis-3-hexenol et le diacétyle) dont le coefficient de partage est proche de 5·10⁻⁴. La volatilité de ces composés d'arôme est relativement faible et la détermination du coefficient de partage par la méthode PRV est plus délicate. Ceci s'explique mathématiquement par le dénominateur de l'équation générique de la PRV (éq. 9.1) : le

rapport volumique β est petit devant K_{gm}^{-1} et il est difficile de distinguer l'erreur expérimentale des variations de surface de pic dues aux variations de β (Ettre *et al.*, 1993). Le troisième groupe comporte deux composés d'arôme (l'acide décanoïque et la vanilline) dont les coefficients de partage sont inférieurs à $5 \cdot 10^{-4}$. La méthode PRV n'est pas adaptée à la détermination des coefficients de partage de ces molécules : les variations des surfaces de pic dues aux changements de ratio volumique sont masquées par l'erreur expérimentale.

La régression linéaire et la régression non linéaire donnent des résultats légèrement différents pour les composés d'arôme du premier groupe. Ce résultat était attendu en raison des hypothèses de distribution de l'erreur expérimentale (H2) du § 9.2.2.1. et (H4) du § 9.2.3. Dans le cas de l'éthyle octanoate, les différences de coefficient de partage sont plus importantes et dues principalement aux données brutes : deux point expérimentaux au niveau des petites surfaces de pic sont aberrants. L'inverse de la valeur de ces surfaces de pics a un effet très prononcé dans le cadre de la régression linéaire (figure 9.2.A.), mais faible dans le cadre de la régression non linéaire (figure 9.2.B.). Notons par ailleurs que dans cet exemple, l'ajustement au modèle théorique est mauvais pour la régression linéaire, ce qui entraîne un intervalle de confiance large.

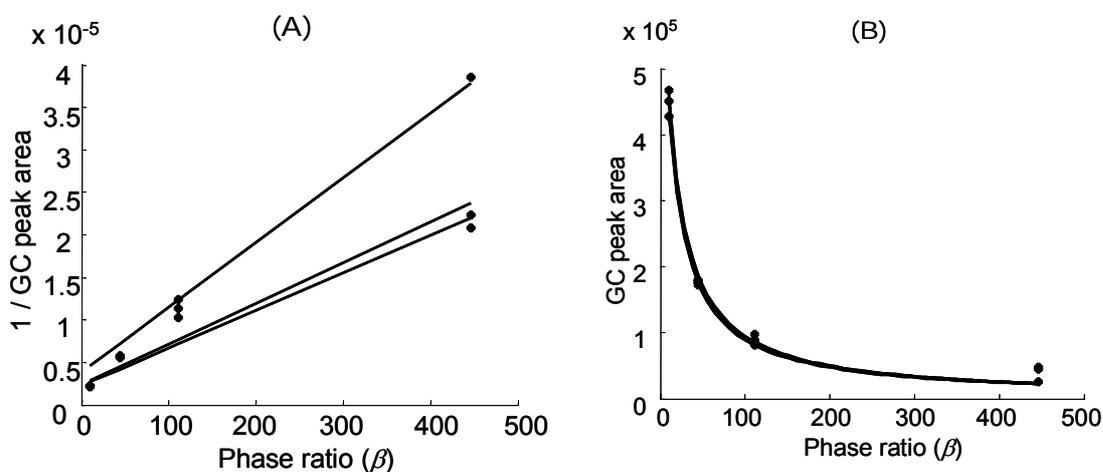


Figure 9.2. Détermination du coefficient de partage de l'éthyle octanoate dans l'eau à 25 °C en utilisant les trois mêmes répétitions. (A) : régression linéaire, méthode L_N . (B) : régression non linéaire, méthode N_N .

Pour les composés d'arôme du premier groupe, le rapport de la largeur moyenne de l'intervalle de confiance sur la valeur la plus probable du coefficient de partage vaut 116 % pour la régression linéaire où les répétitions sont séparées, 60 % pour la régression linéaire globale (L_N), 44 % pour la régression non linéaire où les répétitions sont séparées et 32 % pour la régression non linéaire globale (N_N). Les régressions où les répétitions sont séparées

surestiment donc la largeur de l'intervalle de confiance par rapport aux régressions des méthodes L_N et N_N . Ce résultat, attendu mais non observé dans la partie 9.4.1, est dû à une meilleure utilisation des degrés de liberté. Le fait que la régression non linéaire fournisse des intervalles de confiance moins larges que la régression linéaire peut être dû à des hypothèses plus naturelles sur la distribution de l'erreur expérimentale : (H4) du § 9.2.3. plutôt que (H2) du § 9.2.2.1. Toutefois, il est à noter qu'il est toujours préférable de fournir des intervalles de confiance fiables plutôt que des intervalles étroits mais incorrects. Dans ce contexte, les régressions uniques (L_N et N_N) sont plus performantes : le plus grand nombre de degrés de liberté amène à des résultats statistiquement plus fiables. De même, la régression non linéaire a l'avantage sur la régression linéaire car la détermination de l'intervalle de confiance est basé sur des approximations moins importantes (annexe 1).

9.4. Conclusion

La sélection de la meilleure méthode de traitement des données PRV pour la détermination du coefficient de partage et pour l'établissement d'un intervalle de confiance rigoureux a été abordée sur des mélanges de composés d'arôme dilués en solution aqueuse.

Des données issues de mesures par chromatographie en phase gazeuse (soit publiées, soit générées dans le cadre de notre étude) ont fait l'objet de 3 types de traitement : la régression linéaire classique (Ettre *et al.*, 1993), la régression non linéaire (Chai et Zhu, 1998) et la méthode paramétrique (Ramachandran *et al.*, 1996). Toutes ces méthodes ont été développées dans le but d'obtenir un intervalle de confiance fiable du coefficient de partage calculé à l'aide du maximum de degrés de liberté disponibles. **La régression non linéaire paraît préférable sur les différents jeux de données étudiés car elle fournit des valeurs non biaisées des coefficients de partage ainsi que des intervalles de confiance de largeur réduite.**

Deux façons de traiter les répétitions ont été considérées afin d'obtenir un coefficient de partage unique et fiable : le traitement global de tous les points expérimentaux disponibles qui conduit à l'établissement d'un seul couple de valeurs $F \cdot C_m^0$ et K_{gm} (série expérimentale unique) et le traitement où les répétitions sont prises en compte simultanément et mènent à l'établissement d'autant de valeurs de $F \cdot C_m^0$ que de répétitions mais une seule valeur de K_{gm} (séries expérimentales multiples). Il ressort que **le traitement en séries expérimentales multiples était le plus avantageux car il conduit à des intervalles de confiance à la fois fiables et étroits.**

Il découle de ce travail que l'approche recommandée pour l'exploitation des données issues de la méthode PRV est un traitement par régression non linéaire des séries expérimentales multiples, où chaque série de répétitions est accompagnée d'un facteur d'étalonnage du détecteur et d'une concentration initiale en composé d'arôme qui lui sont propres. Cette approche est certes plus complexe que le traitement linéaire classique avec répétitions séparées, mais elle est néanmoins accessible à l'aide d'outils de régression non linéaire communs (MatLab[®], Statistica[®], Statgraphics[®] ...).

Il a également été montré que des coefficients de partage au-dessus de $5 \cdot 10^{-4}$ pouvaient être déterminés de façon relativement précise en utilisant des rapports volumiques gaz/matrice allant jusqu'à 450. La détermination de coefficients de partage de composés d'arôme moins volatils devrait requérir un rapport volumique encore plus important, ce qui est plus difficilement réalisable expérimentalement.

10. Détermination du coefficient de diffusion

10.1. Introduction

En l'absence de convection naturelle ou forcée, les composés d'arôme se déplacent dans la matrice alimentaire selon un mécanisme de diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion d'un composé d'arôme dans une matrice rend compte cette mobilité ; **il est exprimé en $m^2 \cdot s^{-1}$** .

Le coefficient de diffusion d'un composé d'arôme au sein d'une matrice est difficile à déterminer expérimentalement. L'analyse de la littérature (§ 1.2.1.) a permis de souligner les limites des méthodes existantes. Le besoin de déterminer ces coefficients dans des matrices laitières gélifiées, cibles du projet de recherche, nous a conduit à développer au sein de l'équipe de recherche un nouveau système expérimental : **la cellule de diffusion**.

L'objectif était de définir un système expérimental **adapté aux produits semi liquides** (yaourt), dans lequel **le mécanisme de transfert limitant le relargage des composés d'arôme au cours du temps est la diffusion des composés d'arôme dans la matrice**. En pratique, il est plus facile de suivre une concentration de composé d'arôme dans un gaz que de procéder à une mesure dans une matrice par extraction.

La démarche de modélisation a ici été mise en œuvre pour aider à la fois au dimensionnement du système expérimental et à l'exploitation proprement dite des mesures de concentration dans la phase gazeuse au cours du temps, afin de déterminer le coefficient de diffusion.

10.2. Démarche expérimentale

10.2.1. Description du dispositif expérimental

10.2.1.1. La cellule de diffusion

La cellule est un système étanche composé de 2 parties en verre, jointes par un collier de serrage métallique. La séparation en deux parties permet de déposer et de fixer la membrane, mais également de nettoyer l'appareil. La cellule est composée de 5 étages dénommés L, G, M, P, A (figure 10.1.) :

- L (liquide) : réservoir d'arôme de concentration connue.
- G (gaz) : compartiment gazeux inférieur.
- M (membrane) : membrane poreuse hydrophobe soutenant le produit.

- P (produit) : matrice étudiée.
- A (air) : espace de tête dans lequel la mesure est effectuée.

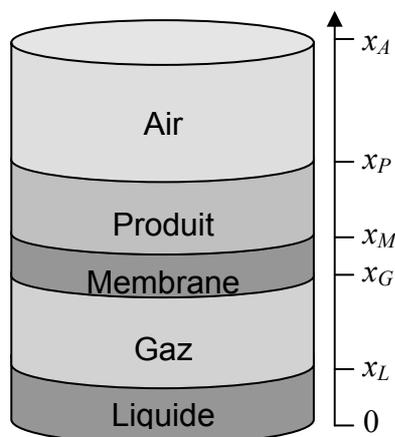


Figure 10.1. Représentation schématique de la cellule de diffusion.

Le système expérimental complet peut être assimilé à un cylindre de section $7,83 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ et de hauteur 0,217 m.

Un volume connu de composés d'arôme est introduit dans le compartiment (L), et le volume de la phase gazeuse (G) en est déduit. Le produit (P) est déposé sur la membrane (la masse volumique des yaourts, mesurée à l'aide d'un pycnomètre, est de $1,044 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Le volume de la phase gazeuse au dessus du produit (A) est déduit du volume occupé par le produit.

La membrane (M) utilisée est une membrane poreuse hydrophobe (membrane microporeuse Celgard®2500 en polypropylène, épaisseur $25 \text{ }\mu\text{m}$, taille des pores $0,209 \times 0,054 \text{ }\mu\text{m}$).

A partir de la description des mécanismes physiques (transfert et partage), **un modèle de la libération des composés d'arôme** a été construit pour **dimensionner la cellule de diffusion**, en prenant comme ordres de grandeur du coefficient de partage gaz/matrice et du coefficient de diffusion des composés d'arôme les valeurs connues dans une matrice aqueuse. La durée maximale de chaque essai a été fixée à une semaine afin de réaliser les expériences dans des conditions stables pour le produit.

Afin de réaliser des mesures expérimentales à température constante, la cellule est placée en milieu thermostaté à 4, 7 ou $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h avant le remplissage et pendant toute la durée de la mesure expérimentale suivant l'essai.

Remarque : la représentation schématique détaillée du dispositif expérimental est fournie en annexe 2. Les dimensions du dispositif sont indiquées.

10.2.1.2. Analyse de l'espace de tête

Des piquages ont été prévus au niveau de l'étage (A) afin de pouvoir réaliser des prélèvements de la phase gazeuse et suivre l'évolution de la concentration, ainsi qu'au niveau de l'étage (G) pour vérifier le non épuisement de la phase gazeuse en composés d'arôme.

Le prélèvement est effectué à l'aide d'une seringue étanche au gaz (seringue SampleLock HAMILTON 1002, 2,5 mL), le contenu de la seringue est injecté dans le chromatographe. Les conditions d'analyse sont les suivantes : le chromatographe HP6890 est équipé d'une colonne capillaire HP-INNOWAX (longueur : 30 m, diamètre : 0,53 mm, épaisseur : 1 μm) et d'un détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector, FID). La température initiale du four est de 40 °C, et monte à 60 °C à raison de 5 °C·min⁻¹, puis jusqu'à 120 °C à raison de 10 °C·min⁻¹, et reste à 120 °C pendant 5 min. Le débit de gaz vecteur (He) est de 8,4 mL·min⁻¹. La température de l'injecteur est de 250 °C et celle du détecteur FID est de 240 °C. Le temps de chaque analyse est de 15 min.

10.2.2. Protocole de mesure des cinétiques de libération

Le montage de la cellule et le dépôt du produit sur la membrane sont réalisés en chambre thermostatée. Au temps initial, une phase liquide (L) contenant **une quantité de composé d'arôme pur ou en mélange** est introduite dans le système. Les prélèvements sont effectués une fois par jour. Pour chaque essai, au moins 2 répétitions sont effectuées. Chaque répétition est effectuée dans une autre cellule, ce qui permet d'éviter de prélever plusieurs fois successivement dans le même espace de tête, et donc de modifier l'équilibre thermodynamique. En fin d'expérience, **une cinétique de libération des composés d'arôme dans l'espace de tête (A)** est obtenue.

Les paramètres opératoires de la cellule de diffusion sont les suivants :

- le choix des composés d'arôme introduits dans le compartiment (L),
- la température à laquelle l'expérience est menée,
- la hauteur de produit déposée sur la membrane,
- la nature du produit.

10.3. *Modèle du transfert des composés d'arôme dans la cellule de diffusion*

10.3.1. *Hypothèses du modèle*

10.3.1.1. *Mécanisme limitant du transfert des composés d'arôme*

La configuration de la cellule de diffusion est telle que le transfert des composés d'arôme au sein des différents étages de la cellule est **limité par la diffusion des composés d'arôme dans le produit**. C'est dans cette optique que la cellule de diffusion a d'abord été conçue par simulation avant sa construction. L'épaisseur de produit déposé est suffisamment importante pour considérer que la couche de la matrice est homogène, c'est-à-dire caractérisée par un transfert uniforme sur toute la surface d'échange.

10.3.1.2. *Hypothèses et mécanismes du transfert des composés d'arôme*

- (H1) **La concentration dans le compartiment (G) est constante et égale à la concentration de saturation du composé d'arôme dans le gaz**. Les composés d'arôme sont introduits purs dans le compartiment (L). Sur des temps suffisamment longs, on suppose que le gaz environnant est saturé en composés d'arôme, ce qui est vérifié tant qu'il reste une quantité de composé pur liquide dans le fond de la cellule.
- (H2) **Le mécanisme de transport des composés d'arôme dans les phases gazeuses (G) et (A) est de type convectif**. Le transfert des composés d'arôme obéit à la relation donnée dans l'équation 6.1. Le transport des composés d'arôme dans le gaz est très rapide (le coefficient de diffusion est de $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) devant celui dans la matrice (de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ainsi, sur les temps expérimentaux de mesure, la phase gaz peut être supposée de concentration uniforme (Cussler, 1997).
- (H3) **Dans la membrane poreuse et hydrophobe (M), les composés d'arôme diffusent au sein du gaz contenu dans les pores**. Le coefficient de diffusion des composés d'arôme dans les pores est celui des composés d'arôme dans l'air ambiant, donc de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cussler, 1997). Le transfert des composés d'arôme obéit à la relation donnée dans l'équation 6.2.
- (H4) Au niveau de la membrane, **la tortuosité des pores τ est assimilée à un facteur multiplicatif de l'épaisseur de la membrane** ; ainsi, une tortuosité des pores égale à 1,5 sera assimilée à une membrane d'épaisseur 1,5 fois l'épaisseur désignée par le fabriquant (figure 10.2.).

- (H5) la porosité de la membrane p permet de déduire la surface d'échange réelle offerte par la membrane. Elle est assimilée à un facteur de réduction de sa surface d'échange. Par exemple, une porosité de 50 % de la membrane est prise en compte en réduisant la surface d'échange de la membrane de 50 % (voir la figure 10.2. et les conditions aux limites 10.3.1.4 pour voir la prise en charge de ce paramètre).
- (H6) Le mécanisme de transport des composés d'arôme dans le produit (P) est de type diffusif (éq. 6.2). Le produit est initialement non aromatisé. Sur la durée de mesure expérimentale, les composés d'arôme sont supposés diffuser de façon uniforme sur toute la surface d'échange. Ainsi, les équations de transfert de matière sont écrites de façon unidirectionnelle sur l'axe vertical ($0x$).
- (H7) Les interactions entre les composés d'arôme et la paroi de la cellule de diffusion en verre ou encore avec le matériau membranaire sont supposées négligeables.

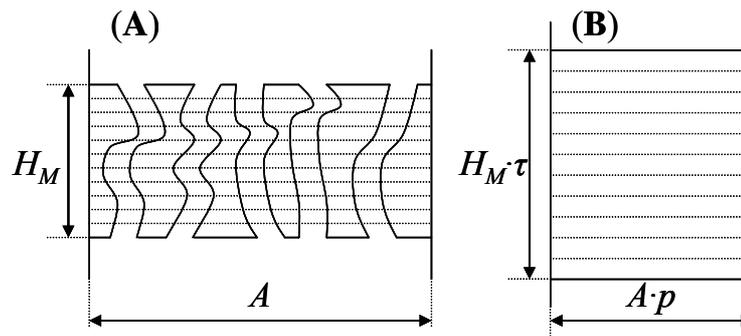


Figure 10.2. (A) Représentation schématique de la membrane ; (B) la membrane vue selon le modèle de transfert des composés d'arôme. τ est le facteur de tortuosité et p le facteur de porosité de la membrane. H_M désigne l'épaisseur de la membrane réelle et A l'aire de la surface de la membrane.

10.3.1.3. Conditions initiales du modèle ($t=0$)

A l'instant zéro, seul le réservoir d'arôme (L) a une concentration en composés d'arôme C_L^0 non nulle. L'équilibre entre le gaz (G) et les composés purs en phase liquide est supposé être atteint très rapidement. Les autres étages ont une concentration nulle en composés d'arôme, avec :

$$C_L|_{t=0} = C_L^0, \quad C_G|_{t=0} = C_G^0, \quad x_L \leq x \leq x_G, \quad \text{Eq. 10.1}$$

$$C_M(x)|_{t=0} = C_P(x)|_{t=0} = C_A|_{t=0} = 0, \quad x_G < x \leq x_p, \quad \text{Eq. 10.2}$$

où C_L , C_G , C_M , C_P et C_A , désignent les concentrations en composés d'arôme dans les compartiments (L) (G) (M) (P) et (A) (figure 10.1.).

10.3.1.4. Conditions aux limites

La seule source d'arôme provient du réservoir d'arôme (L), (la densité de flux de matière entrant de la cellule en verre est nulle) :

$$j(t)|_{x=0} = 0, \quad t \geq 0. \quad \text{Eq. 10.3}$$

Au niveau de l'interface L/G, on suppose que l'équilibre est atteint rapidement :

$$C_G = K_{GL} \cdot C_L^0, \quad \text{Eq. 10.4}$$

Le réservoir d'arôme ne s'épuise pas au cours de l'expérimentation :

$$C_L = C_L^0, \quad x_L \leq x \leq x_G, \quad t \geq 0 \quad \text{Eq. 10.5}$$

Ces hypothèses ont été vérifiées *in silico*, en prenant en compte les mécanismes de transfert entre les compartiments (L) et (G). Il a été vérifié qu'une quantité d'arôme de 2 mL dans le réservoir (L) était suffisante pour respecter l'hypothèse de non-épuisement et que l'équilibre à l'interface L/G était atteint rapidement (moins de 2 h).

Aux autres interfaces, il y a conservation des flux de matière. Il en résulte aux interfaces G/M, M/P et P/A, pour $t \geq 0$:

$$A_{GM} \cdot k_G \cdot (C_G - C_G^*) = -p \cdot A_{GM} \cdot D_M \cdot \left. \frac{\partial C_M}{\partial x} \right|_{x=x_G}, \quad \text{Eq. 10.6}$$

$$p \cdot A_{MP} \cdot D_M \cdot \left. \frac{\partial C_M}{\partial x} \right|_{x=x_M} = -A_{MP} \cdot D_P \cdot \left. \frac{\partial C_P}{\partial x} \right|_{x=x_M}, \quad \text{Eq. 10.7}$$

$$D_P \cdot \left. \frac{\partial C_P}{\partial x} \right|_{x=x_P} = -k_A \cdot (C_A^* - C_A), \quad \text{Eq. 10.8}$$

avec D_M et D_P les coefficients de diffusion des composés d'arôme respectivement dans la membrane et dans le produit, k_G et k_A les coefficients de transfert de matière des composés d'arôme respectivement dans les compartiments (G) et (A), C_G^* et C_A^* les concentrations des phases gazeuses aux interfaces L/G et P/A côté gaz. Les surfaces d'échange au niveau des interfaces gaz/membrane (A_{GM}) et membrane/produit (A_{MP}) ont été modifiées par le facteur de porosité p ($0 \leq p \leq 1$) de part et d'autre de chaque interface.

Enfin, les coefficients de partage air/matrice et matrice/air sont inverses l'un de l'autre. Ainsi les coefficients de partage produit/membrane et air/produit sont inverses l'un de l'autre :

$$K_{AP} = \frac{1}{K_{PM}}, \quad \text{Eq. 10.9}$$

10.3.2. Représentation du modèle physique du transfert des composés d'arôme dans la cellule de diffusion

Le modèle mécanistique complet est basé sur les hypothèses faites sur les mécanismes de transfert dans chaque étage du système. Une fois les mécanismes de transfert établis, des étapes de discrétisation puis d'adimensionnalisation sont réalisées. Pour les compartiments où le transfert de matière est de type convectif (G et A), les équations du système sont analogues à celles présentées dans le § 6.1. Pour les compartiments (M) et (P), le transfert de matière est de type diffusif, et les équations du système sont analogues à celles présentées dans le § 6.2.

- Equations aux interfaces

$$a_{L/G}^* = \frac{k_L \cdot a_L + K_{LG} \cdot k_G \cdot a_G}{k_L + K_{LG} \cdot k_G}, \quad \text{Eq. 10.10}$$

$$a_{G/M}^* = \frac{k_G \cdot a_G + K_{GM} \cdot \frac{D_M \cdot a_{M,1}}{h_{M,1}/2}}{k_G + K_{GM} \cdot \frac{D_M}{h_{M,1}/2}}, \quad \text{Eq. 10.11}$$

$$a_{M/P}^* = \frac{\frac{D_M \cdot a_{M,N}}{h_{M,N}/2} + K_{MP} \cdot \frac{D_P \cdot a_{P,1}}{h_{P,1}/2}}{\frac{D_M}{h_{M,N}/2} + K_{MP} \cdot \frac{D_P}{h_{P,1}/2}}, \quad \text{Eq. 10.12}$$

$$a_{P/A}^* = \frac{\frac{D_P \cdot a_{P,Q}}{h_{P,Q}/2} + K_{PA} \cdot k_A \cdot a_A}{\frac{D_P}{h_{P,Q}/2} + K_{PA} \cdot k_A}, \quad \text{Eq. 10.13}$$

- Equation de non-épuisement des composés d'arôme dans le réservoir d'arôme (L) :

$$a_L(x, t) = a_L^0, \quad 0 \leq x \leq x_L \text{ et } t \geq 0. \quad \text{Eq. 10.14}$$

- Equation de l'évolution de la quantité de matière dans l'étage (G), la phase gazeuse :

$$V_G \cdot \frac{da_G}{dt} = 0, \quad x_L \leq x \leq x_G \text{ et } t \geq 0. \quad \text{Eq. 10.15}$$

- Equations de l'évolution de la quantité de matière dans l'étage (M), la membrane :

$$V_{M,1} \cdot \frac{da_{M,1}}{dt} = \frac{p \cdot A \cdot D_{M,1}}{h_{M,1}/2} \cdot (a_{GM}^* - a_{M,1}) - \frac{p \cdot A \cdot D_{M,1}}{(h_{M,1} + h_{M,2})/2} \cdot (a_{M,1} - a_{M,2}), \quad \text{Eq. 10.16}$$

$$V_{M,i} \cdot \frac{da_{M,i}}{dt} = \frac{p \cdot A \cdot D_{M,i}}{(h_{M,i-1} + h_{M,i})/2} \cdot (a_{M,i-1} - a_{M,i}) - \frac{p \cdot A \cdot D_{M,i}}{(h_{M,i} + h_{M,i+1})/2} \cdot (a_{M,i} - a_{M,i+1})$$

$$2 \leq i \leq (N-1), \quad \text{Eq. 10.17}$$

$$V_{M,N} \cdot \frac{da_{M,N}}{dt} = \frac{p \cdot A \cdot D_{M,N}}{(h_{M,N-1} - h_{M,N})/2} \cdot (a_{M,N-1} - a_{M,N}) - \frac{p \cdot A \cdot D_{M,N}}{h_{M,N}/2} \cdot (a_{M,N} - a_{MP}^*). \quad \text{Eq. 10.18}$$

- Equations de l'évolution de la quantité de matière dans l'étage (P), le produit :

$$V_{P,1} \cdot \frac{da_{P,1}}{dt} = \frac{A \cdot D_{P,1}}{h_{P,1}/2} \cdot (a_{MP}^* - a_{P,1}) - \frac{A \cdot D_{P,1}}{(h_{P,1} + h_{P,2})/2} \cdot (a_{P,1} - a_{P,2}), \quad \text{Eq. 10.19}$$

$$V_{P,j} \cdot \frac{da_{P,j}}{dt} = \frac{A \cdot D_{P,j}}{(h_{P,j-1} + h_{P,j})/2} \cdot (a_{P,j-1} - a_{P,j}) - \frac{A \cdot D_{P,j}}{(h_{P,j} + h_{P,j+1})/2} \cdot (a_{P,j} - a_{P,j+1}),$$

$$2 \leq j \leq (Q-1), \quad \text{Eq. 10.20}$$

$$V_{P,Q} \cdot \frac{da_{P,Q}}{dt} = \frac{A \cdot D_{P,Q}}{(h_{P,Q-1} - h_{P,Q})/2} \cdot (a_{P,Q-1} - a_{P,Q}) - \frac{A \cdot D_{P,Q}}{h_{P,Q}/2} \cdot (a_{P,Q} - a_{PA}^*). \quad \text{Eq. 10.21}$$

- Equation de l'évolution de la quantité de matière dans l'étage (A), l'air où s'effectuent les prélèvements :

$$V_A \cdot \frac{da_A}{dt} = \frac{A \cdot k_A}{h_A} \cdot (a_{PA}^* - a_A). \quad \text{Eq. 10.22}$$

10.3.3. Estimation des paramètres et des intervalles de confiance

Le modèle ainsi élaboré peut également servir d'outil d'ajustement des différents paramètres du modèle aux données expérimentales, en particulier du **coefficient de diffusion des composés d'arôme dans la matrice seule**.

L'estimation des indicateurs de qualité (écarts types et intervalles de confiance) a déjà été vue (§ 8.4.). Pour chaque ajustement des paramètres aux données expérimentales, les indicateurs de qualité ont été calculés.

10.3.4. Matrices et composés d'arôme utilisés dans le cadre de cette étude

10.3.4.1. Composés d'arôme du réservoir d'arôme (L)

Les expériences ont été réalisées avec un réservoir d'arôme contenant soit un composé d'arôme pur, l'hexanoate d'éthyle, soit un mélange de 5 composés d'arôme comprenant l'hexanoate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, l'octanoate d'éthyle, le linalool et le diacétyl.

10.3.4.2. Préparation des matrices

Les mesures ont été effectuées à partir de différentes matrices. La validation du système expérimental a été réalisée sur deux matrices simples dans un premier temps afin de valider le système expérimental : l'eau et une matrice gélifiée modèle composée de 1 % d'agar (Merck, France) dans de l'eau. Le système a été appliqué à l'étude de la différence entre 6 yaourts brassés non aromatisés fabriqués au laboratoire (Saint-Eve, 2006), contenant le même taux de matière sèche (22,5 %), de matière grasse (4 %) et de protéines (5,4 %), mais de structure différente. Seul le rapport protéique variait dans les produits : le yaourt CAS, enrichi en caséinates de sodium, le yaourt PS enrichi en protéines sériques et le PLE, enrichi en poudre de lait. Deux niveaux de traitement mécanique ont été appliqués aux 3 produits afin de modifier leur viscosité complexe. Le traitement mécanique appliqué est soit intense, indiqué par un « + », soit faible, indiqué par un « - » (tableau 10.1.). Afin d'observer l'effet de la matière grasse sur la libération des composés d'arôme, un yaourt du commerce sans matière grasse (Taillefine 0 %, Danone) a été sélectionné.

Tableau 10.1. Composition du prémix pour la préparation des yaourts, et viscosité complexe des 6 yaourts déterminée à faible contrainte (0,1 Pa). Les lettres a, b, c, d et e indiquent des différences significatives à $p < 0,05$ (test SNK) (Saint-Eve *et al.*, 2006a).

Ingrédients (fournisseurs) Traitement mécanique	Yaourts CAS		Yaourts PLE		Yaourts PS	
	+	-	+	-	+	-
Eau (Volvic, Danone) (L)	1		1		1	
Poudre de lait écrémé (Ingredia) (g)	100		135		100	
Lactose (Ingredia) (g)	21		-		21	
Caséinate de sodium (Ingredia) (g)	14		-		-	
Protéines sériques (Ingredia) (g)	-		-		14	
Matière grasse laitière anhydre (Lactalis) (g)	40		40		40	
Sucre (glucose) (Daddy) (g)	50		50		50	
Protéines totales (%)	5,4		5,4		5,4	
Matière sèche (%)	22,50		22,50		22,50	
Viscosité complexe (Pa·s)	158,9^a	18,9^e	109,3^b	41,5^d	60,3^c	25,2^{ed}

10.4. Résultats et discussion

10.4.1. Normalisation des données

Les composés d'arôme sont introduits dans la cellule de diffusion en mélange ou purs. La concentration des composés d'arôme est mesurée dans le compartiment (G). Afin de s'affranchir de la variabilité de la concentration dans le compartiment (G), **les cinétiques de libération sont normalisées, en rapportant les données expérimentales à la concentration dans le compartiment (G).**

L'effet de l'épaisseur du produit sur le coefficient de diffusion est présenté sur la figure 10.3. L'effet de la hauteur de produit sur la cinétique de libération sera discuté plus en détail par la suite. Une hauteur de 0,5 cm a été utilisée pour 2 essais (courbe continue et courbe en tirets), et de 1 cm pour un troisième essai (courbe en pointillés).

La figure 10.3.A. ne nous renseigne pas directement sur l'effet de l'épaisseur de produit dans la cellule car celui-ci est masqué par une différence importante de la concentration en hexanoate d'éthyle dans le compartiment gazeux (G). Elles étaient de $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour l'épaisseur de 0,5 cm et de $0,99 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour l'épaisseur de 1 cm.

En divisant la concentration dans la phase gazeuse par celle en composé d'arôme dans le compartiment (G), il est possible de s'affranchir de cette variation et d'identifier plus facilement l'effet de l'épaisseur de produit.

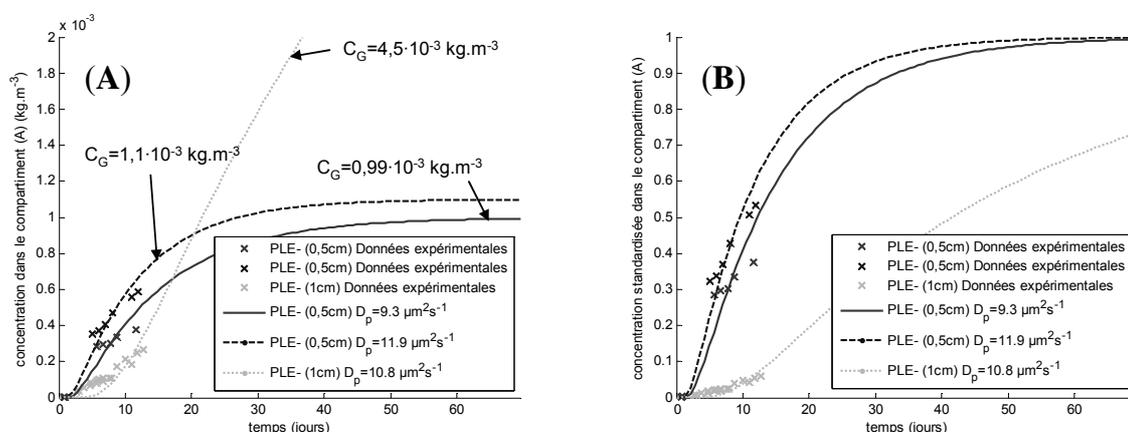


Figure 10.3. Cinétiques de libération de l'hexanoate d'éthyle suivies à l'aide de la cellule de diffusion avec une hauteur de 0,5 cm ou 1 cm de yaourt PLE- à 7 °C. (A) variation de la concentration dans l'air en fonction du temps, (B) variation de la concentration dans l'air en fonction du temps rapportée à celle dans le compartiment (G). Les coefficients de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans le produit (D_p) sont exprimés en $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

La normalisation de la valeur de la concentration dans la phase gazeuse rapportée à la concentration dans le compartiment gaz (G) sera appliquée pour les données expérimentales et théoriques discutées dans ce manuscrit.

10.4.2. Validation du modèle physique

10.4.2.1. Validation du système expérimental et du modèle sur des matrices de référence

Afin de valider le modèle physique, des essais ont été réalisés dans un premier temps sur des matrices simples : l'eau et un gel ferme contenant 1 % d'agar, le réservoir d'arôme (L) contenant uniquement de l'hexanoate d'éthyle pur. Seul le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle est déterminé (le coefficient de partage gaz/matrice est déterminé indépendamment).

Le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle D_p et son intervalle de confiance associé sont ajustés aux données expérimentales. Les valeurs obtenues sont comparées aux données de la littérature dans le tableau 10.2.

Tableau 10.2. Comparaison des coefficients de diffusion D_p de l'hexanoate d'éthyle à 25 °C dans l'eau et dans un gel (eau + 1% d'agar), ajustés aux données expérimentales. Les nombres entre crochets font référence aux bornes des intervalles de confiance à 95 %.

<i>Matrice</i>		D_p ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	<i>Intervalle de confiance</i> ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	<i>Valeurs de la littérature</i> ($\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Eau	$h=1 \text{ cm}$	16,6	[15,0 ; 18,4]	^a 7,2 ; ^b 8,5
	$h=2 \text{ cm}$	9,42	[7,8 ; 11,4]	
Eau + 1 % agar	$h=1 \text{ cm}$	7,9	[7,1 ; 8,9]	^c 7,9

a : (Wilke et Chang, 1955) ; b : (Savary *et al.*, 2006b) ; c : (Rega *et al.*, 2002).

Les résultats montrent que les valeurs du coefficient de diffusion obtenues dans l'eau sont surestimées par rapport à celles de la littérature. Le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans l'eau est supérieur d'un facteur entre 1,3 et 2,3 à celui estimé par la méthode de Wilke et Chang (1955). De plus, le coefficient de diffusion évalué augmente quand l'épaisseur de la couche diminue (figure 10.4.)

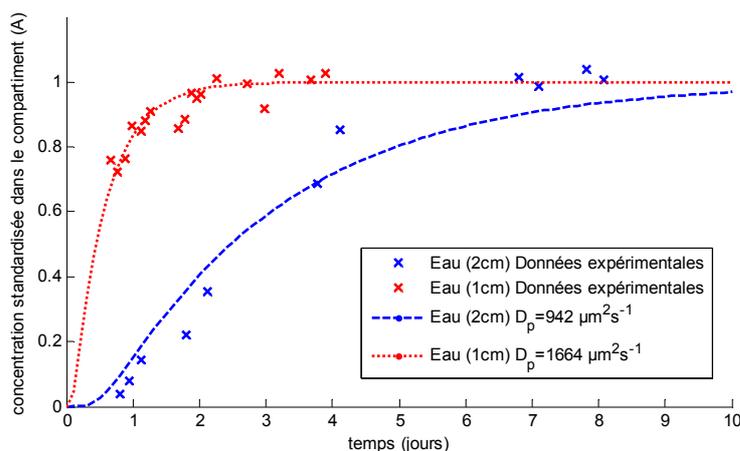


Figure 10.4. Cinétiques de libération de l'hexanoate d'éthyle dans l'eau, $h=1$ ou 2 cm , à 25 °C.

En revanche, dans le cas d'une matrice gélifiée eau + 1 % d'agar (figure 10.5.), **les valeurs obtenues sont en accord avec les données de la littérature, ce qui tend à valider la cellule de diffusion**. De plus, il est à souligner qu'en présence de 1 % d'agar, le coefficient de diffusion demeure proche de la valeur de référence dans l'eau (Menting *et al.*, 1970). La comparaison entre les essais dans l'eau et dans le gel tend à mettre en évidence un problème de mise en œuvre expérimentale du fait de la faible viscosité de l'eau : des phénomènes de convection ont pu être provoqués lors des expériences (vibration, agitation lors du prélèvement manuel dans le compartiment (A)). Cette perturbation est d'autant plus marquée que l'épaisseur de l'échantillon est faible. La présence de convection non contrôlée dans l'eau

pourrait également expliquer l'importance de la variabilité expérimentale (76 % d'erreur relative sur D_p entre deux essais sur l'eau).

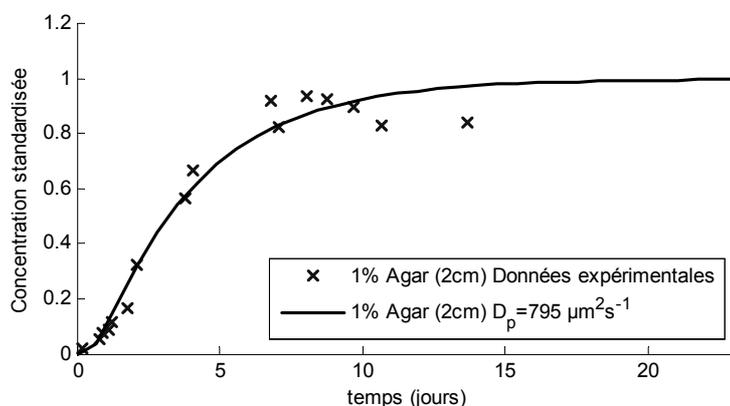


Figure 10.5. Cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle dans une matrice eau + 1 % d'agar, à 25 °C.

Le modèle mécanistique de la libération des composés d'arôme dans le système expérimental est donc validé pour les matrices gélifiées, dans lesquelles transport des molécules d'arôme se fait uniquement par un mécanisme de type diffusif. La valeur de D_p déterminée par le modèle est identique à celle de la littérature pour la même matrice. Par ailleurs, la cellule de diffusion n'est pas adaptée à la mesure des coefficients de diffusion dans des matrices peu visqueuses comme l'eau.

Nous allons maintenant étudier la sensibilité de l'ajustement de D_p face à des variations des principaux paramètres du modèle.

10.4.3. Influence des paramètres du modèle sur l'ajustement du coefficient de diffusion

10.4.3.1. Effet du coefficient de partage air/produit (K_{AP})

La valeur du coefficient de partage air/produit est modifiée de $\pm 50\%$ en conservant les autres paramètres. Le coefficient de diffusion est ajusté aux données d'une cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle dans le yaourt CAS-, $h=1$ cm, avec la valeur modifiée du partage gaz/matrice.

Une erreur relative de 50 % sur le coefficient de partage gaz/matrice n'entraîne pas de modification significative de l'estimation du coefficient de diffusion (tableau 10.3.). **La connaissance exacte du coefficient de partage n'est donc pas critique par rapport à**

l'estimation de D_p dans le modèle. Toutefois, une bonne estimation au minimum de l'ordre de grandeur est nécessaire pour déterminer D_p .

Tableau 10.3. Effet d'une variation de 50 % du coefficient de partage gaz/matrice sur l'ajustement du coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans le yaourt CAS-, h=1 cm, à 7 °C.

K_{ap} fixé ($\cdot 10^{-4}$)	D_p ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Intervalle de confiance
		($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
2,90 (-50 %)	9,8	[8,5 ; 11,2]
5,81 (valeur mesurée)	9,9	[8,5 ; 11,4]
11,6 (+50 %)	10,0	[8,7 ; 11,5]

La cellule de diffusion a été développée afin de déterminer le D_p d'une matrice gélifiée. **Le modèle est robuste face à des variations assez importantes du coefficient de partage**, ce qui justifie par ailleurs la difficulté d'ajuster simultanément D_p et K_{ap} .

On pourrait avancer une explication physique : aucune concentration dans la matrice n'a été mesurée. L'effet du coefficient de partage est très indirect : il peut contribuer à la résistance au transfert au niveau de l'interface, qui est probablement négligeable devant la résistance interne du produit (la diffusion). Ainsi, le partage a peu d'effet sur la cinétique de libération. Cette explication est difficile à confirmer en faisant uniquement des mesures dans le gaz.

10.4.3.2. Effet de la hauteur de produit dans la cellule

Des essais de simulation lors du dimensionnement de la cellule ont montré que l'épaisseur de la couche de produit dans la cellule était le facteur le plus déterminant pour obtenir une cinétique de libération complète (temps de montée et atteinte de l'équilibre). Pour des produits gélifiés, on s'attendait à des coefficients de diffusion compris entre 1 et 100 $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sachant que les produits alimentaires étudiés n'étaient stables que sur une période d'une à deux semaines maximum, la hauteur de couche de produit a été déduite des simulations. Il s'est avéré que **la couche de produit la plus fine possible** autorise la cinétique la plus rapide, mais dans la pratique, il était difficile de déposer moins de 0,5 cm de produit sans nuire à l'homogénéité de l'épaisseur et de la surface d'échange.

Afin de confirmer expérimentalement les cinétiques simulées, plusieurs essais ont porté sur l'épaisseur de la couche de produit (0,5 et 1 cm de yaourt PLE-, figure 10.3.B.). La cinétique de libération obtenue pour h=1 cm de produit est plus lente que pour 0,5 cm, mais le

coefficient de diffusion obtenu suite à l'ajustement aux données expérimentales demeure stable (entre 9,3 et 11,9 $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) quelle que soit la hauteur de produit.

Si on commet une erreur de mesure sur la hauteur de la couche de produit (estimée comme étant le rapport entre le volume de produit déposé et la section de la cellule), on observe une déviation importante du coefficient de diffusion estimé. Ainsi, pour un produit de type yaourt, une sous estimation de 20 % de la hauteur totale de la couche de produit entraîne une diminution de 36 % du coefficient de diffusion estimé ; une surestimation de 20 % de la hauteur de produit entraîne une augmentation de 44 % du coefficient de diffusion estimé (tableau 10.4.). **La connaissance précise de la hauteur de la couche de produit est donc essentielle pour la détermination du coefficient de diffusion** à partir des mesures effectuées dans la cellule.

Tableau 10.4. Effet d'une variation de 20 % de la hauteur de la couche de produit sur l'ajustement du coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans le yaourt PLE- à 10 °C.

<i>Épaisseur de la couche de produit (cm)</i>	<i>D_p ($\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)</i>	<i>Intervalle de confiance ($\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)</i>
0,4 (-20 %)	7,6	[6,6 ; 8,9]
0,5	11,8	[10,2 ; 13,8]
0,6 (+20 %)	17,0	[14,6 ; 19,8]

10.4.3.3. Effet des paramètres de la membrane

Nous avons réalisé la cellule de telle sorte que les paramètres propres à la membrane (porosité et tortuosité) n'influent pas sur les cinétiques de libération des composés d'arôme mesurées. Des essais d'ajustement de D_p aux données expérimentales ont été effectués en faisant varier les paramètres de la membrane :

- la simulation d'une tortuosité des pores comprise entre 50 et 200 % de la valeur initiale (égale à 2) n'entraîne aucune modification dans l'obtention de D_p et de son intervalle de confiance associé ;
- la simulation d'une porosité de la membrane comprise entre 40 et 70 % (le fournisseur garantit une porosité de 55 %) modifie la valeur de D_p de moins de 0,1 %.

10.4.4. Obtention des coefficients de diffusion dans des matrices réelles

Plusieurs essais ont été réalisés sur les différents yaourts. Les résultats des coefficients de diffusion estimés sont rapportés dans le tableau 10.5.

Tableau 10.5. Coefficients de diffusion moyens de l'hexanoate d'éthyle déterminés dans les différents yaourts étudiés et leurs coefficients de variation.

<i>Produit</i>	<i>Yaourt 0% MG</i>	<i>PLE-</i>	<i>PLE+</i>	<i>CAS-</i>	<i>CAS+</i>	<i>PS-</i>	<i>PS+</i>
D_p ($\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	346	12,3	9,8	10,0	5,9	9,2	7,1
CV (%)	3,0	4,9	9,9	4,6	3,7	4,5	3,6

Le modèle de transfert des composés d'arôme dans la cellule de diffusion permet de déterminer le coefficient de diffusion dans les différentes matrices étudiées. L'effet le plus marquant est celui de la matière grasse. **L'hexanoate d'éthyle diffuse plus rapidement dans le yaourt en l'absence de matière grasse.** Ce résultat a déjà été discuté par d'autres auteurs (Vitrac et Hayert, 2006). Dans leur analyse au niveau moléculaire, ces auteurs ont souligné que les composés d'arôme hydrophobes ont une plus grande affinité pour la matière grasse que pour l'eau, ainsi, le temps de résidence de cette molécule est plus grand dans la phase lipidique que dans la phase aqueuse. Une émulsion comportant 4 % de matière grasse suffit à ralentir la diffusion apparente de l'hexanoate d'éthyle d'un facteur 28 à 59 par rapport à la diffusion dans une matrice sans matière grasse (tableau 10.5). En revanche, les coefficients de diffusion de l'hexanoate d'éthyle estimés dans les différents yaourts contenant de la matière grasse mais de composition en protéines et en lactose différentes sont du même ordre de grandeur. L'affinité de l'hexanoate d'éthyle pour les autres molécules semble moins marquée que pour la matière grasse.

10.5. Conclusion

La cellule de diffusion configurée pour cette étude permet de déterminer **le coefficient de diffusion des composés d'arôme au sein d'une matrice gélifiée** sans avoir recours à une approche microscopique ou moléculaire. Toutefois, la détermination d'un tel paramètre nécessite que **le produit soit stable pendant une à deux semaines** dans le système expérimental et qu'il n'évolue pas au cours du temps.

L'ajustement de D_p aux données expérimentales est **sensible à une erreur de mesure sur la hauteur du produit**, mais relativement peu à un écart sur le coefficient de partage ou encore à des imprécisions sur la structure de la membrane (porosité, tortuosité).

Toutefois, **l'identification de D_p n'était possible qu'à la condition d'initialiser la résolution du modèle avec une valeur de K_{ap} connue.**

La suite de l'étude porte sur un système expérimental à partir duquel les paramètres physicochimiques de libération statiques et dynamiques des composés d'arôme ont pu être déterminés. Le modèle sous-jacent à ce système expérimental a pour objectif d'**ajuster simultanément le coefficient de diffusion dans une matrice et le coefficient de partage gaz/matrice des composés d'arôme.**

11. Détermination simultanée du coefficient de partage et du coefficient de diffusion

11.1. Introduction

Dans les chapitres 9 et 10 précédents, les modèles proposés ont permis de déterminer le **coefficient de partage air/matrice des composés d'arôme** à partir des résultats de la **méthode PRV** d'une part, et le **coefficient de diffusion dans la matrice** à l'aide d'un nouveau système expérimental (la cellule de diffusion) d'autre part. Nous allons maintenant présenter le développement d'un modèle diffusif basé sur une analyse mécanistique d'**un système expérimental dit statique avec mesure de la concentration dans l'espace de tête**. Ce travail débouche sur la **détermination couplée du coefficient de diffusion des composés d'arôme dans la matrice et du coefficient de partage air/matrice**. Nous soulignerons l'importance de décrire avec précision les différentes étapes de l'expérience. Nous comparerons également les résultats obtenus à partir de notre modèle avec ceux déjà publiés (Juteau *et al.*, 2004).

11.2. Partie expérimentale

11.2.1. Objet de l'étude

Un seul composé d'arôme était suivi dans le cadre de cette étude : l'hexanoate d'éthyle, à une concentration initiale de $10 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les matrices. Les résultats sont obtenus dans trois matrices contenant 1 % de carraghénanes- κ et différentes concentrations en sel : une solution macromoléculaire (0,1 % NaCl w/w), un gel très souple (0.3 % NaCl w/w) et un gel ferme (0.5 % NaCl w/w) (Juteau *et al.*, 2004).

11.2.2. Système expérimental : la cellule statique avec prélèvement dans l'espace de tête

Le système expérimental et les essais expérimentaux ont été réalisés au sein de l'unité FLAVIC de l'INRA de Dijon dans le cadre d'une thèse (Juteau, 2003). Notre contribution à ce travail a été de modéliser la dynamique des composés d'arôme dans le système expérimental afin de déterminer simultanément les paramètres cinétiques et d'équilibre.

La cellule est représentée par un flacon cylindrique de section interne $17,9 \text{ cm}^2$ et de hauteur $7,6 \text{ cm}$. Le volume total du flacon mesuré est de $135,6 \text{ cm}^3$. Un volume de matrice de 24 mL est déposé dans chaque flacon (figure 11.1.).

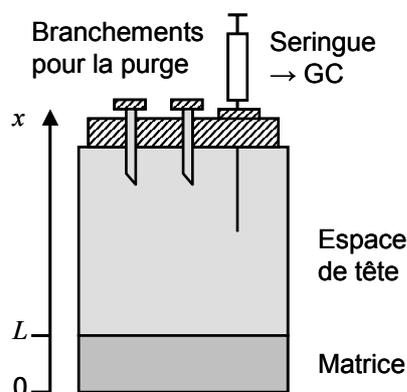


Figure 11.1. Représentation schématique du système expérimental utilisé pour l'analyse de l'espace de tête en conditions statiques.

Les analyses de l'espace de tête en conditions statiques ont été effectuées manuellement. Une quantité de 1 mL de gaz était prélevée dans l'espace de tête du flacon (seringue 1 mL , SGE) et injectée dans un chromatographe en phase gazeuse HP6890 équipé d'une colonne DB-Wax (J&W science, longueur : 30 m , diamètre : $0,32 \text{ mm}$; épaisseur : $0,5 \mu\text{m}$) et d'un détecteur à ionisation de flamme, (Flame Ionization Detector, FID). La température du four était de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. La vitesse du gaz vecteur (H_2) était de $37 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. La température de l'injecteur était de $240 \text{ }^\circ\text{C}$ et celle du détecteur FID est de $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

11.2.3. Les étapes du protocole expérimental

Le protocole expérimental a été découpé en trois étapes successives :

- Etape 1 ($-122 \text{ min} \leq t \leq -2 \text{ min}$) : Après l'étape d'aromatisation et d'agitation à chaud, les échantillons étaient placés à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant **2 heures**. Cette étape a été **initialement prévue pour atteindre l'équilibre** thermique et des concentrations en composés d'arôme entre les deux phases.
- Etape 2 ($-2 \text{ min} \leq t \leq 0 \text{ min}$) : Afin de débiter la cinétique de libération des composés d'arôme depuis la matrice avec la valeur la plus basse possible de concentration en composés d'arôme dans l'espace de tête, une purge était effectuée pendant **2 minutes** avec un **débit de gaz vecteur** (N_2) de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Etape 3 ($0 \text{ min} \leq t \leq 120 \text{ min}$) : c'est l'étape au cours de laquelle se déroule **la cinétique de libération** : les flacons étaient maintenus à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant différentes

durées (5-7200 s). Une seule mesure était effectuée par flacon. Chaque mesure était répétée 4 fois (dans 4 flacons différents).

11.3. Hypothèses et modèle de la libération des composés d'arôme

11.3.1. Hypothèses

11.3.1.1. Hypothèses sur le transfert des composés d'arôme dans le système

- (H1) Le transfert des composés d'arôme dans la matrice est de type **diffusif**.
- (H2) Le transfert des composés d'arôme dans l'espace de tête est de type **convectif**.
- (H3) Au début de l'étape 1, la **concentration en composés d'arôme est nulle dans l'espace de tête et uniforme dans la matrice**.

11.3.1.2. Mécanisme limitant le transfert des composés d'arôme

On suppose que le transfert des composés d'arôme dans le système expérimental est **limité par la diffusion des composés d'arôme dans la matrice**. Ainsi, le modèle de transfert doit permettre de **déterminer le coefficient de diffusion des composés d'arôme dans la matrice**.

11.3.1.3. Conditions initiales

L'aromatisation est faite à chaud, sous agitation, ce qui traduit (H3) du § 11.3.1.1. en début de l'étape 1. Nous posons alors les conditions initiales suivantes dans le système :

$$C_m(x, t) \Big|_{t=-122 \text{ min}} = C_m^0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad \text{Eq. 11.1}$$

$$C_g(t) \Big|_{t=-122 \text{ min}} = 0, \quad \text{Eq. 11.2}$$

où C_m et C_g désignent les concentrations en composé d'arôme dans la matrice et l'espace de tête, et L la hauteur de la matrice.

11.3.1.4. Conditions aux limites

La seule source d'arôme provient de la matrice, et le flux de matière entrant en bas du flacon est nul :

$$\frac{\partial C_m}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad t \geq -122 \text{ min}. \quad \text{Eq. 11.3}$$

Au niveau de l'interface gaz/matrice, il y a égalité des flux de matière entrant et sortant (conservation de la matière). Ainsi, pour $t \geq -122$ min :

$$D_m \cdot \frac{\partial C_m}{\partial x} \Big|_{x=L} = -k_g \cdot (C_g^* - C_g), \quad \text{Eq. 11.4}$$

avec D_m le coefficient de diffusion des composés d'arôme dans la matrice et k_g le coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dans la phase gazeuse. C_m^* et C_g^* sont les concentrations en composé d'arôme à l'interface gaz/matrice respectivement côté matrice et côté gaz.

11.3.2. Modèle mécanistique de la libération des composés d'arôme

Le système complet d'équations décrivant l'évolution du système est composé des équations (éq. 6.1, 7.1, 7.2 et 7.3) pour les deux phases du système et des conditions au niveau de l'interface (éq. 7.6 et 7.7). Ce système est semblable à celui décrit dans les chapitres 6 et 7.

- Equation à l'interface

$$a_{g/m}^* = \frac{k_g \cdot a_g + K_{gm} \cdot \frac{D_m \cdot a_{m,1}}{h_{m,1}/2}}{k_g + K_{gm} \cdot \frac{D_m}{h_{m,1}/2}}, \quad \text{Eq. 10.15}$$

- Equations de l'évolution de la quantité de matière dans la matrice :

$$V_{m,1} \cdot \frac{da_{m,1}}{dt} = \frac{A \cdot D_{m,1}}{h_{m,1}/2} \cdot (a_{gm}^* - a_{m,1}) - \frac{A \cdot D_{m,1}}{(h_{m,1} + h_{m,2})/2} \cdot (a_{m,1} - a_{m,2}), \quad \text{Eq. 10.16}$$

$$V_{m,i} \cdot \frac{da_{m,i}}{dt} = \frac{A \cdot D_{m,i}}{(h_{m,i-1} + h_{m,i})/2} \cdot (a_{m,i-1} - a_{m,i}) - \frac{A \cdot D_{m,i}}{(h_{m,i} + h_{m,i+1})/2} \cdot (a_{m,i} - a_{m,i+1}),$$

$$2 \leq i \leq (N-1), \quad \text{Eq. 10.17}$$

$$V_{m,N} \cdot \frac{da_{m,N}}{dt} = \frac{A \cdot D_{m,N}}{(h_{m,N-1} + h_{m,N})/2} \cdot (a_{m,N-1} - a_{m,N}) - \frac{A \cdot D_{m,N}}{h_{m,N}/2} \cdot (a_{m,N} - a_{gm}^*). \quad \text{Eq. 10.18}$$

- Equation de l'évolution de la quantité de matière dans l'espace de tête, soumis à un débit de balayage non permanent Q :

$$V_g \cdot \frac{da_g}{dt} = \frac{A \cdot k_g}{h_g} \cdot (a_{gm}^* - a_g) - Q \cdot a_g. \quad \text{Eq. 10.19}$$

11.4. Résultats et discussion

11.4.1. Obtention des profils de concentration au cours de l'expérience

11.4.1.1. Profils de concentration des composés d'arôme dans le gaz

Sur la figure 11.2., un exemple de cinétique de libération dans la phase gazeuse illustre la forme des courbes de libération à partir de deux matrices, l'une aqueuse et l'autre gélifiée. Les courbes sont composées de 3 parties représentées par les **3 étapes du déroulement expérimental**. L'étape 1 débute au temps initial de l'expérience, alors que l'étape 3 débute au temps initial de la mesure de la cinétique de libération ($t=0$).

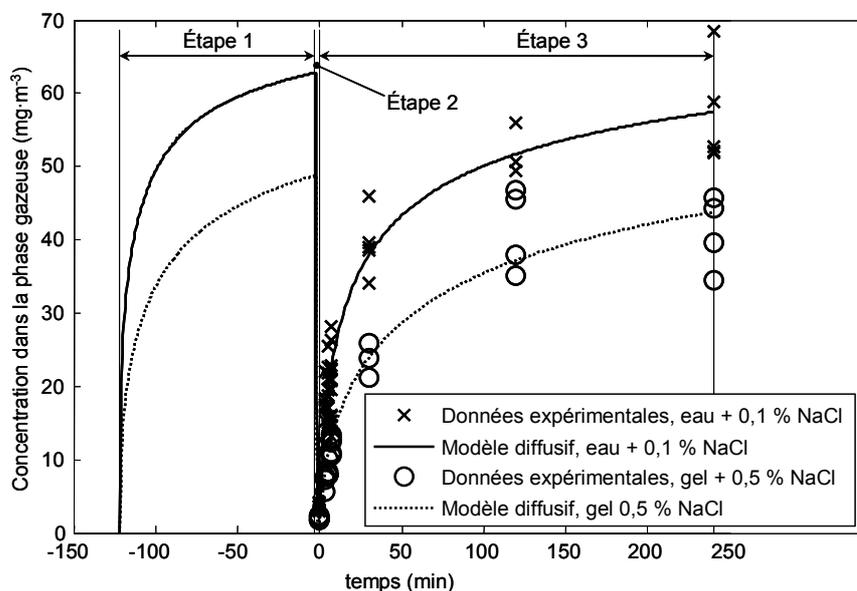


Figure 11.2. Profils de concentration de l'hexanoate d'éthyle dans la phase gazeuse à 30 °C libéré à partir d'une phase aqueuse (0,1 % NaCl) et à partir d'un gel (1 % carraghénane- λ , 0,5 % NaCl). Les étapes du déroulement expérimental sont représentées : étape 1 : deux heures en conditions statiques ; étape 2 : purge du système ; étape 3 : cinétique de la libération en conditions statiques.

L'étape 1 correspond à une période de mise à l'équilibre à 30 °C pendant deux heures. Aucune donnée expérimentale n'a été recueillie lors de cette étape. Les courbes représentent la concentration simulée en composés d'arôme dans la phase gazeuse au cours du temps. Cette concentration augmente rapidement dans les 20 premières minutes, puis sa croissance ralentit pour atteindre 65 mg·m⁻³ au bout de deux heures dans le cas de la matrice gélifiée contenant 0,5 % NaCl. On voit dans cette simulation que l'équilibre physique n'est pas parfaitement atteint à la fin de l'étape 1 contrairement à ce qui était supposé dans les travaux antérieurs (Juteau *et al.*, 2004).

À l'étape 2, le modèle simule un renouvellement de l'espace de tête par un débit gazeux de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 min. La concentration dans la phase gazeuse décroît très rapidement, comme cela était attendu. **En fin de purge de l'espace de tête, la concentration en composés d'arôme dans la phase gazeuse est très faible mais non nulle** ($1,26 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). La simulation de cette étape apporte une information importante puisqu'il est difficile expérimentalement de mesurer la quantité initiale présente dans l'espace de tête au début de l'étape 3. Dans les travaux réalisés antérieurement (Juteau *et al.*, 2004), la concentration initiale n'était pas connue et supposée nulle. La simulation tend à souligner que cette hypothèse n'était pas adaptée.

Au cours de l'étape 3, le flux de gaz vecteur est arrêté et la vitesse initiale de libération des composés d'arôme dans l'espace de tête est élevée. La croissance de la concentration en composés d'arôme ralentit ensuite, jusqu'à établissement de l'équilibre physique (non atteint dans l'essai de la figure 11.2.), qui dépend **du coefficient de partage gaz/matrice**. Cette étape est la seule où des données expérimentales ont été mesurées. Nous voyons qu'il existe un bon accord entre les données expérimentales et les données simulées, quelle que soit la matrice, ce qui indique que le modèle de type diffusif semble approprié pour décrire les transferts de matière des composés d'arôme dans le système.

11.4.1.2. Profil de concentration des composés d'arôme dans la matrice

En considérant un mécanisme diffusif dans le transport des composés d'arôme au sein de la matrice, on prend en compte un retard du transfert des composés d'arôme dans la matrice. Ainsi, un gradient de concentration en composés d'arôme s'établit dans la matrice le long de l'axe ($0x$). Un des avantages de la simulation est de pouvoir représenter le gradient de concentration au cours des différentes étapes dans la matrice (figure 11.3.).

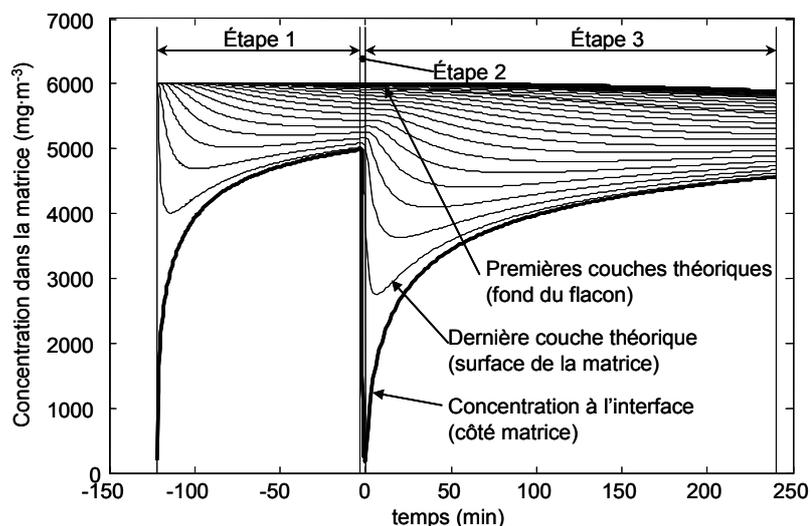


Figure 11.3. Profil de concentration de l'hexanoate d'éthyle dans la matrice aqueuse (0,1 % NaCl) à 30°C. La courbe en gras représente la concentration en hexanoate d'éthyle à l'interface côté matrice et les autres courbes les différentes couches théoriques de la matrice.

Les courbes représentent la concentration initiale en composé d'arôme dans chaque couche théorique de la matrice après discrétisation du volume en volumes élémentaires. Les couches au fond du flacon sont les couches dont la concentration en composés d'arôme est la plus élevée. La courbe en gras représente la concentration en composés d'arôme à l'interface gaz/matrice, côté matrice (C_m^*) ; la concentration côté gaz (C_g^*) a cette même valeur au facteur K_{gm} près, car nous avons supposé dans la construction du modèle qu'il existait un équilibre local au niveau de l'interface (éq. 7.4).

Suite à l'agitation, la concentration initiale en composés d'arôme dans la matrice est supposée uniforme (H3) du § 11.3.1.1. ; les premières couches de la matrice au niveau de l'interface gaz/matrice s'épuisent rapidement, alors que la concentration en composés d'arôme dans le gaz augmente. Toutefois, nous pouvons observer que la concentration dans les couches les plus profondes de la matrice ne varie que très peu : le transport des composés d'arôme est lent devant la durée totale de l'expérience. Nous remarquons cependant que les couches supérieures de la matrice sont fortement modifiées par les événements extérieurs lors des différentes étapes, notamment la mise en place et l'arrêt du débit de gaz vecteur dans l'espace de tête du flacon (purge).

11.4.2. Comparaison entre les approches d'un transfert de type convectif ou diffusif dans la matrice

Les travaux précédents avaient proposé un mode de transport des composés d'arôme par convection (Juteau *et al.*, 2004). Afin de comparer les approches des deux types de transfert de matière (convectif et diffusif), les résultats des deux modèles ont été représentés sur la figure 11.4.

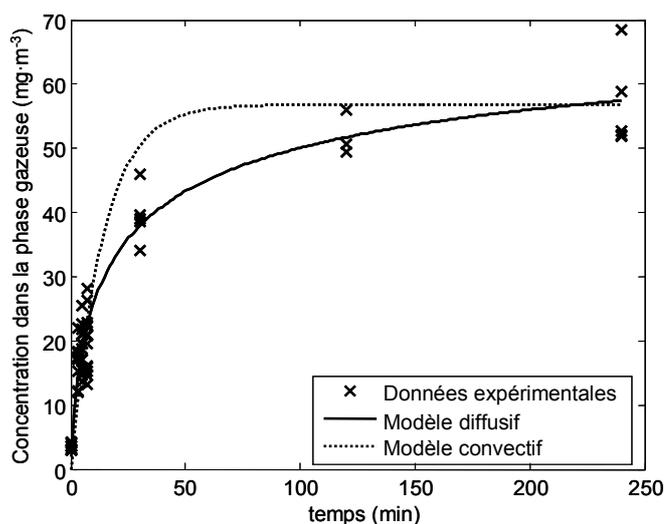


Figure 11.4. Cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle dans la phase gazeuse à partir d'une matrice aqueuse (0,1 % NaCl) et comparaison avec les modèles de libération supposant un mécanisme diffusif (courbe continue) et convectif (courbe en pointillés).

Suivant l'approche convective, on observe un décalage important entre le modèle et les données expérimentales au niveau des temps intermédiaires (20-150 min). La différence entre les points expérimentaux et le modèle convectif peut être expliquée par un phénomène qui n'est pas pris en compte : **l'appauvrissement successif des couches théoriques de la matrice au cours du temps**, qui est la source de l'établissement du gradient de concentration en composés d'arôme dans la matrice. Par ailleurs, le modèle convectif suppose que l'équilibre physique est atteint au bout de 80 min, alors que cela ne semble pas du tout être le cas (figure 11.4.).

Le modèle théorique basé sur l'approche diffusive semble mieux adapté pour expliquer le profil de libération des composés d'arôme obtenu dans le système expérimental de la cellule statique.

11.4.3. Estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques

11.4.3.1. Estimation du coefficient de partage

Les coefficients de partage gaz/matrice et les coefficients de diffusion de l'hexanoate d'éthyle ont été ajustés aux données de chaque essai ; les coefficients de partage ajustés sont comparés à ceux obtenus dans l'étude originale (Juteau *et al.*, 2004) par un modèle convectif (figure 11.5.).

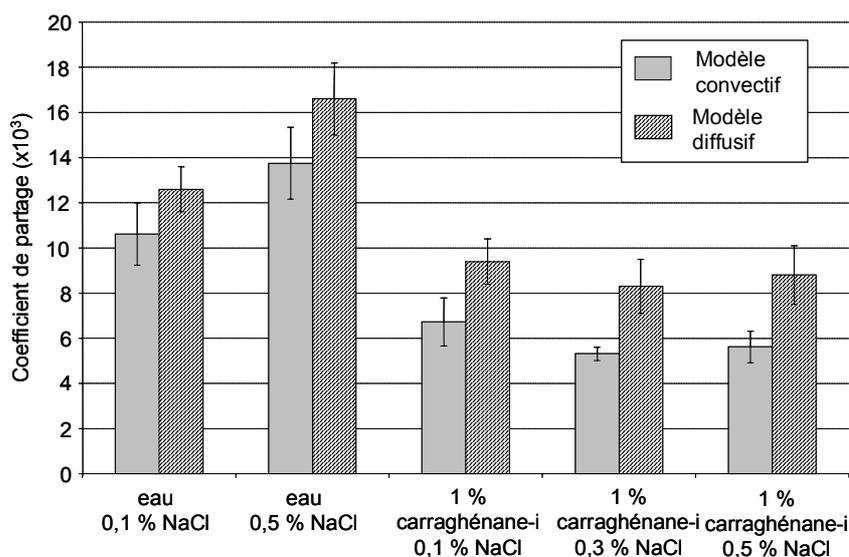


Figure 11.5. Coefficients de partage gaz/matrice de l'hexanoate d'éthyle obtenus dans des matrices aqueuses (0,1 ou 0,5 % NaCl) et dans des gels (1 % carraghénanes-i avec 0,1, 0,3 ou 0,5 % NaCl) avec un modèle de type convectif ou de type diffusif. Les barres indiquent les intervalles de confiance à 95 %.

Les coefficients de partage gaz/matrice de l'hexanoate d'éthyle dans l'eau ($10,6 \cdot 10^{-3}$ et $12,6 \cdot 10^{-3}$ avec 0,1 % NaCl) sont **du même ordre de grandeur** quel que soit le modèle choisi pour exploiter les résultats. Nous avons vu dans la partie bibliographique du manuscrit que la détermination du coefficient de partage gaz/matrice était souvent accompagnée d'une grande variabilité (Athes *et al.*, 2004). Par exemple, le coefficient de partage gaz/eau à 25 °C de l'hexanoate d'éthyle est déterminé entre $18 \cdot 10^{-3}$ (Lethanh *et al.*, 1993) et $24 \cdot 10^{-3}$ (van Ruth *et al.*, 2002a). En se basant sur les intervalles de confiance à 95 %, nous pouvons affirmer que les coefficients de partage gaz/matrice déterminés par les deux modèles ne sont pas significativement différents dans la matrice aqueuse. Ce n'est pas le cas pour les matrices gélifiées : le modèle diffusif donne des coefficients de partage gaz/matrice supérieurs de 40 à 56 % au modèle convectif. Ceci est dû au fait que l'équilibre physique n'était pas atteint à la fin de l'étape 3, alors que le modèle convectif suppose cet équilibre atteint (figure 11.4.). Ainsi, il apparaît que **le modèle convectif sous-estime le coefficient de partage gaz/matrice**

du fait que l'asymptote donnée par le modèle convectif ne correspond pas à un équilibre thermodynamique (figure 11.4.).

11.4.3.2. Détermination du coefficient de diffusion

Les coefficients de diffusion de l'hexanoate d'éthyle ont été déterminés dans les différentes matrices par ajustement aux données expérimentales (tableau 11.1.).

Tableau 11.1. Coefficients de diffusion et coefficients de variation de l'hexanoate d'éthyle dans des matrices aqueuses (0,1 et 0,5 % NaCl) et dans des gels (1 % carraghénanes- ι avec 0,1, 0,3 ou 0,5 % NaCl).

	<i>eau</i>		<i>Eau + 1 % carraghénane-ι</i>		
	<i>+ 0,1 % NaCl</i>	<i>+ 0,5 % NaCl</i>	<i>+ 0,1 % NaCl</i>	<i>+ 0,3 % NaCl</i>	<i>+ 0,5 % NaCl</i>
$D_m (\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	8,5	8,5	1,6	1,7	1,3
cv (%)	9,5	11,8	11,5	18,5	20,8

Le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle dans les matrices aqueuses est estimé avec un coefficient de variation entre 9,5 et 11,8 %, ce qui semble raisonnablement bon pour la détermination de ce paramètre. Le modèle conduit à des valeurs en accord avec celles de la littérature. En effet, le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle mesuré à 30°C par RMN dans l'eau (non salée) est de $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Savary *et al.*, 2006b). Les méthodes d'estimation du coefficient de diffusion donnent des résultats semblables : $8,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec l'équation de Wike & Chang, et $7,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec l'équation de Hayduk-Minas (Poling *et al.*, 2000). Le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle ne varie pas en fonction de la concentration en sel dans la matrice (entre 0,1 et 0,5 % NaCl). Ce résultat est confirmé par des valeurs de la littérature : le coefficient de diffusion du guaiacol d'éthyle ne varie pas significativement en fonction du taux de sel dans l'eau (0,1 et 0,3 % NaCl) (Rondeau-Mouro *et al.*, 2004).

Dans le cas des matrices gélifiées (contenant 1 % de carraghénane- ι), la précision de détermination est moins bonne. Le coefficient de variation se situe entre 11,5 et 20,8 %. La présence de carraghénane dans l'eau tend à réduire la mobilité de l'hexanoate d'éthyle. L'effet de la concentration en sel dans les matrices gélifiées sur le coefficient de diffusion de l'hexanoate est quant à lui limité, le coefficient de diffusion étant compris entre $1,3 \cdot 10^{-10}$ et $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

11.4.4. Influence des principales sources d'incertitude expérimental sur la valeur des paramètres ajustés

Afin de déterminer avec un maximum de précision le coefficient de partage et le coefficient de diffusion des composés d'arôme à l'aide de la méthode expérimentale décrite ici, les principales sources d'erreurs doivent être identifiées et leur importance évaluée.

11.4.4.1. Concentration initiale dans la matrice et mesure de la concentration dans l'espace de tête

Le modèle dynamique de la libération des composés d'arôme depuis la matrice vers l'espace de tête repose sur le bilan matière dans le système expérimental. Une erreur sur la concentration initiale en composé d'arôme dans la matrice affecte significativement la détermination des coefficients de partage et de diffusion. Par exemple, une surestimation de 20 % de la concentration initiale dans la matrice (eau + 0,1 % NaCl) entraîne une sous-estimation de 19 % du coefficient de partage gaz/matrice ainsi qu'une sous-estimation de 29 % du coefficient de diffusion. Des erreurs de ce type peuvent intervenir si les pertes de composé d'arôme ne sont pas correctement identifiées et quantifiées par exemple lors de l'étape d'aromatisation. Ainsi, il est important de vérifier la concentration initiale de la matrice avant de procéder au début de l'expérience, notamment lorsque la température est élevée ou si les composés d'arôme sont très volatils.

11.4.4.2. Durée de la mise à l'équilibre (étape 1)

Le protocole expérimental comporte une étape de mise à l'équilibre des composés d'arôme et de la température d'une durée de deux heures. Les simulations montrent que l'équilibre n'est pas atteint à la fin de l'étape 1 : un gradient de concentration en composé d'arôme est toujours présent dans la matrice, et la concentration en composé d'arôme dans l'espace de tête n'est pas parfaitement constante (figures 11.2. et 11.2.). La durée de cette étape expérimentale n'est pas réellement une limite critique. En effet, une surestimation de 20 % de la durée de l'étape 1 n'entraîne aucun changement dans l'estimation du coefficient de partage gaz/matrice et conduit à une sous-estimation du coefficient de diffusion de moins de 4 %. Toutefois, la prise en compte de cette étape dans le modèle est importante, car une simulation qui ne prend pas en compte cette étape sous-estimerait le coefficient de diffusion de 25 %.

11.4.4.3. Durée et débit de la purge (étape 2)

Pendant l'étape de purge de l'espace de tête, les couches superficielles de la matrice sont fortement appauvries en composés d'arôme, ce qui va influencer fortement l'étape suivante, à savoir la mesure de la cinétique de libération des composés d'arôme. Des simulations

montrent qu'une surestimation de 20 % respectivement du débit ou de la durée de la purge a un effet négligeable sur le coefficient de partage gaz/matrice, mais entraîne une surestimation du coefficient de diffusion des composés d'arôme de respectivement 15 % et 5 %. Ces variations sont relativement faibles en comparaison de l'erreur sur l'estimation du coefficient de diffusion (tableau 11.1.). Ainsi, la connaissance exacte de la durée et du débit de la purge n'est pas critique, mais sa prise en compte dans le modèle demeure essentielle. Par exemple, une simulation ne prenant pas en compte l'étape de purge conduit à une erreur de 75 % sur le coefficient de diffusion de l'hexanoate d'éthyle.

11.5. Conclusion

Le modèle élaboré de type diffusif conduit, à partir des données expérimentales issues de la cellule statique, à l'obtention de propriétés comparables aux valeurs de la littérature.

La détermination des paramètres statiques et dynamiques de la libération des composés d'arôme peut être réalisée grâce à ce système expérimental, à condition de bien maîtriser les différentes étapes du protocole expérimental, notamment les étapes d'aromatisation, de mise à l'équilibre et de purge. Nous avons vu que la condition expérimentale la plus importante à connaître est la concentration initiale dans la matrice (ce qui inclut l'étalonnage du matériel de mesure de la concentration des composés d'arôme dans l'espace de tête).

Les résultats de la modélisation des systèmes expérimentaux ont permis de proposer des voies originales de détermination des paramètres de la libération des composés d'arôme que sont le coefficient de partage gaz/matrice et le coefficient de diffusion dans des matrices de type gel. Les études réalisées jusqu'ici étaient basées sur des systèmes expérimentaux *in vitro* dans lesquels le produit était soumis à un balayage de l'espace de tête. Nous allons à présent nous intéresser à un modèle de représentation de la libération des composés d'arôme *in vivo* (en bouche), prenant en compte la respiration, mais également le cisaillement du produit effectué pendant sa dégustation.

Partie 4 - Etude de la dynamique de libération des composés d'arôme en bouche

Le modèle présenté dans cette partie vise à décrire et à quantifier les transferts de composés d'arôme depuis le produit alimentaire lors de son arrivée en bouche jusqu'à la cavité nasale. Ces travaux ont pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension de la perception par voie rétronasale des composés d'arôme libérés depuis une matrice alimentaire lors de sa consommation.

Le système expérimental d'étude *in vivo* est représenté par la bouche, étendue jusqu'à la cavité nasale et la trachée. L'objet d'étude, en accord avec le partenariat du projet est le yaourt aromatisé (gel laitier).

Pour élaborer le modèle de libération *in vivo*, la démarche présentée s'appuie sur des systèmes expérimentaux originaux mis au point dans le cadre du projet CANAL-ARLE. L'approche théorique s'inspire quant à elle des modèles développés dans les systèmes expérimentaux pour déterminer les propriétés d'équilibre et de transfert des composés d'arôme auxquelles viennent s'ajouter des mécanismes propres (respiration, salivation).

12. Modélisation de la libération des composés d'arôme depuis le yaourt en conditions *in vivo*

12.1. Introduction

Le modèle de représentation des mécanismes qui gouvernent la génération du stimulus olfactif a été élaboré en fonction de la variable mesurée qui est la concentration des composés d'arôme libérés dans la cavité nasale lors d'ingestion d'un produit alimentaire semi-liquide (le yaourt aromatisé).

Les mesures des concentrations de composés d'arôme au niveau de la cavité nasale ont été réalisées à l'aide d'une sonde nasale branchée sur un équipement APCI-MS, suite à la mise en bouche d'un produit. Les sujets soumis à cette mesure avaient à respecter un protocole de dégustation fixé afin de pouvoir contrôler le déroulement expérimental (Saint-Eve *et al.*, 2006b).

Un modèle physiologique de la déglutition a été développé, basé sur une compartimentation de l'appareil buccal humain disponible dans la littérature d'après des travaux antérieurs (Buettner *et al.*, 2001). Le modèle mécanistique du transfert des composés d'arôme entre le produit et l'air dans les différents compartiments de la bouche a été ensuite développé en accord avec les étapes principales du modèle physiologique (§ 2.3.). Des paramètres propres au sujet sont pris en compte : le débit salivaire, le flux respiratoire et la dimension des compartiments.

12.2. Partie expérimentale

12.2.1. Préparation des matrices aromatisées

Les produits sont les yaourts élaborés au laboratoire (§ 10.3.4.). Six yaourts ont été réalisés comportant 3 niveaux de composition protéique (PLE, PS et CAS) et 2 niveaux de traitement mécanique ('+' pour intense et '-' pour moins intense).

L'arôme utilisé est un arôme de fraise élaboré par les partenaires du projet. Il contient un mélange de 17 composés d'arôme dilués dans le propylène glycol (tableau 12.1.).

Tableau 12.1. Concentration des composés d'arôme dans le yaourt et rapport m/z correspondant à leurs ions.

<i>Composés d'arômes</i>	<i>Concentration dans le yaourt (mg/kg)</i>	<i>Rapport m/z</i>
Acide butanoïque	2,21	89
Acide décanoïque	1,11	173
Acide hexanoïque	1,12	117
Diacétyle	4,34	87
<i>Acétate d'éthyle</i>	<i>17,88</i>	<i>89</i>
<i>Butanoate d'éthyle</i>	<i>27,24</i>	<i>117</i>
Hexanoate d'éthyle	22,44	145
<i>Octanoate d'éthyle</i>	<i>1,14</i>	<i>173</i>
Cinnamate de méthyle	2,2	163
Furaneol	18,47	129
g-décalactone	2,52	171
Z-3-hexenol	1,01	101/83
<i>Hexanal</i>	<i>23,68</i>	<i>101/83</i>
Limonène	2,23	137
Linalol	1,88	155/137
Maltol	32,53	127
Vanilline	15,72	153

12.2.2. Mesure des cinétiques de libération des composés d'arôme

12.2.2.1. Organisation des séances

Huit sujets expérimentés (4 femmes et 4 hommes, âgés de 22 à 52 ans) ont été recrutés dans les laboratoires de l'UMR GMPA (Grignon) et de l'UMR FLAVIC (Dijon) pour les analyses en conditions *in vivo*. Tous les sujets ont participé à une séance de familiarisation avec le protocole. Pendant cette séance, les sujets ont dégusté au minimum trois échantillons.

Pour chaque sujet, quatre séances de 1 h 30 sur deux journées consécutives ont été réalisées afin d'obtenir 4 répétitions pour les données de libération *in vivo*.

12.2.2.2. Protocole de dégustation

Un protocole strict a été imposé aux sujets afin de limiter les variations expérimentales. Lors de chaque séance, les sujets ont dégusté 12 échantillons de yaourts (5 g) à 10 °C. Il leur était demandé de garder le yaourt en bouche pendant 12 s, puis de l'avaler. L'acquisition des quantités d'arôme libérées continuait pendant 1 minute. Les sujets dégustaient les échantillons de yaourt de façon la plus naturelle possible, en conservant la bouche fermée et en respirant

dans le tube de jonction relié à l'APCI-MS. Les échantillons de yaourt étaient présentés dans un ordre aléatoire. Les sujets se rinçaient la bouche entre chaque échantillon avec du pain, une pomme et de l'eau. Un temps de repos de 3 min minimum était requis entre les échantillons.

12.2.3. Appareillage expérimental

La libération des composés d'arôme a été mesurée à pression atmosphérique grâce à un spectromètre de masse Esquire-LC (Bruker Daltonique, Wissembourg, France) avec une source modifiée afin de permettre l'introduction des échantillons sous forme gazeuse due à la présence du système Venturi. Ce système permet de créer une aspiration à débit constant. L'air est prélevé à un flux de $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à travers un capillaire métallique désactivé ($d=0,53 \text{ mm}$) (Supelco, Saint Quentin Fallavier, France) chauffé à $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Une pièce en verre en forme de « Y » connecte l'entrée du capillaire d'APCI-MS et une narine des sujets (figure 12.1.). Lorsque les sujets expirent, un débit de $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air expulsé est prélevé par le capillaire APCI-MS, correspondant à une pression de 12 psi (82,7 kPa).

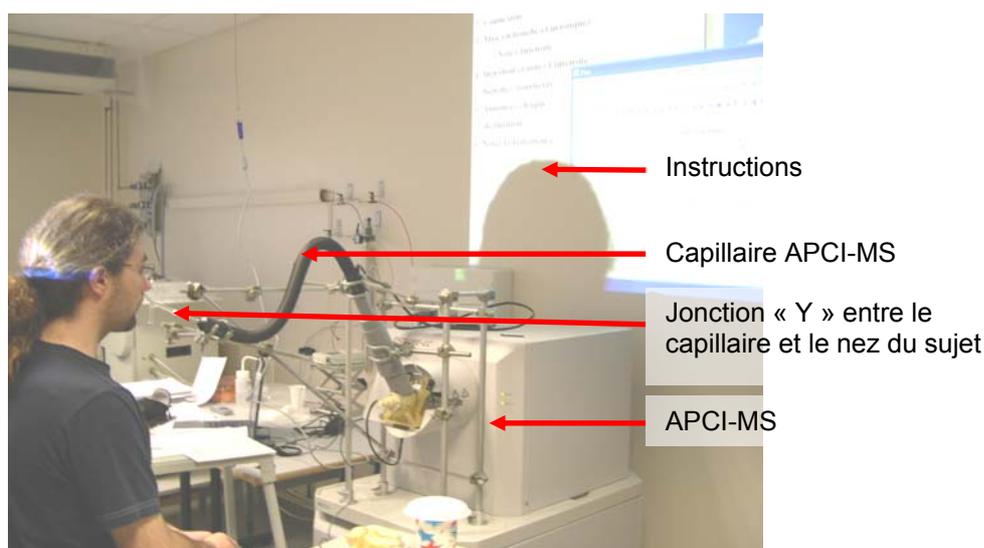


Figure 12.1. Installation des sujets lors des analyses APCI-MS en conditions de dégustation.

Les composés d'arôme sont détectés à des valeurs de m/z correspondant à leurs ions moléculaires protonés (MH^+), présentés dans le tableau 12.1. Certains des ions de mêmes masses moléculaires n'ont pas pu être différenciés. Pour les ions non différenciés, le signal obtenu a été attribué au composé d'arôme le plus volatil, indiqué en italique sur le tableau 12.1. L'acétone ($m/z=59$) était également détecté et suivi pour chaque sujet.

Avant chaque séance, une solution étalon contenant de l'heptan-2-one (15 ppm) est analysée par APCI-MS, afin de contrôler l'étalonnage de l'intensité des signaux observés au cours des séances.

La concentration des composés d'arôme expirée par les sujets est exprimée en intensité de réponse du signal.

12.2.4. Suivi de la respiration des sujets

L'ion $m/z=59$ (acétone) a été suivi. Il permet de suivre les cycles respiratoires de chaque individu au cours de l'analyse. La capacité respiratoire a été mesurée à l'aide d'un spiromètre PulmoSystem 2 de Datalink (MSR, France). Le signal de l'acétone a ensuite été centré en 0 et mis à l'échelle en fonction de la capacité respiratoire mesurée : l'amplitude de la respiration est fixée à l'aide du volume respiratoire maximal mesuré, ce qui a permis d'obtenir le volume respiratoire des sujets en fonction du temps. Le débit respiratoire, utilisé dans le modèle mécanistique, est donné par la dérivée du volume respiratoire à chaque instant.

12.3. Hypothèses et modèle de la libération des composés d'arôme

12.3.1. Hypothèse sur le mécanisme de transport des composés d'arôme en bouche

Considérant un produit alimentaire semi-liquide, les modes de transport de matière considérés dans chacune des phases (produit et gaz) sont de type convectif. En effet, sur le temps de résidence du produit en bouche (environ 12 s), le cisaillement appliqué entre la langue et le palais est important. Par ailleurs, le produit est hydraté par la salive et forme un bol alimentaire qui va être déplacé vers l'œsophage pendant la déglutition.

12.3.2. Description du système « bouche »

Le mécanisme visé est la libération des composés d'arôme lors de la déglutition d'un aliment selon les étapes définies dans la littérature (§ 2.3.1.). La géométrie du système « bouche » est en conséquence variable au cours du temps. Il peut être considéré comme un système continu composé de **5 compartiments** : la cavité orale, la cavité nasale, le pharynx, l'œsophage et la trachée (figure 12.2.). Le produit consommé, non représenté sur la figure, est également assimilé à un compartiment situé dans la cavité orale. La quantité de produit restant dans le pharynx, pendant et après la déglutition, est également prise en compte et forme un compartiment.

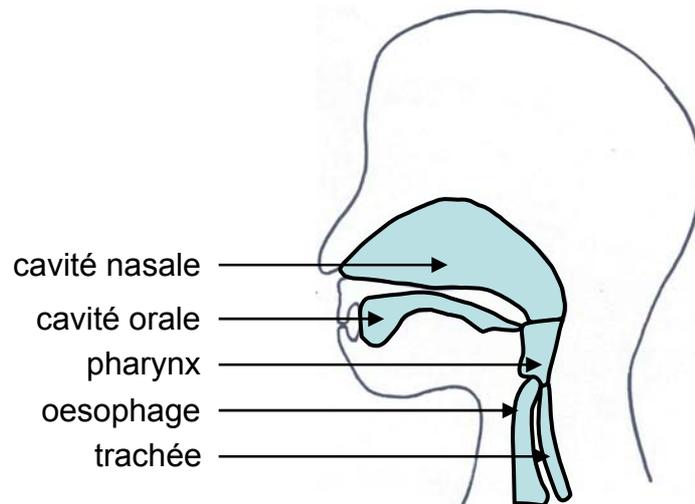


Figure 12.2. Compartimentation du système buccal utilisée dans le modèle étudié.

La dynamique de déglutition implique l'établissement de relations spécifiques entre 7 compartiments qui sont résumées dans le tableau 12.2. A chaque compartiment est associé une phase gazeuse (**volume d'air**) à l'exception des compartiments « produits » qui désignent les matrices contenant les composé d'arôme.

Tableau 12.2. Description des contacts pris en compte entre les compartiments du modèle étudié.

<i>Compartiment</i>		<i>Compartiment en contact</i>
Compartiments contenant une phase gazeuse	Cavité orale	Produit en bouche, pharynx
	Pharynx	Produit dans le pharynx, cavité orale, cavité nasale, œsophage, trachée
	Cavité nasale	Pharynx
	Œsophage	Pharynx
	Trachée	Pharynx
Compartiments contenant du produit	Produit en bouche	Cavité orale
	Produit dans le pharynx	Pharynx

12.3.3. Paramètres du modèle, conditions initiales et aux limites

12.3.3.1. Dilution par la salive

Le **flux salivaire est considéré constant au cours du temps**. Il est pris en compte dans le compartiment « produit en bouche ». Lors de son passage dans la cavité orale, le produit est dilué au cours du temps par la salive. Le changement de volume du produit qui en résulte est pris en compte dans le modèle.

Ainsi, à chaque instant, la variation de volume de produit en bouche V_{pr_co} est due au débit salivaire Q_s supposé constant :

$$\frac{dV_{pr_co}}{dt} = Q_s . \quad \text{Eq. 12.4}$$

12.3.3.2. Les autres paramètres du modèle

Les dimensions des compartiments du modèle ont été définies systématiquement. Le volume total de la bouche est supposé de 10 mL. Sachant que le sujet devait avaler une quantité de 5 g de yaourt, le volume d'air dans la cavité orale est fixé à 5 mL. Le pharynx est supposé être un cylindre de volume 50 mL, de diamètre 3 cm pour 7 cm de haut (Normand *et al.*, 2004) ; la surface d'échange pharynx-produit est estimée à partir de la surface latérale de ce cylindre. Lors de la mise en bouche du produit, le volume de produit dans le pharynx est considéré nul (mathématiquement, on utilisera une valeur très petite (10^{-16} m^3) pour éviter une discontinuité pendant la résolution du système d'équations).

Les sections d'écoulement entre le pharynx et les différents compartiments (cavité orale, nasale œsophage et trachée) ont été estimées à 5 cm^2 . Cette valeur a été sélectionnée en accord avec la forme cylindrique du pharynx (la section transversale du cylindre représentant le pharynx est de 7 cm^2).

Le coefficient de partage gaz/matrice ainsi que les coefficients de transfert de matière dans le gaz et dans la matrice ont été choisis en accord avec les valeurs déterminées à l'aide des méthodes expérimentales décrites dans les chapitres précédents. L'ensemble des valeurs de ces paramètres est regroupé dans le tableau 12.3.

Tableau 12.3. Dimensions des compartiments et grandeurs utilisées dans le modèle, pour la simulation de la libération de l'hexanoate d'éthyle et de l'acétate d'éthyle depuis 5 g yaourt en bouche.

<i>Désignation</i>		<i>Symbole</i>	<i>Valeur</i>
Volumes des compartiments (x10 ⁻⁶ m ³)	Cavité orale	V_{co}	5
	Pharynx	V_{ph}	50
	Cavité nasale	V_{cn}	320
	Oesophage		-
	Trachée		-
	Produit dans la cavité orale	V_{pr_co}	5
	Produit dans le pharynx	V_{pr_ph}	10 ⁻¹⁰
Surfaces d'échange entre les compartiments (x10 ⁻⁴ m ²)	Pharynx-cavité orale	$A_{pr/co}$	5
	Pharynx-cavité nasale	$A_{pr/cn}$	
	Pharynx-oesophage	$A_{pr/o}$	
	Pharynx-trachée	$A_{pr/t}$	20
	Produit-cavité orale	$A_{ph/co}$	
	Produit-pharynx	$A_{pr/ph}$	66
Coefficient de partage gaz/produit (20 °C) (produit = yaourt CAS-)	de l'acétate d'éthyle	K_{gp}	7·10 ⁻⁴
	de l'hexanoate d'éthyle	K_{gp}	8·10 ⁻⁴
	du butanoate d'éthyle	K_{gp}	6·10 ⁻³
Coefficients de transfert de matière (m·s ⁻¹)	Dans le produit	k_p	10 ⁻⁵
	Dans le gaz	k_g	3·10 ⁻²
Salive	Volume initial (mL)	V_s^0	0,77
	Débit salivaire (mL·s ⁻¹)	Q_s	0,1
Concentrations initiales en hexanoate d'éthyle (kg·m ⁻³)	Cavité orale ; pharynx ; cavité nasale	$C_{co} ; C_{ph} ; C_{cn}$	0
	Salive	C_s	0
	Produit dans la cavité orale	C_{pr_co}	2,2·10 ⁻⁵
	Produit dans le pharynx	C_{pr_ph}	2,2·10 ⁻⁵

12.3.3.3. Conditions initiales

Les conditions initiales du modèle sont de trois types (tableau 12.3.) : le volume initial de salive présent dans la cavité orale, les volumes des compartiments du modèle et les concentrations initiales en composés d'arôme dans les compartiments. Les paramètres de la salive ont été choisis en fonction des valeurs de la bibliographie (§ 2.3.1.4.). La concentration initiale des composés d'arôme dans le produit est fixée par le mode de préparation du produit.

12.3.3.4. Conditions aux limites

Chaque compartiment considéré est un espace de volume fini. Les échanges de matière entre deux compartiments respectent toujours deux conditions au niveau de l'interface, comme il a

été vu précédemment : l'expression du coefficient de partage gaz/matrice selon l'éq. 6.3 (si les deux compartiments en contact sont une matrice (agitée) et un gaz) et la conservation des flux de matière, selon l'éq. 6.4.

Par ailleurs, la respiration provoque un entraînement des composés d'arôme vers l'air ambiant lors de l'expiration ou vers la trachée lors de l'inspiration. Dans les deux cas, on suppose que les composés d'arôme sont perdus, et que la concentration extérieure à la cavité orale est toujours nulle (Normand *et al.*, 2004). Cette hypothèse se justifie bien pour l'air extérieur. Concernant l'air des poumons, la surface d'échange air/poumons est suffisamment grande (environ 100 m²) pour admettre que les composés d'arôme ne ressortent pas lors de l'expiration.

12.3.4. Modèle générique du transfert des composés d'arôme en bouche

L'ensemble des flux de composés d'arôme pris en compte dans les différentes étapes de la déglutition est représenté sur la figure 12.3. Au cours de la déglutition, le système « bouche » peut être vu comme un système compartimenté avec des vannes ouvertes ou fermées entre chaque compartiment. Chaque étape définie par la suite est un cas particulier de cette représentation appelée modèle générique.

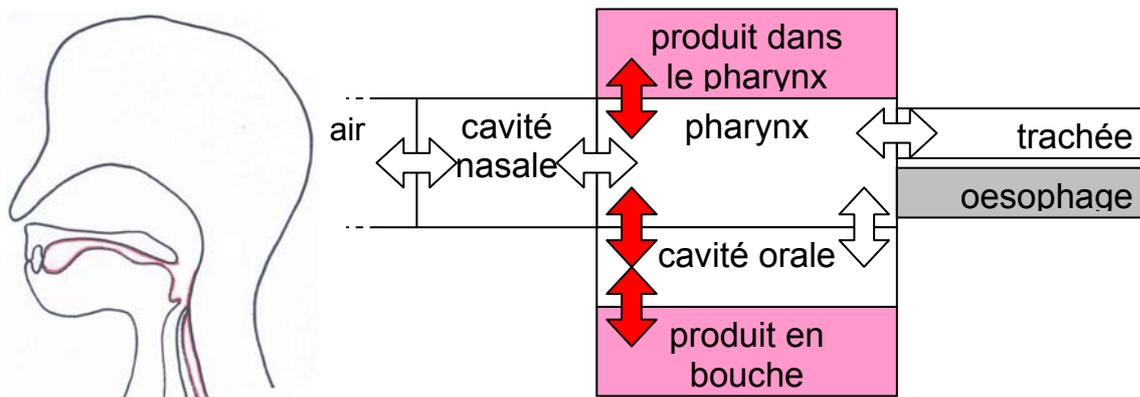


Figure 12.3. Représentation des flux de matière dans le système « bouche ». Les flèches pleines représentent les transferts de composés d'arôme pris en compte dans les compartiments ; les flèches creuses représentent les flux d'air traversant les compartiments.

Le débit volumique est la variable utilisée pour représenter les flux d'air traversant les compartiments. On utilise une variable binaire Z permettant de définir, selon le moment, la présence de certains flux :

- $Z=1$ lors de l'expiration (l'air issu des poumons sort par la cavité nasale),

- $Z=0$ lors de l'inspiration (l'air ambiant traverse la cavité nasale, le pharynx et atteint la trachée).

Par exemple, si l'on considère les transferts dans la cavité nasale (figure 12.3.), le bilan matière est fonction des flux entrants et sortants :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Accumulation dans} \\ \text{la cavité nasale} \end{array} \right) = (\text{Flux entrant}) - (\text{Flux sortant}), \quad \text{Eq. 12.1}$$

avec :

$$(\text{Flux entrant}) = Z \cdot Q_{\text{expir}} \cdot C_{ph} + (1 - Z) \cdot Q_{\text{inspir}} \cdot 0, \quad \text{Eq. 12.2}$$

$$(\text{Flux sortant}) = Z \cdot Q_{\text{expir}} \cdot C_{cn} + (1 - Z) \cdot Q_{\text{inspir}} \cdot C_{cn}, \quad \text{Eq. 12.3}$$

où Q_{inspir} et Q_{expir} sont les débits d'inspiration et d'expiration ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), C_{ph} et C_{cn} les concentrations en composé d'arôme dans le pharynx et dans la cavité nasale ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

12.3.5. Les étapes de la déglutition

Les étapes de la déglutition sont décrites dans l'ordre chronologique de la déglutition. La première étape correspond à la respiration, avant la mise en bouche du produit. En fin de déglutition, il y a retour à la première étape, mais avec plusieurs changements : il existe une quantité de produit dans la cavité orale et dans le pharynx. De plus, des composés d'arôme sont présents dans les différents compartiments du système.

Les durées des étapes sont estimées pour que la durée totale de la déglutition soit respectée (tableau 12.4). Elles ont été définies en accord avec la bibliographie (§ 2.3.1.4.) : une déglutition a une durée comprise entre 0,8 et 1,1 s.

Tableau 12.4. Durée des étapes du modèle de la libération des composés d'arôme en bouche.

<i>Nom de l'étape</i>	<i>Durée</i>
Respiration normale	Dépendant de l'essai (30 à 60 s)
Mise en bouche du produit	0,1 s
Conservation du produit en bouche	Dépendant de l'essai (~12 s)
Contraction de la cavité orale	0,1 s
Contraction du pharynx	0,2 s
Détente du pharynx et de la cavité orale	0,2 s
Cloisonnement de la cavité orale	Dépendant de l'essai (5 à 10 s)
Retour à l'étape initiale	Dépendant de l'essai (30 à 60 s)

Le modèle de déglutition a été établi pour représenter le mécanisme de déglutition d'un sujet dit « **avaleur parfait** », c'est-à-dire qu'une fois le produit introduit dans la cavité orale, **le sujet ferme hermétiquement ce compartiment**. Aucun échange n'est possible entre l'air contenu dans le pharynx et celui de la cavité orale pendant la mise en bouche du produit. Il est toutefois à noter que parmi les 8 sujets de l'étude, 4 étaient des avaleurs dits « parfaits ».

Les symboles utilisés dans les équations du modèle et leurs valeurs numériques sont récapitulés dans le tableau 12.3.

Etape 0 : la respiration normale (avant la mise en bouche du produit)

Au cours de cette étape, seule la respiration est prise en compte (figure 12.4.A). Il n'y a pas encore de produit dans le système, et donc pas de composé d'arôme. Les concentrations en composés d'arôme sont nulles dans tous les compartiments.

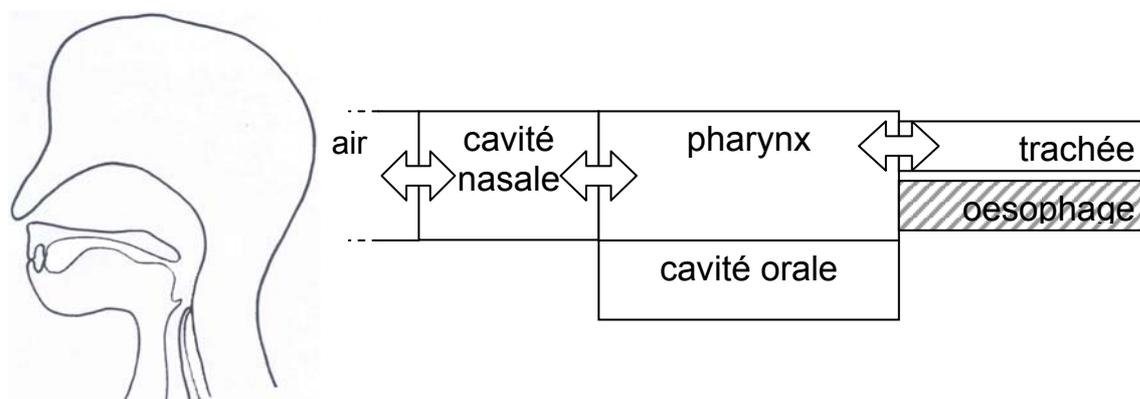


Figure 12.4.A. Flux d'air pendant l'étape de respiration.

Etape 1 : mise en bouche du produit

Lorsque le produit est déposé dans la cavité orale, l'arrière de la langue n'est pas encore en contact avec le voile du palais. Ainsi, le compartiment « cavité orale » n'est pas immédiatement isolé (figure 12.4.B). La durée de cette étape est estimée à 0,1 s.

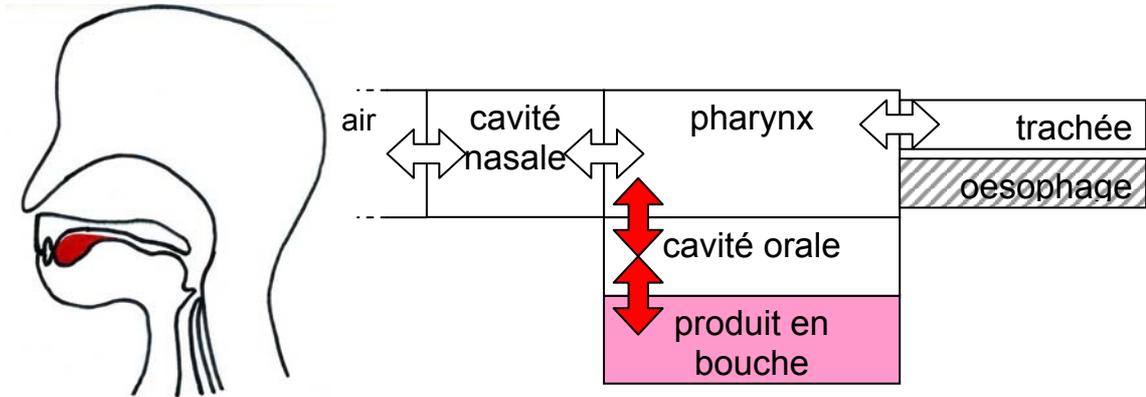


Figure 12.4.B. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de mise en bouche du produit.

Equations de transfert du modèle à l'étape (1) :

- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans la cavité orale :

$$V_{pr_co} \cdot \frac{dC_{pr_co}}{dt} = 0 - k_p \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{pr_co} - C_{pr_co/co}^*) \quad \text{Eq. 12.1}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale :

$$V_{co} \cdot \frac{dC_{co}}{dt} = k_g \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{co/pr_co}^* - C_{co}) - k_g \cdot A_{co/ph} \cdot (C_{co} - C_{co/ph}^*) \quad \text{Eq. 12.2}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz du pharynx :

$$V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} = k_g \cdot A_{co/ph} \cdot (C_{co/ph}^* - C_{ph}) - [Q_r \cdot C_{ph}] + (1 - Z) \cdot [Q_r \cdot C_{cn}] \quad \text{Eq. 12.3}$$

avec Q_r le débit respiratoire de l'individu, calculé à l'instant t à partir du signal de la respiration. L'air dans le pharynx communique avec le produit dans le pharynx ; par ailleurs, pendant l'expiration ou l'inspiration, l'espace de tête du pharynx est évacué (soit vers la cavité nasale, soit vers la trachée) ; dans le cas d'une inspiration ($Z=0$), le flux d'air amène des composés d'arôme éventuellement présents dans la cavité nasale.

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité nasale :

$$V_{cn} \cdot \frac{dC_{cn}}{dt} = Z \cdot [Q_r \cdot C_{ph} - Q_r \cdot C_{cn}] + (1-Z) \cdot [0 - Q_r \cdot C_{cn}] \quad \text{Eq. 12.4}$$

Lors de l'expiration ($Z=1$), le débit respiratoire entraîne les composés d'arôme du pharynx vers la cavité nasale ; les composés d'arôme dans la cavité nasale sont expulsés par les narines. A l'inspiration, aucun composé d'arôme ne rentre dans la cavité nasale ; le débit respiratoire entraîne les composés d'arômes vers le pharynx.

- Transfert des composés d'arôme à l'interface « produit en bouche/gaz dans la cavité orale ». Le coefficient de partage gaz/produit s'exprime localement à l'aide d'une équation analogue à éq. 7.4. : $K_{gp} = C_g^*/C_p^*$; L'égalité des flux de matière à l'interface s'écrit de manière analogue à l'éq. 7.5, en considérant un mécanisme convectif dans les deux compartiments :

$$k_p \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{pr/co} - C_{pr/co}^*) = k_g \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{co/pr/co}^* - C_{co}) \quad \text{Eq. 12.5}$$

À l'interface théorique « gaz dans la cavité orale/gaz dans le pharynx », on considère formellement un coefficient de partage de 1.

Etape 2 : conservation du produit en bouche

Durant cette étape, le produit est confiné dans la cavité orale (figure 12.4.C). Le seul transfert de matière pris en compte est celui qui traduit les échanges entre le produit et l'air de la cavité orale. La durée de cette étape imposée par le protocole de dégustation, était d'environ 12 s.

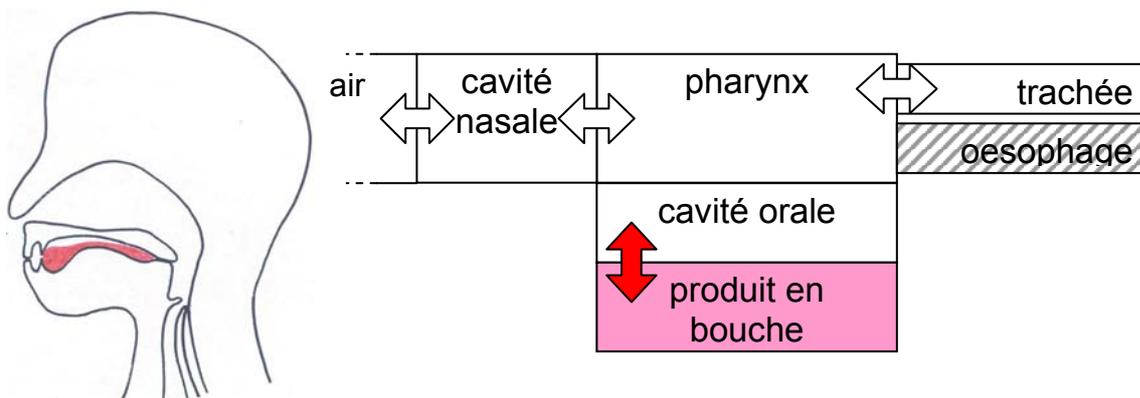


Figure 12.4.C. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de conservation du produit en bouche.

Equations de transfert du modèle à l'étape (2) :

- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans la cavité orale : la relation est identique à l'éq. 12.1 de l'étape 1.

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale :

$$V_{co} \cdot \frac{dC_{co}}{dt} = k_g \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{co/pr_co}^* - C_{co}). \quad \text{Eq. 12.6}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz du pharynx :

$$V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} = -Z \cdot [Q_r \cdot C_{ph}] - (1-Z) \cdot [Q_r \cdot C_{ph}]. \quad \text{Eq. 12.7}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité nasale : identique à l'éq. 12.4.
- Transfert des composés d'arôme à l'interface « produit en bouche/gaz dans la cavité orale » : expression du coefficient de partage gaz/produit et éq. 12.5.

Etape 3 : contraction de la cavité orale

Le bol alimentaire se forme. L'air contenu dans la cavité orale est expulsé vers l'air ambiant, puisque la trachée et l'œsophage sont fermés. Le volume de la cavité orale est réduit au cours de cette étape. La figure 12.4.D. représente l'état de la bouche à la fin de l'étape 3.

Le sujet est supposé être en phase d'apnée. Le débit respiratoire apparaît dans cette étape pour des raisons d'homogénéité dans les équations du modèle ; il prend une valeur nulle pour cette étape.

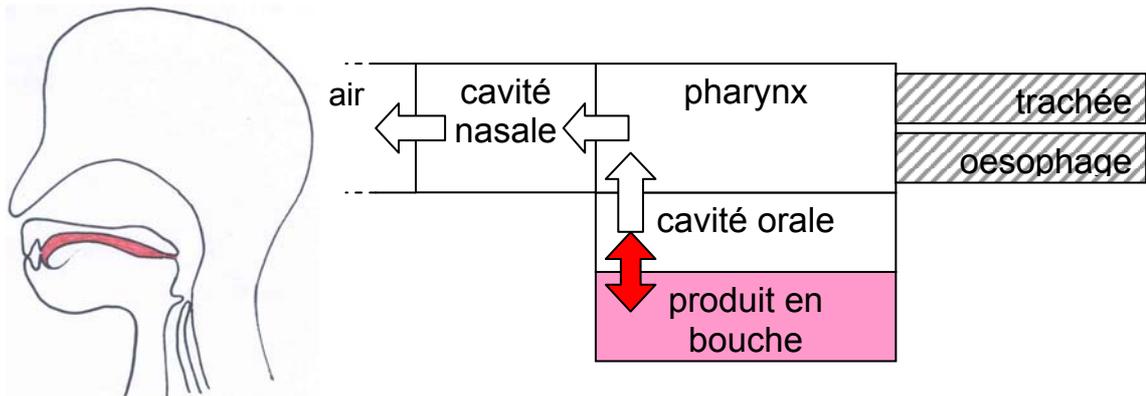


Figure 12.4.D. Transferts des composés d'arôme et flux d'air lors de l'étape de contraction de la cavité orale.

Equations de transfert du modèle à l'étape (3) :

- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans la cavité orale semblable à l'éq. 12.1 de l'étape 1.
- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale :

Le volume de la cavité orale se réduit pendant la durée de l'étape (3). Le bilan matière contient un terme supplémentaire issu de cette variation au cours du temps :

$$\frac{dq_{co}}{dt} = V_{co} \cdot \frac{dC_{co}}{dt} + C_{co} \cdot \frac{dV_{co}}{dt}, \quad \text{Eq. 12.8}$$

où q_{co} est la quantité de composé d'arôme dans le gaz de la cavité orale exprimée en kg.

En supposant la vitesse de réduction du volume de la cavité orale constante au cours du temps, dV_{co}/dt est constant et égal à un débit (Q_{co}) exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Q_{co} est égal au débit nécessaire pour vider le volume V_{co} pendant la durée de l'étape 3.

Le bilan matière en composé d'arôme dans le gaz de la cavité orale devient :

$$\frac{dq_{co}}{dt} = V_{co} \cdot \frac{dC_{co}}{dt} + C_{co} \cdot \frac{dV_{co}}{dt} = k_g \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{co/pr_co}^* - C_{co}) - Q_{co} \cdot C_{co}. \quad \text{Eq. 12.9}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz du pharynx :

La quantité de composés d'arôme apportée par le débit d'air issu de la contraction de la cavité orale (Q_{co}) est prise en compte en entrée dans le bilan matière. Le débit Q_{co} se retrouve également en sortie et s'ajoute au débit de respiration Q_r (nul dans cette étape).

$$V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} = Q_{co} \cdot (C_{co} - C_{ph}) - Z \cdot [(Q_r + Q_{co}) \cdot C_{ph}] - (1 - Z) \cdot [(Q_r + Q_{co}) \cdot C_{ph}], \quad \text{Eq. 12.10}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité nasale :

$$V_{cn} \cdot \frac{dC_{cn}}{dt} = Z \cdot [(Q_r + Q_{co}) \cdot C_{ph} - (Q_r + Q_{co}) \cdot C_{cn}] + (1 - Z) \cdot [0 - (Q_r + Q_{co}) \cdot C_{cn}] \quad \text{Eq. 12.11}$$

- Transfert de composés d'arôme à l'interface « produit en bouche/gaz dans la cavité orale » : expression du coefficient de partage gaz/produit et éq. 12.5.

Etape 4 : contraction du pharynx, passage du bol alimentaire vers l'œsophage

Le bol alimentaire est préparé, le produit va s'écouler le long du pharynx et vers l'œsophage. Auparavant, le volume d'air contenu dans le pharynx est réduit au profit d'une évacuation vers l'air ambiant. La figure 12.4.E. représente l'état de la bouche au début de l'étape. La cavité orale est en zone hachurée car son volume est presque nul. Il en est de même à la fin de l'étape 4 pour le volume du pharynx.

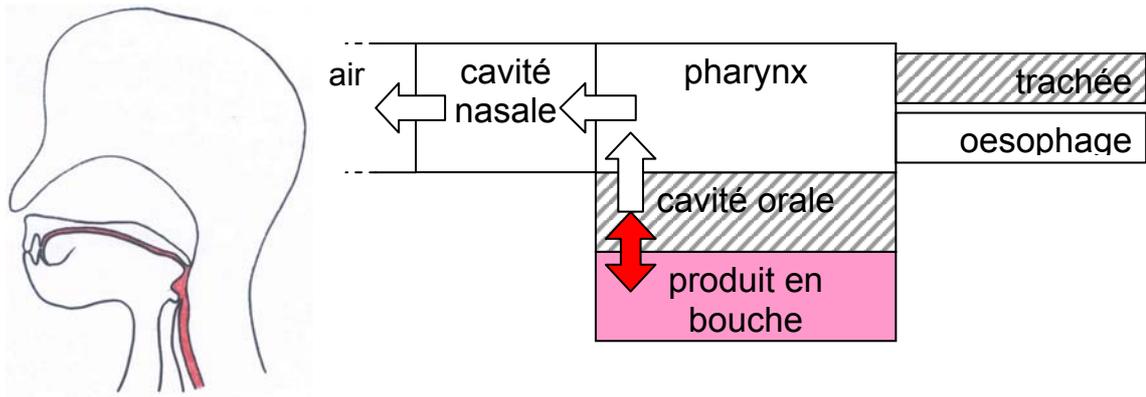


Figure 12.4.E. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de contraction du pharynx.

Afin d'homogénéiser et de simplifier la représentation du système d'équations, il a été considéré que le volume de la cavité orale (comme celui du pharynx à la fin de cette étape) n'était pas nul, mais très faible (égal à 10^{-16} m^3). Ainsi, les relations restent les mêmes entre les compartiments, avec :

- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans la cavité orale : voir l'éq. 12.1 de l'étape 1.
- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale : voir l'éq. 12.2 de l'étape 1.
- Bilan des composés d'arôme dans le gaz du pharynx :

Comme pour le volume de la cavité orale au cours de l'étape 3, le volume du pharynx se réduit pendant la durée de l'étape 4. Le bilan matière contient un terme lié à cette variation de volume :

$$\frac{dq_{ph}}{dt} = V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} + C_{ph} \cdot \frac{dV_{ph}}{dt}, \quad \text{Eq. 12.12}$$

où q_{ph} est la quantité de composé d'arôme dans le gaz du pharynx en kg.

Le débit Q_{ph} est défini de manière analogue au débit Q_{co} . La quantité de composés d'arôme apportée par le débit d'air issu de la contraction du pharynx Q_{ph} est prise en compte dans le bilan matière. Le débit Q_{ph} s'ajoute également en sortie au débit de respiration Q_r .

$$\frac{dq_{ph}}{dt} = V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} + C_{ph} \cdot \frac{dV_{ph}}{dt} = k_g \cdot A_{co/ph} \cdot (C_{co} - C_{co/ph}^*) - Z \cdot [(Q_r + Q_{ph}) \cdot C_{ph}] - (1 - Z) \cdot [(Q_r + Q_{ph}) \cdot C_{ph}], \quad \text{Eq. 12.13}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité nasale :

$$V_{cn} \cdot \frac{dC_{cn}}{dt} = Z \cdot \left[(Q_r + Q_{ph}) \cdot C_{ph} - (Q_r + Q_{ph}) \cdot C_{cn} \right] + (1-Z) \cdot \left[0 - (Q_r + Q_{ph}) \cdot C_{cn} \right] \quad \text{Eq. 12.14}$$

- Transfert de composés d'arôme à l'interface « produit en bouche/gaz dans la cavité orale » : ce sont les mêmes équations que celles de l'étape 1, concernant l'expression du partage et l'éq. 12.5.

Etape 5 : détente du pharynx et de la cavité orale

Le bol alimentaire est passé par l'œsophage. La connexion entre l'œsophage et le pharynx est fermée pour éviter de régurgiter le produit. Le pharynx et la cavité orale vont reprendre leur volume initial au cours de cette étape, alors que la trachée est toujours fermée. Il y a donc une aspiration de l'air ambiant pendant cette étape. La figure 12.4.F. représente l'état de la bouche à la fin de cette étape. Un petit volume de produit reste dans la cavité orale et tapisse le pharynx. Ces volumes sont estimés à $1/100^{\text{ème}}$ du volume du produit en bouche à la fin de l'étape 4.

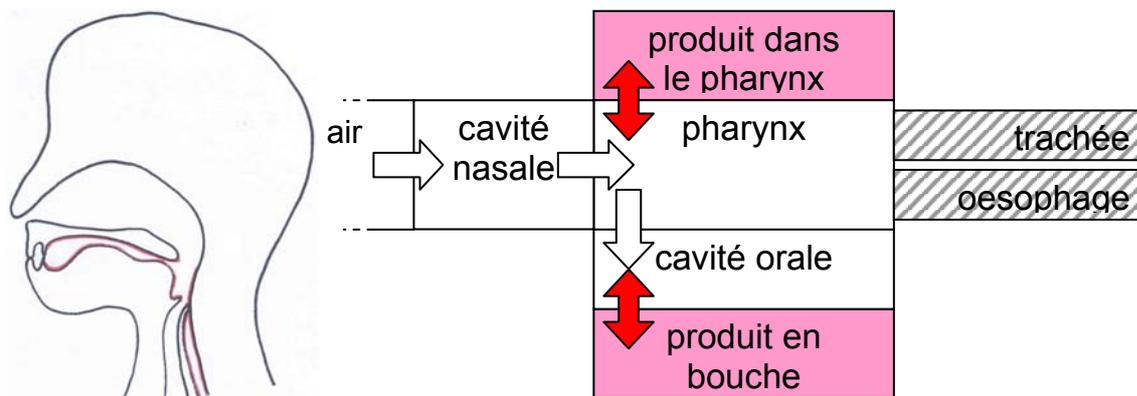


Figure 12.4.F. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de la détente du pharynx et de la cavité orale.

Les relations du modèle pour **l'étape 5** s'écrivent :

- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans la cavité orale : voir éq. 12.1 de l'étape 1.
- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans le pharynx :

$$V_{pr_ph} \cdot \frac{dC_{pr_ph}}{dt} = 0 - k_p \cdot A_{pr/ph} \cdot (C_{pr_ph} - C_{pr_ph/ph}^*) \quad \text{Eq. 12.15}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale et dans le pharynx : les deux compartiments retrouvent leur volume initial pendant cette étape. Le débit

d'aspiration Q_{coph} est supposé constant et est calculé à partir de la somme des volumes du pharynx et de la cavité orale et du temps de l'étape 5. Ici, une simplification a été effectuée : les deux compartiments théoriques « cavité orale » et « pharynx » sont considérés comme un compartiment unique. Les équations du modèle sont analogues à celles de l'étape 4, sauf que les volumes contractés reprennent simultanément leur volume initial :

$$V_{co} \cdot \frac{dC_{co}}{dt} + C_{co} \cdot \frac{dV_{co}}{dt} = k_g \cdot A_{pr/co} \cdot (C_{co/pr_co}^* - C_{co}) + Q_{coph} \cdot C_{ph} \quad \text{Eq. 12.16}$$

$$V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} + C_{ph} \cdot \frac{dV_{ph}}{dt} = k_g \cdot A_{pr/ph} \cdot (C_{ph/pr_ph}^* - C_{ph}) - Q_{coph} \cdot C_{ph} - Z \cdot [(Q_r - Q_{coph}) \cdot C_{ph}] + (1 - Z) \cdot [Q_r \cdot C_{cn} - (Q_r - Q_{coph}) \cdot C_{ph}] \quad \text{Eq. 12.17}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité nasale :

$$V_{cn} \cdot \frac{dC_{cn}}{dt} = Z \cdot [(Q_r - Q_{coph}) \cdot (C_{ph} - C_{cn}) - (Q_r - Q_{coph}) \cdot C_{cn}] + (1 - Z) \cdot [0 - Q_r \cdot C_{cn}] \quad \text{Eq. 12.18}$$

- Transfert des composés d'arôme aux interfaces « produit en bouche/gaz dans la cavité orale » et « produit dans le pharynx/gaz dans le pharynx » : expression du coefficient de partage et équations de l'égalité des flux de matière analogues à celles de l'éq. 12.5 de l'étape 1.

Etape 6 : expiration post-déglutition, cloisonnement de la cavité orale

Après l'étape de déglutition, il se produit une petite expiration appelée « swallow breath », qui est prise en compte automatiquement puisque le débit respiratoire est une donnée d'entrée. On suppose dans cette étape que la cavité orale qui vient de retrouver son volume initial est encore en contact avec le compartiment « pharynx ». Le sujet va naturellement refermer la jointure de l'oropharynx après quelques secondes. La durée de cette étape est évaluée entre 5 et 10 s, selon le sujet et l'essai.

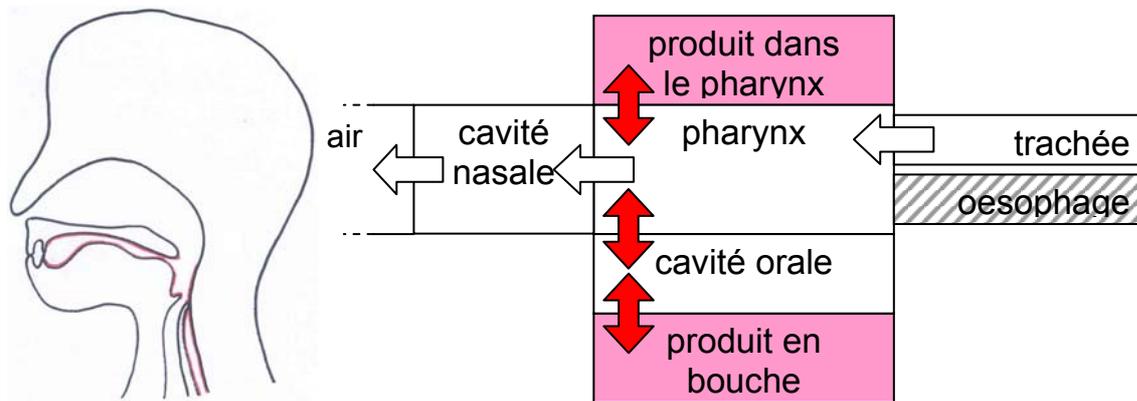


Figure 12.4.G. Transferts des composés d'arôme et flux d'air pendant l'étape de cloisonnement de la cavité orale.

Les relations du modèle pour **l'étape 6**, selon la représentation donnée sur la figure 12.4.G sont :

- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans la cavité orale : voir éq. 12.1 de l'étape 1.
- Bilan des composés d'arôme dans le produit contenu dans le pharynx : voir éq. 12.15 de l'étape 5.
- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale : voir éq. 12.2 de l'étape 1.
- Bilan des composés d'arôme dans le gaz du pharynx :

$$V_{ph} \cdot \frac{dC_{ph}}{dt} = k_g \cdot A_{co/ph} \cdot (C_{co/ph}^* - C_{ph}) + k_g \cdot A_{pr/ph} \cdot (C_{pr/ph}^* - C_{ph}) - [Q_r \cdot C_{ph}] \quad \text{Eq. 12.19}$$

- Bilan des composés d'arôme dans le gaz de la cavité nasale : éq. 12.4.
- Expression du transfert des composés d'arôme aux interfaces « produit en bouche/gaz dans la cavité orale » et « produit dans le pharynx/gaz dans le pharynx » : ce sont les équations analogues à celles de l'étape 1, éq. 12.5 et expression du partage.

Etape 7 : retour à l'étape initiale, mais avec présence d'une quantité résiduelle de produit dans la cavité orale et dans le pharynx

La cloison entre cavité orale et pharynx est rétablie (figure 12.4.H.), la respiration reprend son cycle normal. Il y a retour à l'étape initiale (0), mais il est nécessaire de prendre compte les transferts de composés d'arôme à partir des quantités résiduelles de produit dans le pharynx et la cavité orale vers les compartiments gazeux.

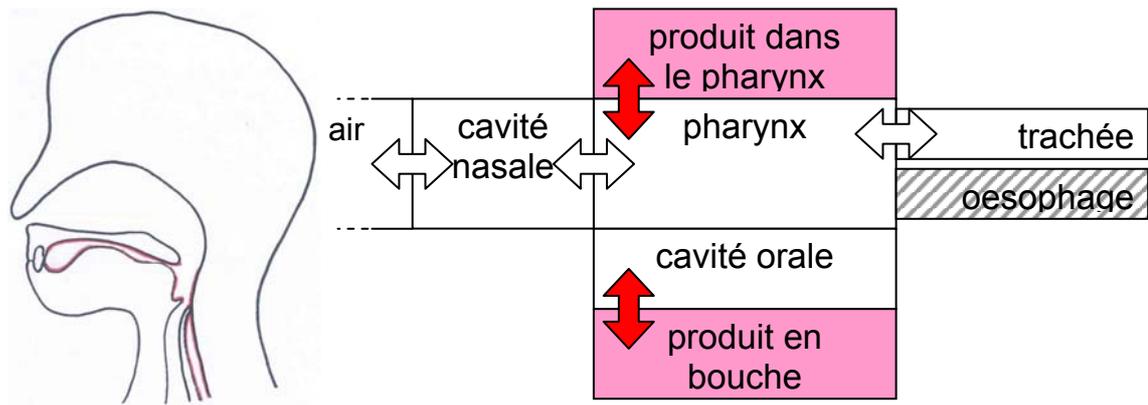


Figure 12.4.H. Transferts des composés d'arôme et flux d'air au retour de l'étape initiale.

Cette dernière étape (7) est basée sur le même système d'équations que celui de l'étape 6, avec en plus la prise en charge des transferts des composés d'arôme entre le produit dans le pharynx et l'espace de tête du pharynx. (voir éq. 12.15 de l'étape 5 et éq. 12.19 de l'étape 6).

12.4. Résultats et discussion

Des simulations de la libération de plusieurs composés d'arôme en bouche ont été réalisées. Les résultats présentent dans un premier temps les cinétiques de concentration obtenues comparées aux signaux mesurés, puis dans un second temps, les effets des principaux paramètres du modèle agissant sur la concentration en composés d'arôme dans la cavité nasale du sujet.

12.4.1. Simulation des profils de concentration au cours de l'expérience

Le suivi de la concentration en composés d'arôme au cours du temps a été obtenu par exploitation des données APCI-MS à l'aide d'une sonde placée dans la cavité nasale. Le modèle mécanistique délivre la concentration en composés d'arôme dans la phase gazeuse au sein de chaque compartiment du système « bouche » au cours du temps, et en particulier celle dans la cavité nasale. La cinétique de libération de l'acétate d'éthyle à partir de la consommation d'un yaourt est donnée en exemple sur la figure 12.5.

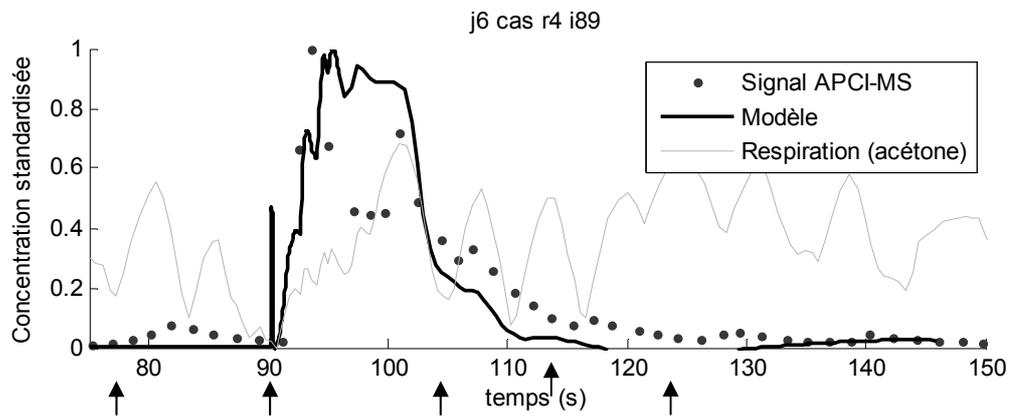


Figure 12.5. Signal de l'acétate d'éthyle (i89) du juge 6 (j6), lors de la consommation du produit CAS- (cas), lors de la quatrième répétition (r4), ainsi que la sortie du modèle associé. La première flèche indique le moment de la mise en bouche du produit et les suivantes indiquent les moments où le sujet déglutit. Le signal de l'acétone (ion 59), marqueur de la respiration, est représenté par un trait fin.

12.4.1.1. Description du signal des composés d'arôme dans la cavité nasale au cours du temps : exemple de l'acétate d'éthyle

Le juge 6 est identifié comme un « **avaleur parfait** » : le signal de l'acétate d'éthyle est presque nul entre le moment de la mise en bouche (à 76 s) et la déglutition (à 90 s). Les composés d'arôme ne parviennent pas à la cavité nasale tant que le sujet n'a pas dégluti. Après la déglutition et pendant une quinzaine de secondes (entre 90 et 105 s), le signal de l'acétate d'éthyle s'amplifie et diminue. Cela signifie que dans cet intervalle de temps que les composés d'arôme sont majoritairement présents au niveau de la cavité nasale. Après 105 s, le sujet a refermé la cavité orale, et peu de composés d'arôme restent disponibles dans le pharynx. Ainsi, le signal de l'acétate d'éthyle, déjà faible, diminue progressivement (105-150 s).

12.4.1.2. Interprétation des mécanismes intervenant au cours du temps

La comparaison de la concentration mesurée (APCI-MS) avec la concentration simulée permet de mettre en avant les mécanismes majeurs qui gouvernent le relargage des composés d'arôme.

La concentration simulée au niveau de la cavité nasale est nulle entre 76 et 90 s. Le sujet est dit « **avaleur parfait** », et **le produit mis en bouche est cloisonné dans la cavité orale**. Les composés d'arôme ne peuvent pas traverser le pharynx et passer au niveau de la cavité nasale (le signal dans la cavité nasale est donc nul).

Les étapes majeures du modèle de déglutition se déroulent entre 90 et 91 s environ. A la suite de la déglutition, il **reste une petite quantité de produit** dans la cavité orale non encore cloisonnée après la déglutition (étape 6 du modèle) et dans le pharynx. Les composés d'arôme sont alors libérés dans les compartiments gazeux et entraînent l'augmentation de la concentration en composé d'arôme dans la cavité nasale pendant l'expiration du sujet. Le signal de l'acétone, marqueur de la respiration, augmente après la déglutition, attestant le fait que la déglutition est suivie d'une expiration.

La concentration en composés d'arôme dans la cavité nasale est directement liée au signal de la respiration comme on peut voir sur la figure 12.5, grâce au suivi de la concentration de l'acétone. L'augmentation de la concentration en composés d'arôme au niveau de la cavité nasale est directement **liée à la présence de composés d'arôme dans le pharynx**, mais est **également fonction du débit respiratoire** : les composés d'arôme présents dans le pharynx sont balayés vers la cavité nasale par le débit respiratoire. Les variations simulées (entre 90 et 103 s) proviennent du débit respiratoire calculé à partir du signal de l'acétone.

De même, l'inspiration se traduit par une chute du signal de l'acétone et en conséquence, entre 102 et 103 s, l'inspiration du sujet entraîne une diminution de la concentration en hexanoate d'éthyle au niveau de la cavité nasale par apport d'air extérieur.

Le modèle suppose qu'au bout d'une dizaine de secondes, **le sujet cloisonne la cavité orale** contenant du produit. À partir de ce moment, la concentration chute (à environ 103 s sur la figure 12.5.). Le produit contenu dans le pharynx a un volume très faible et ne contient que peu de composés d'arôme. Le produit contenu dans ce compartiment est donc très rapidement épuisé. De plus, **le débit respiratoire est très important devant les faibles quantités libérées de composés d'arôme.**

A partir de 104 s, un écart entre le signal de l'hexanoate d'éthyle et le modèle indique qu'une source d'arôme supplémentaire existe et libère lentement les composés d'arôme vers la cavité nasale. Une explication possible serait de considérer que les composés d'arôme se sont liés à la muqueuse au niveau du pharynx et sont libérés au cours du temps. Cette hypothèse rejoint les travaux de Normand *et al.* (2004). Le modèle présenté par cette équipe de recherche était composé de 3 compartiments pour expliquer la cinétique de libération des composés d'arôme en bouche dans le temps : le produit, la salive et la muqueuse. Cependant une autre étude expérimentale mettant en œuvre une comparaison entre la libération de composés volatils à

partir de l'eau ou à partir d'une muqueuse artificielle a montré que la muqueuse n'avait pas d'influence sur la libération des composés d'arôme (Rabe *et al.*, 2004). On pourrait considérer dans notre cas (l'hexanoate d'éthyle) une faible quantité de produit supplémentaire dans le bas du pharynx qui libère progressivement des composés d'arôme au cours du temps.

En conclusion, le modèle proposé de la libération des composés d'arôme en condition de consommation représente fidèlement le signal de l'hexanoate d'éthyle mesuré par APCI-MS au niveau de la cavité nasale. Seule la persistance observée (environ une minute après la déglutition), est moins bien représentée, et des hypothèses ont été faites pour expliquer la différence entre le signal expérimental et la concentration en composés d'arôme simulée dans la cavité nasale en fin de déglutition.

12.4.2. Influence des principaux paramètres sur la cinétique de libération des composés d'arôme

12.4.2.1. Effet des variables liées à la respiration

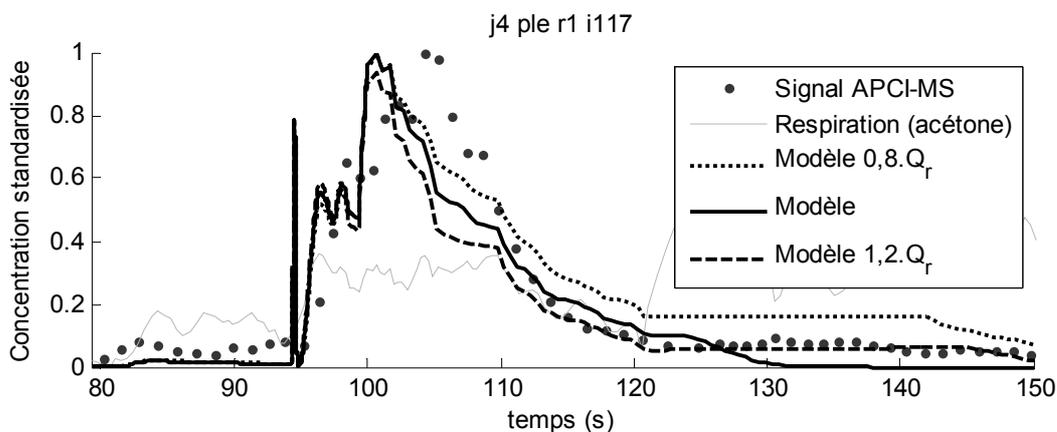


Figure 12.6. Effet d'une perturbation (A) de $\pm 20\%$ du débit respiratoire Q_r sur la libération du butanoate d'éthyle (i117) en bouche. L'exemple fourni est le signal APCI-MS du juge 4 consommant le yaourt PLE- lors de la première répétition.

Le débit respiratoire peut changer au cours du temps suivant l'activité des sujets. Les mesures volumétriques et l'acquisition des données se faisaient en deux temps, ainsi, il peut y avoir un biais entre la mesure effectuée et la valeur au moment de l'expérience. Par exemple, une variation de 20 % sur le débit respiratoire affecte la cinétique de libération du butanoate d'éthyle une dizaine de secondes après la déglutition (à partir de 100 s sur la figure 12.6.). Une sous-estimation du débit entraîne un balayage moins important des compartiments, ainsi, la concentration au niveau de la cavité nasale augmente légèrement. L'effet contraire est

constaté en cas de surestimation du débit respiratoire : la concentration dans la cavité nasale est plus faible car le volume balayé au niveau des compartiments est plus grand et entraîne donc plus de composés d'arôme.

Dans le cadre de l'étude, le sujet devait se tenir en posture assise et bouger le moins possible de son siège, afin de conserver la sonde dans la cavité nasale. On peut donc supposer que le débit respiratoire soit changé entre les mesures volumétriques (à l'aide d'un spiromètre) et les mesures expérimentales de la libération des composés d'arôme. Cependant, on ne peut pas confirmer la valeur exacte des débits respiratoires pendant l'expérience. Seule une mesure en ligne simultanée pourrait apporter ces résultats.

Nous avons vu que la courbe simulée suivait les variations du signal respiratoire. **La connaissance des paramètres de la respiration est donc un des facteurs limitants pour représenter au mieux les cinétiques de libération des composés d'arôme en bouche.**

12.4.2.2. Effet des variables liées à l'apport de salive

Les paramètres salivaires comprennent **le volume initial de salive** dans la cavité orale présent juste après une déglutition, ainsi que **le débit de la salive**. La salive apparaît dans le modèle comme un facteur de dilution du produit en bouche : le volume total de produit augmente au cours du temps, mais la quantité de composés d'arôme reste la même. **Une variation d'un facteur de 0,5 à 2 des paramètres salivaires d'origine n'a que peu d'influence sur la cinétique de libération des composés d'arôme** dans la cavité nasale. De plus, la bouche est supposée être fermée après l'étape 6 de la déglutition, figure 12.4.G. Ainsi, la connaissance exacte du volume initial de salive en bouche et du débit salivaire n'est pas critique pour le modèle. Il a été vérifié par simulation que ces paramètres n'étaient pas limitants pour la gamme étudiée de débits salivaires et de quantité initiale de salive en bouche.

12.4.2.3. Décalage dans le temps

Lors de l'expérimentation, le sujet devait indiquer par un signe les moments où avaient lieu les déglutitions. Selon le sujet, les moments où se produisent les déglutitions peuvent être décalés de quelques secondes, selon que le sujet indique une déglutition avant, après ou pendant la déglutition. La figure 12.7. illustre un exemple de l'effet d'un décalage de ± 3 s sur une cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle.

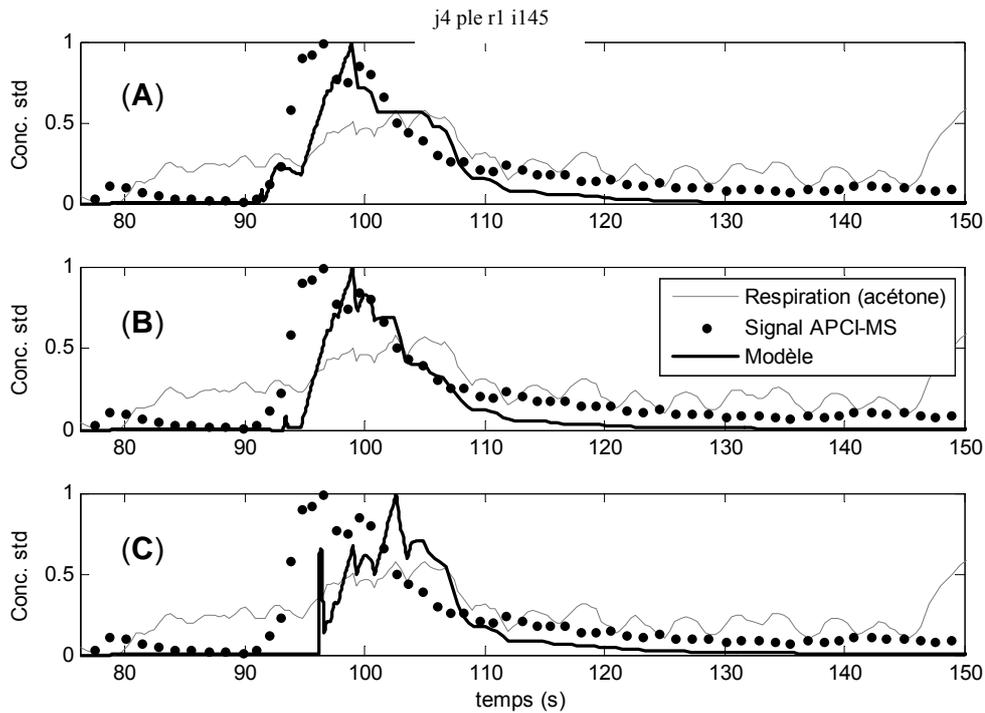


Figure 12.7. Effet d'un décalage de (A) -3 s, (B) 0 et (C) +3 s des étapes de la déglutition sur la cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle (i145). L'exemple fourni est le signal APCI-MS du juge 4 consommant le yaourt PLE- au cours de la première répétition.

Le modèle basé sur les données d'origine (figure 12.7.B.) semble être en retard par rapport aux données expérimentales (environ 3 s). Si on avance le moment de la déglutition de 3 secondes (figure 12.7.A.), on observe que la montée de la concentration autour de 90 s est plus en adéquation avec les résultats expérimentaux, mais cette montée est arrêtée par l'effet de la respiration : il y a une expiration entre 92 et 93 s (signal de l'acétone). Ainsi, le décalage du modèle aux données expérimentales pourrait être expliqué par une indication erronée du moment de la déglutition. Avec un retard de 3 s sur le moment de la déglutition (figure 12.7.C.), la courbe simulée s'éloigne complètement du signal expérimental.

Le moment de la déglutition est un paramètre critique à identifier car il imprime un décalage du signal simulé dans le temps. Toutefois, une connaissance de ce paramètre avec une précision de l'ordre de la seconde s'avère suffisante en rapport avec la précision globale des autres paramètres du modèle.

12.4.2.4. Coefficients de transfert de matière dans le produit et dans le gaz

La simulation de plusieurs essais a montré que la modification du coefficient de transfert de matière dans le produit (k_p) avait un effet marqué sur la cinétique de libération des composés

d'arôme. L'effet de la variation du coefficient de transfert de matière dans le produit est masqué par la normalisation. Ainsi, afin d'étudier cet effet, les simulations représentées dans la figure 12.8. sont rapportées à la norme de l'essai où $k_p=10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; **les cinétiques sont donc comparées entre elles de manière absolue.**

Nous avons vu dans la partie bibliographique (§ 1.2.2.) que le coefficient de transfert de matière global (k_0) pouvait s'exprimer en fonction des coefficients de transfert de matière locaux (k_g et k_p) et du coefficient de partage (K_{gp}), selon la relation éq. 12.20., par analogie avec une résistance en série (Marin *et al.*, 1999) :

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_g} + \frac{K_{gp}}{k_p} \quad \text{Eq. 12.20}$$

Pour l'hexanoate d'éthyle, le coefficient de partage gaz/produit K_{gp} est fixé à $8\cdot 10^{-4}$. Ainsi, avec $k_g=3\cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $k_p=10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, les rapports $1/k_g$ et K_{gp}/k_p sont comparables. Dans ce cas précis, la résistance au transfert est limitée à la fois par le coefficient de transfert côté gaz et celui côté produit. Comme l'illustre la figure 12.8.A, une diminution de k_p à $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ entraîne une diminution de la concentration en hexanoate d'éthyle. En effet, $1/k_g$ est négligeable devant le rapport K_{gp}/k_p . Le coefficient de transfert global au passage de l'interface est donc limité par le transfert côté produit. Inversement, lorsque k_p est de l'ordre de $10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, le terme K_{gp}/k_p devient négligeable devant $1/k_g$. Le coefficient de transfert global est limité par k_g .

Réciproquement, pour k_p fixé à $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, une variation d'un facteur 2 sur k_g a un impact sur le coefficient de transfert global k_0 , aussi bien lorsque k_p augmente que lorsqu'il diminue. La concentration en hexanoate d'éthyle varie dans le même sens que k_0 comme l'illustre la figure 12.8.B. Sur la plage de variation limitée de k_g , les 2 rapports $1/k_g$ et K_{gp}/k_p sont du même ordre de grandeur, et k_0 est dépendant des variations de k_g et k_p , sans toutefois être limité par l'un des deux coefficients, comme c'était le cas pour les variations de k_p .

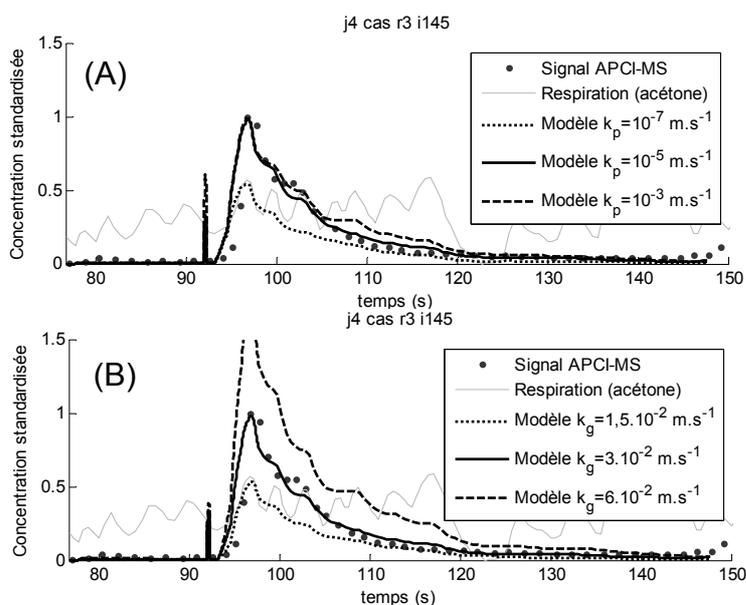


Figure 12.8. Effet du changement du coefficient de transfert de matière (A) : dans le produit et (B) : dans le gaz sur la concentration en composé d'arôme dans la cavité nasale. Exemple du signal de l'hexanoate d'éthyle suivi au cours de l'essai par le juge 4 consommant le yaourt « cas- », troisième répétition.

Par la suite, le k_p est fixé à $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et le k_g à $3\cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Une solution possible pour discuter des valeurs de manière absolue serait d'étalonner les cinétiques de libération afin de travailler sur des concentrations en composés d'arôme à la place de surfaces de pic de chromatogrammes.

12.4.2.5. Coefficients de partage

Le coefficient de partage gaz/matrice intervient dans l'expression du coefficient de transfert de matière global (k_0) au passage de l'interface gaz/produit (§ 12.4.2.4.). Ainsi, le coefficient de partage agit sur k_0 dans le sens de k_g et dans le sens inverse de k_p dans l'équation 12.20, suivant les valeurs respectives de k_g et k_p . Les simulations du modèle confirment que l'augmentation de K_{gp} entraîne donc une augmentation de la concentration en composés d'arôme dans la cavité nasale.

12.4.2.6. Dimensions des compartiments

Le **volume de produit en bouche**, ainsi que les volumes des compartiments gazeux de **la cavité orale**, **du pharynx** et de **la cavité nasale** ont été modifiés afin de déterminer quelle était leur influence sur la cinétique de libération des composés d'arôme en bouche. Afin de comparer les effets des modifications des volumes des différents compartiments, la simulation a été basée sur un essai commun (figure 12.9.).

Afin de comparer de manière absolue l'influence du volume des différents compartiments, les simulations sont rapportées en gardant la même norme, constante, celle de l'essai intermédiaire. En effet, si les cinétiques simulées sont normées par rapport à leur maximum, les différences relatives entre les simulations sont minimisées.

Une variation du volume initial de produit en bouche entre 2 et 8 mL ne modifie pas la cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle au niveau de la cavité nasale. En effet, après l'étape de conservation du produit en bouche, le modèle suppose que le produit est presque entièrement dégluti vers l'œsophage. Seule une petite quantité demeure dans la cavité orale (fixée à 1/100ème du volume initial) et dans le pharynx après la déglutition. Le volume de produit restant dans le pharynx est égal au volume restant en bouche. Seule la concentration dans la cavité buccale pendant la conservation en bouche du produit peut être légèrement modifiée. Les composés d'arôme présents dans un volume de produit compris entre 2 et 8 mL ne s'épuisent pas, ainsi, les concentrations en composés d'arôme dans le gaz de la cavité orale et dans la cavité nasale restent les mêmes. Après déglutition, le volume de produit résiduel est identique, et donc la concentration en composés d'arôme dans la cavité nasale ne change pas (figure 12.9.A.). **La connaissance exacte du volume de produit n'est pas un paramètre critique du modèle.**

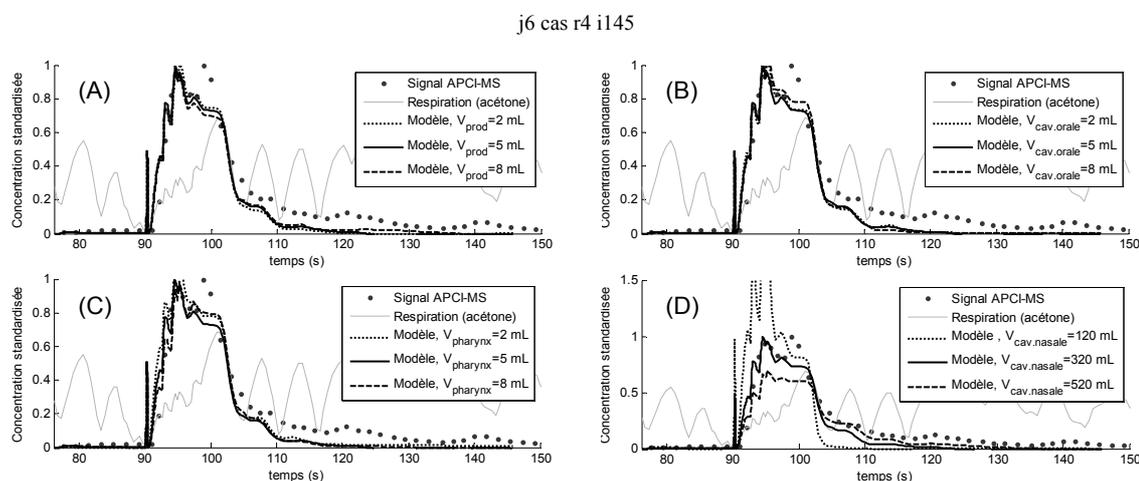


Figure 12.9. Effet du changement du volume des compartiments sur la cinétique de libération de l'hexanoate d'éthyle. (A) : volume de produit en bouche de 2, 5 ou 8 mL ; (B) : volume de gaz dans la cavité orale de 2, 5 ou 8 mL ; (C) : volume de gaz dans le pharynx de 20, 50 ou 80 mL ; (D) : volume de la cavité nasale de 120, 320 ou 520 mL. Les figures illustrent l'essai du juge 6 consommant le yaourt CAS-, lors de la 4ème répétition.

Une variation de volume de la cavité orale entre 2, 5 ou 8 mL (figure 12.9.B.) ou du volume du pharynx entre 20, 50 ou 80 mL (figure 12.9.C.) n'entraîne pas de différences notables dans

la cinétique de libération simulée. Toutefois, les surfaces d'échange étaient constantes entre les différentes simulations et seuls les volumes des compartiments considérés étaient modifiés. Nous avons vu que la respiration était le facteur majeur qui définissait l'allure de la cinétique de libération. En effet, **les débits d'air pris en compte ($0 < Q_r < 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sont tels que les temps de séjour rapportés aux volumes des compartiments traversés demeurent faibles.**

Au niveau de la cavité nasale, la modification du volume agit comme un facteur d'échelle sur la cinétique de libération des composés d'arôme (figure 12.9.D.). Lorsque la cavité nasale est de petit volume, la quantité de composé entrant dans le compartiment reste la même, ce qui a pour effet d'augmenter la concentration (la constante de temps caractéristique, 0,8 s en prenant un débit moyen de $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, est petite et diminue avec un volume de la cavité nasale simulé plus petit). Inversement, pour un grand volume de cavité nasale, la concentration en composés d'arôme est plus faible car la constante de temps caractéristique est plus grande (1,3 s) et n'est pas atteinte. L'effet du volume de la cavité nasale sur la cinétique de libération des composés d'arôme est absolu. Si la normalisation est effectuée pour chaque essai, alors l'effet de ce volume est masqué.

Ainsi, la gamme de volume des compartiments considérée couvre une très grande variété de sujets, et on peut affirmer que la cinétique de libération des composés d'arôme n'est pas affectée de manière qualitative : les différences entre les cinétiques simulées sont absolues, et sont masquées lorsque l'on normalise les différentes simulations. Cette normalisation est effectuée car le signal des composés d'arôme n'est pas étalonné : on ne connaît donc pas le facteur d'étalonnage permettant de remonter à une cinétique de libération en unité de concentration dans la cavité nasale.

12.5. Conclusion

Le modèle élaboré pour représenter la libération des composés d'arôme lors de l'ingestion de produits gélifiés semi liquides **permet de simuler des cinétiques de libération** de composés d'arôme **comparables aux signaux mesurés dans la cavité nasale** en condition *in vivo*. Ce modèle a été validé pour plusieurs composés d'arôme, à savoir l'acétate d'éthyle, le butanoate d'éthyle et l'hexanoate d'éthyle. Le modèle de transport des composés d'arôme **prend en compte la respiration, la salive, le produit, et les volumes des différents compartiments, en plus des paramètres physicochimiques propres aux molécules.** Il est composé de **plusieurs étapes** qui miment le déroulement de la déglutition. Seuls quelques étapes servent à

donner les bonnes conditions initiales de la libération lors de la phase rétronasale et permettent de simuler correctement le signal expérimental. La modélisation a porté sur les transferts des composés d'arôme au cours des étapes de la déglutition ; une amélioration possible du modèle pourrait être de le simplifier en unissant différentes étapes de la déglutition qui sont de courte durée ($<0,2$ s).

Le modèle réalisé permet de prédire des concentrations absolues, même si pour le moment, nous ne l'avons **validé que sur des concentrations relatives**. Nous avons vu que la forme de la cinétique simulée était proche des données expérimentales, ce qui tend à confirmer que les mécanismes pris en compte permettent de bien représenter la libération des composés d'arôme pendant la consommation.

Par le biais de l'étude de l'effet des différents paramètres, nous avons vu quels étaient **les facteurs limitants du transfert** et comment ces derniers modifient les cinétiques de libération. En particulier, nous avons souligné **l'importance des données de la respiration et de l'instant où s'opère la déglutition**. Le débit respiratoire est calculé à partir du signal de la respiration. Les données expérimentales sont très bruitées, la vitesse d'acquisition est d'environ 3 points par seconde. Ainsi, le débit respiratoire, donné par la dérivée du signal de la respiration, peut être faussé. C'est notamment le cas juste après la déglutition, où on retrouve une courbe en dents de scie.

Plusieurs perspectives d'amélioration du modèle sont envisageables :

- Afin de simuler une quantité de composés d'arôme non nulle 1 à 2 minutes après la déglutition, le modèle devrait prendre en compte **un réservoir d'arôme supplémentaire**, par exemple la muqueuse tapissant le pharynx et la bouche (§ 1.3.2.).
- Si le signal de la respiration ne peut pas être acquis autrement que par APCI-MS, il faudrait **appliquer un filtre avancé** afin de retrouver le signal exact de la respiration du sujet. Toutefois, il serait judicieux de traiter de la même manière les données expérimentales des composés d'arôme, car tous deux sont issus de la même acquisition.
- Le modèle pourrait prendre en compte **les déglutitions successives**. Dans ce travail, il était jusqu'alors inutile de simuler plusieurs déglutitions car le signal mesuré était très faible au moment de la seconde déglutition.

- Enfin, une autre perspective serait de modéliser la déglutition des sujets qui ne sont **pas « avaleurs parfaits »**. Une étude en cours à l'unité FLAVIC de Dijon sur un nombre plus important de sujets vise à discriminer les différents types de consommateurs. A l'heure actuelle, on dénombrerait 3 types de consommateurs : les avaleurs parfaits, et deux types non parfaits. Le modèle devrait alors être modifié pour prendre en compte une **ouverture/fermeture de la cloison entre le pharynx et la cavité buccale** au cours du temps (repérée de manière expérimentale) pour permettre aux composés d'arôme d'atteindre la cavité nasale **avant la déglutition du produit**.

Partie 5 - Conclusion générale

L'objectif majeur de la thèse était de mettre au point des modèles de représentation des mécanismes physiques qui gouvernent la mobilité des composés d'arôme dans les aliments lors du stockage et de l'ingestion. L'enjeu est de délivrer des outils d'aide à l'élaboration de produits alimentaires dont la qualité répond à l'attente des consommateurs. Un tel modèle peut servir de base à un outil de simulation prédictif du comportement des composés d'arômes entre les matrices alimentaires et l'air, vecteur de la perception aromatique. Afin de répondre à cet objectif, la démarche adoptée a été **d'étudier successivement les propriétés présidant à la dynamique des composés d'arôme entre les matrices alimentaires et l'environnement gazeux**, à l'aide successivement de différents systèmes expérimentaux *in vitro*, puis dans un système *in vivo*, la bouche.

L'analyse bibliographique a porté sur les mécanismes et les méthodes d'étude (*in vitro*, *in vivo* et *in silico*) de la libération des composés d'arôme dans les aliments. Cette analyse a permis de faire une présentation synthétique des différents mécanismes de transfert des composés d'arôme et leur mode de représentation : la diffusion dans les matrices non agitées, et la convection dans les milieux agités et les phases gazeuses. Une analyse a été conduite sur les techniques expérimentales mises en oeuvre pour quantifier les transferts des composés d'arôme. Cette synthèse a permis de souligner l'importance des coefficients de partage, de diffusion et de transfert de matière dans la libération des arômes.

En terme de résultats, ont été analysées, **en premier lieu, les méthodes pour estimer les propriétés des composés d'arôme à l'interface gaz/matrice**. Ainsi, **les propriétés à l'équilibre** à température fixée ont été étudiées. Une méthode simple et efficace de détermination de l'équilibre, la méthode PRV, a été mise en oeuvre par plusieurs laboratoires partenaires du projet (l'UMR FLAVIC, Dijon ; l'UMR GMPA, Grignon et l'UMR SCALE, Massy). Dans le cadre de notre contribution, cette méthode a fait l'objet d'une étude approfondie des modes d'exploitation des données afin d'utiliser au mieux les degrés de liberté fournis par les mesures expérimentales pour donner des indicateurs de qualité statistiquement robustes. L'accent a porté sur la possibilité d'ajuster simultanément plusieurs paramètres spécifiques de la méthode PRV : le facteur d'étalonnage propre à chaque répétition des séries expérimentales d'une part et le coefficient de partage fonction du composé d'arôme dans une matrice donnée d'autre part. Les résultats obtenus sur une dizaine

de molécules d'arômes couvrant une gamme de coefficients de partage air/eau compris entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-2}$ tendent à montrer que le mode d'exploitation proposé le plus pertinent est la méthode de régression non linéaire.

La méthode PRV associée à ce mode d'exploitation (régression non linéaire) est applicable à un grand nombre de matrices complexes, et de permet de déterminer avec une bonne précision les coefficients de partage lorsque plusieurs composés d'arôme (12 dans notre étude) sont en mélange, à état dilué dans la matrice.

Une autre propriété a été étudiée : **le coefficient de diffusion** qui gouverne la mobilité des composés d'arômes **dans les matrices alimentaires** solides ou semi solides (de type gel). Ce coefficient est indépendant des conditions expérimentales, mais il est propre aux molécules et à la matrice. L'étude bibliographique a souligné que la détermination d'un coefficient de diffusion de composés d'arôme dans une matrice donnée nécessitait un dispositif expérimental adapté au produit. S'intéressant aux gels laitiers, **une cellule dédiée à la mesure des coefficients de diffusion de composés d'arômes a été dimensionnée à l'aide d'un outil de simulation basé sur la représentation des transferts de ces composés** (travaux réalisés à l'UMR GMPA, Grignon). Une fois la cellule mise en place, des mesures expérimentales ont été conduites et **le modèle mécanistique élaboré pour le dimensionnement a été de nouveau utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion** par ajustement aux données expérimentales. Les premières valeurs obtenues sur des gels laitiers de différentes compositions (matière grasse, teneur et nature des protéines) sont en accord avec les principaux résultats de la littérature disponibles à ce jour. Ils permettent notamment de quantifier l'influence de la présence de la matière grasse dans les produits laitiers sur la mobilité d'une molécule hydrophobe comme l'hexanoate d'éthyle.

Le travail a ensuite porté sur l'analyse des résultats d'un système expérimental dont les cinétiques de libération des composés d'arôme permettaient de déterminer simultanément le coefficient de diffusion et le coefficient de partage des composés d'arôme (travaux expérimentaux réalisés à l'UMR FLAVIC, Dijon). Les cinétiques de libération des composés d'arôme étaient suivies dans une cellule expérimentale dédiée permettant de suivre la libération des composés d'arômes à partir d'une matrice de type gel. **A l'aide d'un modèle de représentation approprié des mécanismes (diffusion et convection), nous avons montré dans ce travail que la détermination simultanée de plusieurs propriétés était possible mais sous réserve de certaines précautions expérimentales.** Ainsi, la connaissance précise

des différentes étapes du déroulement expérimental ainsi que le contrôle des paramètres opératoires sont d'une importance primordiale sur la précision de l'ajustement des paramètres recherchés. Les résultats ont été exploités pour une molécule d'arôme, l'hexanoate d'éthyle.

En second lieu, s'appuyant sur **des mesures *in vivo* de libération des composés d'arômes** dans la cavité nasale, effectuées par la méthode APCI-MS sur un panel de sujets (collaboration UMR FLAVIC, Dijon et UMR GMPA, Grignon), un modèle de représentation des mécanismes de libération lors de la consommation a été élaboré.

A partir des observations expérimentales, ont été mis en évidence plusieurs types de sujets quant aux différences de signaux au niveau de la cavité nasale lors de la dégustation. Durant l'étape de conservation du produit en bouche, certains sujets isolent complètement la cavité orale en joignant le fond de la langue et le palais mou. Ainsi, les composés d'arôme libérés du produit vers le gaz environnant sont retenus dans la cavité orale. Il en résulte un signal nul mesuré dans la cavité nasale tant que la déglutition ne s'est pas produite. Les sujets répondant à ce schéma sont désignés par le terme « avaleurs parfaits ».

Un modèle mécanistique des transferts des composés d'arôme depuis le produit vers la cavité nasale des sujets a été développé en accord avec le schéma de déglutition des sujets dits « avaleurs parfaits ». Par analogie avec les modèles élaborés pour les mesures de propriétés *in vitro*, le système « bouche » a été divisée en plusieurs compartiments dans lesquels une interface spécifique de transfert des composés d'arôme est isolée (cavité buccale, cavité orale, pharynx, œsophage). Les transports sont principalement de type convectif aussi bien au sein du produit dans la bouche (mouvements de langue, mastication) que dans l'air environnant.

Le modèle proposé simule la libération des composés d'arôme à partir d'une matrice mise en bouche lors de l'ingestion et il délivre notamment la concentration en composés d'arômes dans la phase gazeuse au niveau de la cavité nasale des sujets au cours du temps. Les performances du modèle ont été discutées pour le cas de la libération de l'hexanoate d'éthyle. Les signaux simulés sur plusieurs molécules d'arômes (l'acétate d'éthyle et le butanoate d'éthyle) apparaissent proches des données expérimentales issue des mesures *in vivo*, ce qui tend à conforter la qualité du modèle établi. Le modèle prend en compte des paramètres propres au sujet et à la matrice. Il a été montré que **parmi les principales variables responsables de la cinétique de libération des composés d'arôme, la respiration et la connaissance précise des instants de la déglutition jouent un rôle essentiel.**

Les travaux conduits au cours de cette thèse ont permis de développer des modèles mécanistiques portant sur la libération des composés d'arôme au sein de matrices alimentaires, à l'aide de différents systèmes expérimentaux.

En terme de perspectives, à court terme, il semble essentiel d'étendre la validation des modèles décrivant les processus dynamiques (détermination du coefficient de diffusion, libération *in vitro* et *in vivo*) à un **plus grand nombre de composés d'arômes**. Au-delà, l'exploitation des propriétés des composés d'arômes sur d'autres matrices alimentaires mais voisines de celles étudiées (principalement des gels visqueux et des émulsions) semble possible à l'aide des outils développés dans ce travail (modèles et cellules expérimentales), ce qui permettrait d'alimenter les bases de données de propriétés des aliments. Toutefois, l'extension à des matrices solides nécessiterait des développements spécifiques tant au plan expérimental qu'à celui de la modélisation.

A plus long terme, une connaissance plus précise des paramètres propres aux sujets devrait permettre de modifier le modèle actuel afin d'expliquer la libération des composés d'arôme en bouche pour des sujets qui ne sont pas « avaleurs parfaits ».

Références

A

- Alessi, P., M. Fermeglia and I. Kikic (1991). "Significance of Dilute Regions." Fluid Phase Equilibria **70**(2-3): 239-250.
- Alizadeh, A., C. A. Nieto de Castro and W. A. Wakeham (1980). "The theory of the Taylor dispersion technique for liquid diffusivity measurements." International Journal of Thermophysics **1**(3): 243-284.
- Andriot, I., M. Harrison, N. Fournier and E. Guichard (2000). "Interactions between methyl ketones and beta-lactoglobulin: Sensory analysis, headspace analysis, and mathematical modeling." Journal of Agricultural and Food Chemistry **48**(9): 4246-4251.
- Athes, V., M. P. Y. Lillo, C. Bernard, R. Perez-Correa and I. Souchon (2004). "Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures." Journal of Agricultural and Food Chemistry **52**(7): 2021-2027.

B

- Bakker, J., N. Boudaud and M. Harrison (1998). "Dynamic release of diacetyl from liquid gelatin in the headspace." Journal of Agricultural and Food Chemistry **46**(7): 2714-2720.
- Boland, A. B., C. M. Delahunty and S. M. van Ruth (2006). "Influence of the texture of gelatin gels and pectin gels on strawberry flavour release and perception." Food Chemistry **96**(3): 452-460.
- Brooks, L. J. and K. P. Strohl (1992). "Size and Mechanical-Properties of the Pharynx in Healthy-Men and Women." American Review of Respiratory Disease **146**(6): 1394-1397.
- Buck, K. K. S., N. I. Gerhardt, S. R. Dungan and R. J. Phillips (2001). "The effect of solute concentration on equilibrium partitioning in polymeric gels." Journal of Colloid and Interface Science **234**(2): 400-409.
- Buettner, A., A. Beer, C. Hannig and M. Settles (2001). "Observation of the swallowing process by application of videofluoroscopy and real-time magnetic resonance imaging-consequences for retronasal aroma stimulation." Chemical Senses **26**(9): 1211-1219.

- Buettner, A. and P. Schieberle (2000). "Influence of mastication on the concentrations of aroma volatiles - some aspects of flavour release and flavour perception." Food Chemistry **71**(3): 347-354.
- Bury, K. V. (1999). Statistical Distributions in Engineering. New York, Cambridge University Press.
- Buttery, R. G., D. G. Guadagni and L. C. Ling (1973). "Flavour compounds: Volatility in Vegetable Oil and Oil-Water Mixtures. Estimation of Odor Thresholds." Journal of Agricultural and Food Chemistry **21**(2): 198-201.
- Buttery, R. G., L. C. Ling and D. G. Guadagni (1969). "Volatilities of aldehydes, ketones, and esters in dilute water solution." Journal of Agricultural and Food Chemistry **17**: 385-389.

C

- Carrero, G., D. McDonald, E. Crawford, G. de Vries and M. J. Hendzel (2003). "Using FRAP and mathematical modeling to determine the in vivo kinetics of nuclear proteins." Methods **29**(1): 14-28.
- Chai, X. S. and J. Y. Zhu (1998). "Indirect headspace gas chromatographic method for vapor-liquid phase equilibrium study." Journal of Chromatography A **799**(1-2): 207-214.
- Chaintreau, A., A. Grade and R. Munozbox (1995). "Determination of Partition-Coefficients and Quantitation of Headspace Volatile Compounds." Analytical Chemistry **67**(18): 3300-3304.
- Chana, A., A. Tromelin, I. Andriot and E. Guichard (2006). "Flavor release from iota-carrageenan matrix: A quantitative structure-property relationships approach." Journal of Agricultural and Food Chemistry **54**(10): 3679-3685.
- Choy, E. M., F. E. D. and E. L. Cussler (1974). "A Selective Membrane for Transporting Sodium Ion against Its Concentration Gradient." Journal of the American Chemical Society **96**: 7085-7090.
- Collins, L. M. C. and C. Dawes (1987). "The Surface Area of the Adult Human Mouth and Thickness of the Salivary Film Covering the Teeth and Oral Mucosa." Journal of Dental Research **66**(8): 1300-1302.
- Coté, P. and C. Lipski (1988). Mass transfert limitations in pervaporation for water and wastewater treatment. Proc. 3rd Int. Conf. Pervaporation, Englewood, USA.
- Cussler, E. L. (1997). Diffusion, Mass Transfer In Fluid Systems. New York, Cambridge University Press.

D

- Damm, M., J. Vent, M. Schmidt, P. Theissen, H. E. Eckel, J. Lotsch and T. Hummel (2002). "Intranasal volume and olfactory function." Chemical Senses **27**(9): 831-839.
- de Roos, K. B. (1997). "How lipids influence food flavor." Food Technology **51**(1): 60-62.
- Dean, J. A. (1999). Lange's Handbook of Chemistry. New York, McGraw-Hill Handbooks.
- Decourcelle, N., P. Rondeau and S. Luebbers (soumis). "Development and application of a "human mouth simulator" for liquid and semi-liquid foodstuffs." Journal Of Texture Studies.
- Duhem, P. and J. Vidal (1978). "Extension of the dilution method to measurements of high activity coefficients at infinite dilution." Fluid Phase Equilibria **2**: 231-235.

E

- Eckert, C. A. and S. R. Sherman (1996). "Measurement and prediction of limiting activity coefficients." Fluid Phase Equilibria **116**(1-2): 333-342.
- Ettre, L. S., C. Welter and B. Kolb (1993). "Determination of Gas-Liquid Partition-Coefficients by Automatic Equilibrium Headspace - Gas-Chromatography Utilizing the Phase Ratio Variation Method." Chromatographia **35**(1-2): 73-84.

F

- Fabre, M., V. Aubry, A. Hugi and E. Guichard (2002). "Correlation between sensory time-intensity and SPME analysis of fruity flavor in model food emulsions." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **224**: U65-U65.
- Fan, Y., R. Qian, M. Shi and J. Shi (1995). "Infinite dilution coefficients of several aromatic hydrocarbons in Octane and 2,2,4-trimethylpentane." Journal of Chemical & Engineering Data **40**: 1053-1055.
- Fick, A. (1855). "Über diffusion." Annalen der Physik und Chemie **94**: 59-86.
- Frey, D. D. and C. J. King (1982). "Diffusion coefficients of acetates in aqueous sucrose solutions." Journal of Chemical & Engineering Data **27**(4): 419-423.

G

- Gosch, M. and R. Rigler (2005). "Fluorescence correlation spectroscopy of molecular motions and kinetics." Advanced Drug Delivery Reviews **57**(1): 169-190.
- Gossett, J. M. (1987). "Measurement Of Henrys Law Constants For C1 And C2 Chlorinated Hydrocarbons." Environmental Science & Technology **21**: 202-208.

- Gostan, T., C. Moreau, A. Juteau, E. Guichard and M. A. Delsuc (2004). "Measurement of aroma compound self-diffusion in food models by DOSY." Magnetic Resonance in Chemistry **42**(6): 496-499.
- Grosch, W. (1998). "Flavour of coffee. A review." Nahrung-Food **42**(6): 344-350.
- Guichard, E. (2002). "Interactions between flavor compounds and food ingredients and their influence on flavor perception." Food Reviews International **18**(1): 49-70.

H

- Hannig, C. (1995). Radiologische Funktionsdiagnostik des Pharynx und des Ösophagus. Berlin, Springer.
- Hansen, A. P. and D. C. Booker (1996). Flavor interaction with casein and whey protein. F.-F.I.A.S.S. 633, AMER CHEMICAL SOC, 1155 SIXTEENTH ST NW, WASHINGTON, DC 20036: 75-89.
- Hansson, A., J. Andersson and A. Leufven (2001). "The effect of sugars and pectin on flavour release from a soft drink-related model system." Food Chemistry **72**(3): 363-368.
- Harrison, M. (1998). "Effect of breathing and saliva flow on flavor release from liquid foods." Journal of Agricultural and Food Chemistry **46**(7): 2727-2735.
- Harrison, M. and B. P. Hills (1996). "A mathematical model to describe flavour release from gelatine gels." International Journal of Food Science and Technology **31**(2): 167-176.
- Harrison, M. and B. P. Hills (1997a). "Effects of air flow-rate on flavour release from liquid emulsions in the mouth." International Journal of Food Science and Technology **32**(1): 1-9.
- Harrison, M. and B. P. Hills (1997b). "Mathematical model of flavor release from liquids containing aroma-binding macromolecules." Journal of Agricultural and Food Chemistry **45**(5): 1883-1890.
- Harrison, M., B. P. Hills, J. Bakker and T. Clothier (1997). "Mathematical models of flavor release from liquid emulsions." Journal of Food Science **62**(4): 653-&.
- Hartman, P. (2002). Ordinary Differential Equations. Philadelphia, PA, USA, Society for Industrial and Applied Mathematics.
- Harvey, B. A. and J. Barra (2003). "Real time breath and headspace analysis of flavour volatiles." European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics **55**(3): 261-269.
- Higbie, R. (1935). "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure." Transactions Of The American Institute Of Chemical Engineers **31**: 365-389.

- Hills, B. P. and M. Harrison (1995). "Two-film theory of flavour release from solids." International Journal of Food Science and Technology **30**(4): 425-436.
- Hiss, S. G., K. Treole and A. Stuart (2001). "Effects of Age, Gender, Bolus Volume, and Trial on Swallowing Apnea Duration and Swallow/Respiratory Phase Relationships of Normal Adults." Dysphagia **16**(2): 128-135.
- Hodgson, M., R. S. T. Linforth and A. J. Taylor (2003). "Simultaneous real-time measurements of mastication, swallowing, nasal airflow, and aroma release." Journal of Agricultural and Food Chemistry **51**(17): 5052-5057.

J

- Jouenne, E. and J. Crouzet (2000). "Effect of pH on retention of aroma compounds by beta-lactoglobulin." Journal of Agricultural and Food Chemistry **48**(4): 1273-1277.
- Jouquand, C., V. Ducruet and P. Giampaoli (2004). "Partition coefficients of aroma compounds in polysaccharide solutions by the phase ratio variation method." Food Chemistry **85**(3): 467-474.
- Juteau, A. (2003). Effets de la composition et de la structure de matrices polyolosidiques sur la libération des arômes. ENSBANA. Dijon.
- Juteau, A., N. Cayot, C. Chabanet, J. L. Doublier and E. Guichard (2004). "Flavour release from polysaccharide gels: different approaches for the determination of kinetic parameters." Trends in Food Science & Technology **15**(7-8): 394-402.

K

- Keyhani, K., P. W. Scherer and M. M. Mozell (1997). "A numerical model of nasal odorant transport for the analysis of human olfaction." Journal of Theoretical Biology **186**(3): 279-301.
- Klahn, M. S. and A. L. Perlman (1999). "Temporal Duration Patterns Associating Respiration And Swallowing." Dysphagia **14**: 131-138.

L

- Lagerlöf, F. and C. Dawes (1984). "The Volume of Saliva in the Mouth Before and After Swallowing." Journal of Dental Research **63**(5): 618-621.
- Lazzara, M. J. and W. M. Deen (2004). "Effects of concentration on the partitioning of macromolecule mixtures in agarose gels." Journal of Colloid and Interface Science **272**(2): 288-297.

- Leroi, J. C. (1977). "Accurate Measurement Of Activity-Coefficients At Infinite Dilution By Inert-Gas Stripping And Gas-Chromatography." Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development **16**: 139-144.
- Lethanh, M., T. Lamer, A. Voilley and J. Jose (1993). "Determination of Vapor-Liquid Partition and Activity-Coefficients of Aroma Compounds from Their Physicochemical Characteristics." Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique **90**(3): 545-560.
- Levenberg, K. (1944). "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares." Quarterly of Applied Mathematics **2**: 164-168.
- Lévêque, M. A. (1928). "Les lois de la transmission de la chaleur par convection." Annales des mines **13**(douzième série).
- Lincoff, A. H. and J. M. Gossett (1984). "The determination of Henry's constant for volatile organics by equilibrium partitioning in close systems." Gas transfert at water surfaces: 17-25.
- Linforth, R. S. T. and A. I. Taylor (2006). Release of flavor from emulsions under dynamic sampling conditions. Food Lipids: Chemistry, Flavor, and Texture. **920**: 159-169.

M

- Mahmud, H., A. Kumar, R. M. Narbaitz and T. Matsuura (2000). "A study of mass transfer in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers." Journal of Membrane Science **179**(1-2): 29-41.
- Marin, M., I. Baek and A. J. Taylor (1999). "Volatile release from aqueous solutions under dynamic headspace dilution conditions." Journal of Agricultural and Food Chemistry **47**(11): 4750-4755.
- Marquardt, D. W. (1963). "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters." Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics **11**(2): 431-441.
- Martin, B. J. W., J. A. Logemann, R. Shaker and W. J. Dodds (1994). "Coordination between Respiration and Swallowing - Respiratory Phase-Relationships and Temporal Integration." Journal of Applied Physiology **76**(2): 714-723.
- McNulty, P. B. and M. Karel (1973). "Factors affecting flavor release and uptake in O/W emulsions. I. Release and uptake models." Journal of Food Technology **8**: 309-318.
- Meng, Y., M. A. Rao and A. K. Datta (2005). "Computer simulation of the pharyngeal bolus transport of Newtonian and non-Newtonian fluids." Food and Bioproducts Processing **83**(C4): 297-305.

- Menting, L. C., B. Hoogstad and H. A. G. Thilssen (1970). "Diffusion coefficients of water and organic volatiles in carbohydrate-water systems." Journal of Food Technology **5**: 111-126.
- Mishellany, A., A. Woda, R. Labas and M. A. Peyron (2006). "The challenge of mastication: Preparing a bolus suitable for deglutition." Dysphagia **21**(2): 87-94.
- Morris, K. F., C. S. Johnson and T. C. Wong (1993). "Diffusion Study of the Polymer-Induced Newtonian to Non-Newtonian Transition in the Viscoelastic Ctab Sodium-Salicylate Water-System by Diffusion-Ordered Spectroscopy (Dosy)." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **206**: 26-COLL.

N

- Nahon, D. F., M. Harrison and J. P. Roozen (2000). "Modeling flavor release from aqueous sucrose solutions, using mass transfer and partition coefficients." Journal of Agricultural and Food Chemistry **48**(4): 1278-1284.
- Nassl, K., F. Kropf and H. Klostermeyer (1995). "A Method to Mimic and to Study the Release of Flavor Compounds from Chewed Food." Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung **201**(1): 62-68.
- Netter, F. (2004). Atlas d'anatomie humaine, Masson.
- Nicosia, M. A. and J. Robbins (2001). "The fluid mechanics of bolus ejection from the oral cavity." Journal of Biomechanics **34**(12): 1537-1544.
- Nongonierma, A. B., M. Springett, J.-L. Le Quere, P. Cayot and A. Voilley (2006). "Flavour release at gas/matrix interfaces of stirred yoghurt models." International Dairy Journal **16**(2): 102-110.
- Normand, V., S. Avison and A. Parker (2004). "Modeling the kinetics of flavour release during drinking." Chemical Senses **29**(3): 235-245.

O

- Odake, S., J. P. Roozen and J. J. Burger (1998). "Effect of saliva dilution on the release of diacetyl and 2-heptanone from cream style dressings." Nahrung-Food **42**(6): 385-391.
- Ouano, A. C. (1972). "Diffusion in Liquid Systems. I. A Simple and Fast Method of Measuring Diffusion Constants." Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals **11**(2): 268-271.

P

- Paci Kora, E. (2004). Interactions physicochimiques et sensorielles dans le yaourt brassé aromatisé : quels incepts respectifs sur la perception de la texture et de la flaveur ? Paris, INA P-G.
- Pierre, F. X., I. Souchon, V. Athes-Dutour and M. Marin (2002). "Membrane-based solvent extraction of sulfur aroma compounds: influence of operating conditions on mass transfer coefficients in a hollow fiber contactor." Desalination **148**(1-3): 199-204.
- Piggott, J. R. and C. J. Schaschke (2001). "Release cells, breath analysis and in-mouth analysis in flavour research." Biomolecular Engineering **17**(4-5): 129-136.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell. (2000). The properties of gases and liquids, Mcgraw-Hill.
- Porter, M. J., I. Williamson, D. Kerridge and R. Maw (1995). "Manometric Rhinometry." Clinical Otolaryngology **20**(4): 303-304.

Q

- Queyrel, A. (2006). Bouche et intelligence artificielles : les arômes à la sauce techno. Process. **1230**: 38-39.

R

- Raal, J. D. (2000). "Characterization of differential ebulliometers for measuring activity coefficients." Aiche Journal **46**(1): 210-220.
- Rabe, S., U. Krings and R. G. Berger (2004). "In vitro study of the influence of physiological parameters on dynamic in-mouth flavour release from liquids." Chemical Senses **29**(2): 153-162.
- Ramachandran, B. R., J. M. Allen and A. M. Halpern (1996). "The importance of weighted regression analysis in the determination of Henry's law constants by static headspace gas chromatography." Analytical Chemistry **68**(2): 281-286.
- Rega, B., E. Guichard and A. Voilley (2002). "Flavour release from pectin gels: Effects of texture, molecular interactions and aroma compounds diffusion." Sciences Des Aliments **22**(3): 235-248.
- Reiners, J., S. Nicklaus and E. Guichard (2000). "Interactions between beta-lactoglobulin and flavour compounds of different chemical classes. Impact of the protein on the odour perception of vanillin and eugenol." Lait **80**(3): 347-360.
- Richard, H. (1992). Connaissance de la nature des arômes. Les arômes alimentaires. H. Richard and J.L. Multon. Paris, Technique et Documentation, Lavoisier: 134-145.

Roberts, D. D. and T. E. Acree (1995). "Simulation of Retronasal Aroma Using a Modified Headspace Technique - Investigating the Effects of Saliva, Temperature, Shearing, and Oil on Flavor Release." Journal of Agricultural and Food Chemistry **43**(8): 2179-2186.

Rondeau-Mouro, C., A. Zykwinska, S. Durand, J. L. Doublier and A. Buleon (2004). "NMR investigations of the 4-ethyl guaicol self-diffusion in iota (iota)-carrageenan gels." Carbohydrate Polymers **57**(4): 459-468.

S

Saint-Eve, A. (2006). Compréhension de la libération de la perception et de la perception en conditions de dégustation : cas du yaourt brassé aromatisé. Paris, INA P-G. **Thesis**.

Saint-Eve, A., C. Levy, N. Martin and I. Souchon (2006a). "Influence of proteins on the perception of flavored stirred yogurts." Journal of Dairy Science **89**(3): 922-933.

Saint-Eve, A., N. Martin, H. Guillemin, E. Semon, E. Guichard and I. Souchon (2006b). "Flavored yogurt complex viscosity influences real-time aroma release in the mouth and sensory properties." Journal of Agricultural and Food Chemistry **54**(20): 7794-7803.

Savary, G., E. Guichard, J. L. Doublier and N. Cayot (2006a). "Mixture of aroma compounds: Determination of partition coefficients in complex semi-solid matrices." Food Research International **39**(3): 372-379.

Savary, G., E. Guichard, J. L. Doublier, N. Cayot and C. Moreau (2006b). "Influence of ingredients on the self-diffusion of aroma compounds in a model fruit preparation: An nuclear magnetic resonance-diffusion-ordered spectroscopy investigation." Journal of Agricultural and Food Chemistry **54**(3): 665-671.

Schneeberger, R. (1979). Softtransport und Mikroorganismen washtum in Konzentriert Lösungen, University Karlsruhe.

Seiffert, S. and W. Oppermann (2005). "Systematic evaluation of FRAP experiments performed in a confocal laser scanning microscope." Journal of Microscopy-Oxford **220**: 20-30.

Seuvre, A. M., M. A. Espinoza Diaz and A. Voilley (2002). "Transfer aroma compounds through the lipidic-aqueous interface in a complex system." Journal of Agricultural and Food Chemistry **50**: 1106-1110.

Shampine, L. F. and M. W. Reichelt (1997). "The MATLAB ODE Suite." SIAM Journal on Scientific Computing **18**: 1-22.

- Shampine, L. F., M. W. Reichelt and J. A. Kierzenka (1999). "Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink." SIAM Review **41**: 538-552.
- Sostmann, K. and E. Guichard (1998). "Immobilized beta-lactoglobulin on a HPLC-column: a rapid way to determine protein-flavour interactions." Food Chemistry **62**(4): 509-513.
- Sprague, B. L. and J. G. McNally (2005). "FRAP analysis of binding: proper and fitting." Trends in Cell Biology **15**(2): 84-91.
- Stavreva, D. A. and J. G. McNally (2004). Fluorescence recovery after photobleaching (FRAP) methods for visualizing protein dynamics in living mammalian cell nuclei. Chromatin and Chromatin Remodeling Enzymes, Pt A. **375**: 443-455.
- Stokes, R. H. (1950). "An improved diaphragm-cell for diffusion studies, and some tests of the method." Journal of the American Chemical Society **72**: 763-767.

T

- Taylor, A. J. (2002). "Release and Transport of Flavors In Vivo: Physicochemical, Physiological, and Perceptual Considerations." Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety **1**(2): 45-57.
- Tehrany, E. A. and S. Desobry (2004). "Partition coefficients in food/packaging systems: a review." Food Additives and Contaminants **21**(12): 1186-1202.
- Tehrany, E. A., F. Fournier and S. Desobry (2004). "Simple method to calculate octanol-water partition coefficient of organic compounds." Journal of Food Engineering **64**(3): 315-320.
- Terta, M., G. Blekas and A. Paraskevopoulou (2006). "Retention of selected aroma compounds by polysaccharide solutions: A thermodynamic and kinetic approach." Food Hydrocolloids **20**(6): 863-871.
- Treybal, R. E. (1980). Mass-transfert operations.

V

- van Ruth, S. M., G. de Vries, M. Geary and P. Giannouli (2002a). "Influence of composition and structure of oil-in-water emulsions on retention of aroma compounds." Journal of the Science of Food and Agriculture **82**(9): 1028-1035.
- van Ruth, S. M., C. King and P. Giannouli (2002b). "Influence of lipid fraction, emulsifier fraction, and mean particle diameter of oil-in-water emulsions on the release of 20 aroma compounds." Journal of Agricultural and Food Chemistry **50**(8): 2365-2371.
- van Ruth, S. M., J. P. Roozen and J. L. Cozijnsen (1995). "Volatile compounds of rehydrated French beans, bell peppers and leeks. Part 1. Flavour release in the mouth and in three mouth model systems." Food Chemistry **53**(1): 15-22.

- van Willige, R., D. Schoolmeester, D. N. van Ooij, J. P. H. Linssen and A. G. Voragen (2002). "Influence of storage time and temperature on absorption of flavor compounds from solutions by plastic packaging materials." Journal of Food Science **67**(6): 2023-2031.
- Viladomat, F. G., I. Souchon, F. X. Pierre and M. Marin (2006). "Liquid-liquid and liquid-gas extraction of aroma compounds with hollow fibers." Aiche Journal **52**(6): 2079-2088.
- Vitrac, O. and M. Hayert (2006). "Langevin diffusion." Journal.
- Voilley, A. (1975). Contribution à l'étude de la rétention des composés volatils lors de la déshydratation de produits alimentaires. Dijon, ENSBANA. **Thèse de Docteur Ingénieur**.
- Voilley, A. and M. L. Bettenfeld (1985). "Diffusivities of volatiles in concentrated solutions." Journal of Food Engineering **4**: 313-323.
- Voilley, A. and D. Simatos (1980). "Retention of aroma during freeze and air-drying." Food Process Engineering **1**: 371-384.

W

- Watson, R., C. J. Wright, T. McBurney, A. J. Taylor and R. S. T. Linforth (2002). "Influence of harvest date and light integral on the development of strawberry flavour compounds." Journal of Experimental Botany **53**(377): 2121-2129.
- Weel, K. G. C., A. E. M. Boelrijk, J. J. Burger, M. Verschuere, H. Gruppen, A. G. J. Voragen and G. Smit (2004). "New device to simulate swallowing and in vivo aroma release in the throat from liquid and semiliquid food systems." Journal of Agricultural and Food Chemistry **52**(21): 6564-6571.
- Whitehead, P. G. and S. I. Sandler (1999). "Headspace gas chromatography for measurement of infinite dilution activity coefficients of C-4 alcohols in water." Fluid Phase Equilibria **157**(1): 111-120.
- Wilke, C. R. and P. Chang (1955). "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions." AICHE J. **1**: 264-270.
- Wright, K. M., B. P. Hills, T. A. Hollowood, R. S. T. Linforth and A. J. Taylor (2003). "Persistence effects in flavour release from liquids in the mouth." International Journal of Food Science and Technology **38**(3): 343-350.

Z

- Zhao, K., P. Dalton, G. C. Yang and P. W. Scherer (2006). "Numerical modeling of turbulent and laminar airflow and odorant transport during sniffing in the human and rat nose." Chemical Senses **31**(2): 107-118.

Annexes

- (1) Approximation de l'écart type du ratio de deux variables dépendantes.
- (2) Schéma détaillé de la cellule de diffusion.

Approximation de l'écart type du ratio de deux variables dépendantes.

Soit deux variables (non nécessairement indépendantes) x_1 et x_2 de moyennes respectives \bar{x}_1 et \bar{x}_2 et de matrice de covariance V :

$$E\left\{\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}\right\} = \begin{bmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{bmatrix},$$

$$E\left\{\left(\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \end{bmatrix}\right)\left(\begin{bmatrix} x_1 & x_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \bar{x}_1 & \bar{x}_2 \end{bmatrix}\right)\right\} = V = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} \\ \sigma_{12} & \sigma_2^2 \end{bmatrix},$$

où E désigne l'opérateur de l'espérance statistique.

Soit K une fonction analytique générale entre x_1 et x_2 . La série de Taylor du premier ordre autour des points \bar{x}_1 et \bar{x}_2 s'écrit :

$$K(x_1, x_2) \approx K(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + \frac{\partial K}{\partial x_1} \cdot (\bar{x}_1, \bar{x}_2) \cdot (x_1 - \bar{x}_1) + \frac{\partial K}{\partial x_2} \cdot (\bar{x}_1, \bar{x}_2) \cdot (x_2 - \bar{x}_2) = A \cdot \begin{bmatrix} x_1 - \bar{x}_1 \\ x_2 - \bar{x}_2 \end{bmatrix} + B,$$

où

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial K}{\partial x_1} \cdot (\bar{x}_1, \bar{x}_2) & \frac{\partial K}{\partial x_2} \cdot (\bar{x}_1, \bar{x}_2) \end{bmatrix},$$

et

$$B = K(\bar{x}_1, \bar{x}_2).$$

Avec cette approximation, la valeur attendue de K et sa variance sont :

$$\bar{K} = E\{K(x_1, x_2)\} \approx E\left\{A \cdot \begin{bmatrix} x_1 - \bar{x}_1 \\ x_2 - \bar{x}_2 \end{bmatrix} + B\right\} = B = K(\bar{x}_1, \bar{x}_2),$$

$$\sigma_K^2 = E\{(K - \bar{K})^2\} \approx E\left\{A \cdot \begin{bmatrix} x_1 - \bar{x}_1 \\ x_2 - \bar{x}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - \bar{x}_1 & x_2 - \bar{x}_2 \end{bmatrix} A^T\right\} = A \cdot V \cdot A^T.$$

Dans le cas particulier où

$$K(x_1, x_2) = \frac{x_1}{x_2},$$

on obtient :

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{\bar{x}_2} & -\frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2^2} \end{bmatrix},$$

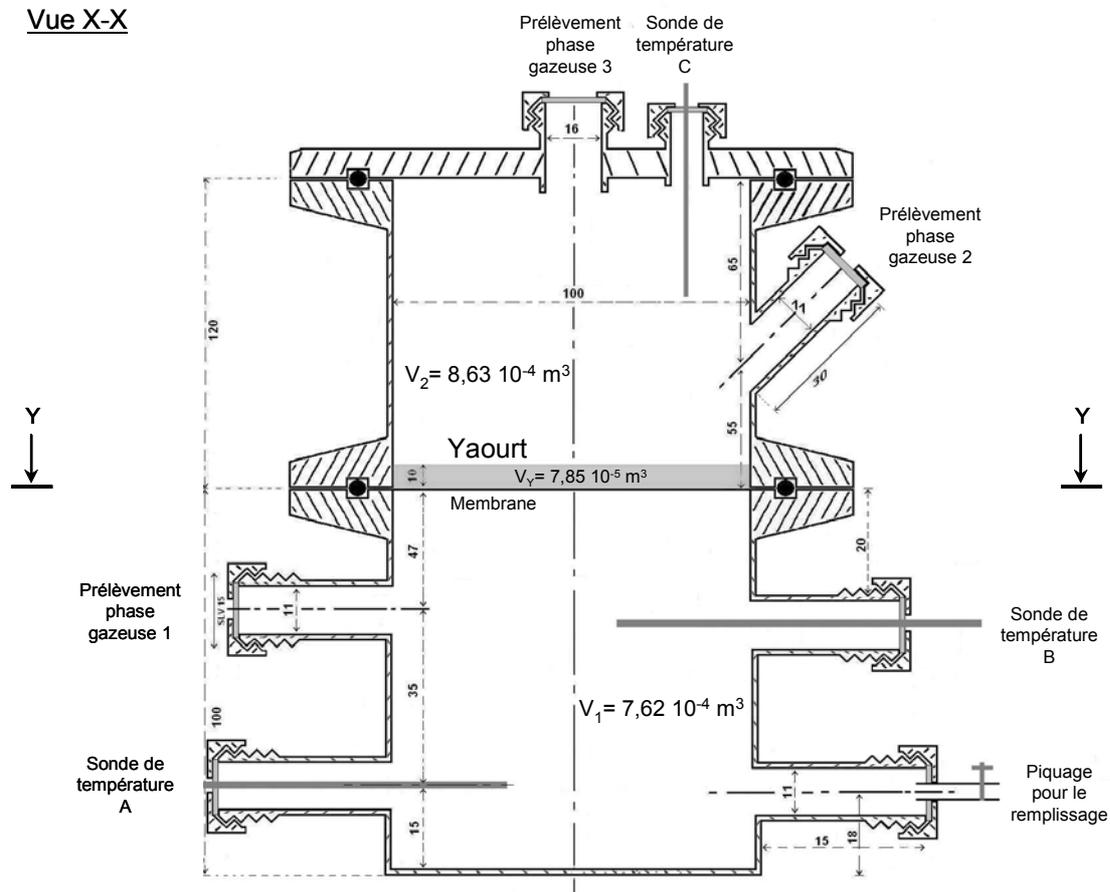
et l'erreur standard sur K peut être calculée par :

$$\sigma_K \approx \sqrt{A \cdot V \cdot A^T}.$$

- Annexe 2 -

Représentation schématique détaillée de la cellule de diffusion (côtes exprimées en mm).

Vue X-X



Vue Y-Y

