



HAL
open science

La bouche, un réacteur complexe à l'origine de la libération des stimuli sensoriels : modélisation des transferts de composés d'arôme lors de la déstructuration d'aliments solides

Marion Doyennette

► **To cite this version:**

Marion Doyennette. La bouche, un réacteur complexe à l'origine de la libération des stimuli sensoriels : modélisation des transferts de composés d'arôme lors de la déstructuration d'aliments solides. Biochimie, Biologie Moléculaire. AgroParisTech, 2011. Français. NNT : 2011AGPT0047 . tel-02272493

HAL Id: tel-02272493

<https://pastel.hal.science/tel-02272493>

Submitted on 27 Aug 2019

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.

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech)

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Soutenance réalisée le 12 juillet 2011

Marion DOYENNETTE

La bouche, un réacteur complexe à l'origine de la libération des stimuli sensoriels : modélisation des transferts de composés d'arôme lors de la déstructuration d'aliments solides

Directeurs de thèse : **Ioan Cristian TRELEA, Isabelle SOUCHON**

Jury

Mme Elisabeth GUICHARD, Directrice de Recherche, INRA, Dijon
Mme Andrée VOILLEY, Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
M. Jack LEGRAND, Professeur, Université de Nantes, Nantes
M. Jean-Dominique DAUDIN, Directeur de Recherche, INRA, Clermont-Ferrand
M. Alan PARKER, Senior Scientist, Firmenich SA, Genève
M. Ioan Cristian TRELEA, Professeur, AgroParisTech, Grignon
Mme Isabelle SOUCHON, Directrice de Recherche, INRA, Grignon

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse
Directrice de thèse

A mon père,

« Il faut manger sa boisson

et boire ses aliments ».

C'est peut-être la clé de cette thèse...

Remerciements

Je tiens à remercier Isabelle Souchon pour m'avoir embauchée et accueillie dans son laboratoire et qui, malgré un emploi du temps très chargé, a su dégager du temps pour pouvoir encadrer mon travail de thèse. Je la remercie également pour ses remarques avisées et pour avoir partagé ses compétences afin de permettre la construction d'une démarche scientifique complète à travers ce travail de thèse.

Je remercie tous les membres du projet SensInMouth pour leur collaboration scientifique qui a permis l'aboutissement de ce travail de thèse.

Je remercie Jean-Dominique Daudin et Catherine Bonazzi pour avoir accepté de faire partie de mon comité de thèse.

Je tiens à remercier Andrée Voilley et Jack Legrand pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Elisabeth Guichard, Jean-Dominique Daudin et Alan Parker pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance et mon plus grand respect à Cristian Tréléa pour son encadrement tout au long de cette thèse et pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eu (ainsi que pour les multiples (re)démonstrations de mécanismes physico-chimiques). Je le remercie également de m'avoir transmis de nombreuses connaissances dans divers domaines (modélisation, apprentissage de la programmation sous MatLab[®],...). Enfin, je le remercie pour sa patience, ainsi que pour ses multiples relectures de documents scientifiques toujours accompagnées d'annotations constructives.

Je tiens à remercier tout spécialement Isabelle Déléris, pour sa disponibilité (même durant son congé maternité) et pour sa réactivité dans tous les domaines où je l'ai sollicitée. Merci pour les échanges scientifiques que nous avons eu, pour tous les conseils que tu m'as donné lors des manipulations expérimentales et pour tes multiples relectures et corrections pertinentes lors de la rédaction de mes documents scientifiques.

Je remercie chaleureusement Aurélie Gasiglia pour avoir été une stagiaire exemplaire. Je la remercie pour sa persévérance dans la réalisation des manipulations expérimentales et pour sa patience lors des multiples modifications et corrections que je lui ai fait faire pour son rapport. Et un grand merci pour sa bonne humeur communicative.

Un grand merci à Clément de Loubens pour m'avoir fait découvrir la rhéologie et pour sa collaboration à ce travail de thèse (tant au niveau des échanges scientifiques qu'au niveau des manip au PTR-MS).

J'exprime tout ma gratitude à Anne Saint Eve, sans qui les statistiques seraient un monde impénétrable. Merci à elle pour ses nombreux conseils, et pour tous les outils statistiques dont elle m'a appris à me servir avec rigueur.

Je remercie Maud Panouillé pour toutes les réponses qu'elle a pu m'apporter sur les propriétés rhéologiques et structurales des produits alimentaires, et pour m'avoir donné l'opportunité d'encadrer des TPs.

Je tiens à remercier l'équipe « MatLab[®] Assistance » et « Lyx[®] Assistance » (David Legland, Clément de Loubens et Sébastien Gaucel) pour leurs dépannages de programmes et leurs précieux

conseils en programmation.

Je remercie la « PTR-MS team » (Isabelle Déléris, Pascale Lieben et Clément de Loubens, alias Mulder) pour les dépannages et les brainstorming qui ont permis de mieux comprendre le fonctionnement du PTR-MS.

Parmi les membres du projet SensInMouth, je tiens à remercier individuellement Marie Repoux, Claude Yven, Jérémy Patarin, Etienne Sémon, Isabelle Andriot, Hélène Labouré, Gilles Feron et Elisabeth Guichard pour l'acquisition d'une grande partie des données de cette thèse et pour les nombreux échanges scientifiques sur les résultats du projet.

Je remercie tout spécialement David Forest pour son aide technique dans les diverses manipulations expérimentales que j'ai dû réaliser au laboratoire, et pour sa participation à mes nombreuses mesures *in vivo*.

Je remercie également la Baronne pour sa contribution au nettoyage des nombreux flacons de manipulation au GC-FID. Un grand merci également à Armelle Delile pour son aide précieuse dans l'utilisation du GC-FID.

Un grand merci à Valérie Caudron pour sa gestion très efficace de tous les dossiers administratifs que je lui ai transmis.

Je tiens à remercier l'ensemble des chercheurs, techniciens, thésards et stagiaires du GMPA pour leur sympathie. Un très grand merci également aux personnes du laboratoire qui ont accepté de participer à mes différents analyses *in vivo*. Grâce à vous, la science a pu avancer !

Merci à Mariette Sicard, Aurélie Dupuy et Jean-Marie Brousset, pour leur soutien quotidien, leurs encouragements et leur amitié.

Merci aussi aux filles (les Julie, Séverine, Perrine, Gaëlle, Joshua, Anna Carolina, Cécile et Cécilia) et à Yohan pour les pauses déjeuners où le mot « modélisation » était banni de la conversation.

Et merci à Steven pour tous les débats passionnants que nous avons pu avoir sur tous les types de sujets. Grâce à toi, les temps de transport sont devenus une source d'érudition !

Enfin, je tiens à exprimer tout ma gratitude envers ma famille, pour son soutien au cours de ces trois années. Un très grand merci à ma mère pour avoir corrigé les fautes d'orthographe de l'intégralité de ma thèse.

Enfin je tiens à remercier Benoit, pour m'avoir soutenu, encouragée, et pour avoir tout simplement été auprès de moi durant cette aventure, dans les bons comme dans les moins bons moments. Merci à toi.

LA BOUCHE, UN RÉACTEUR COMPLEXE À L'ORIGINE DE LA LIBÉRATION DES STIMULI
 SENSORIELS : MODÉLISATION DES TRANSFERTS DE COMPOSÉS D'ARÔME LORS DE LA
 DÉSTRUCTURATION D'ALIMENTS SOLIDES

Résumé La libération des composés d'arôme détermine la qualité aromatique des produits alimentaires, et contribue ainsi aux choix et préférences des consommateurs. Dans ce contexte, la compréhension et la modélisation de la cinétique de libération est un défi scientifique et un enjeu de santé afin de pouvoir formuler des produits en intégrant des critères nutritionnels et sensoriels. Ce travail de thèse a permis d'étudier et de modéliser les mécanismes en bouche responsables de la dynamique de libération des stimuli olfactifs lors de consommation d'un aliment liquide ou solide chez l'homme.

- Dans un premier temps, un modèle mécanistique décrivant la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide a été développé. Ces produits ont un temps de résidence en bouche très court et ne nécessitent pas de manipulation intra-orale complexe. Le modèle a été construit sur la base de bilans de matière prenant en compte des mécanismes de transfert entre certains sous-compartiments du système {bouche-pharynx-nez}, ainsi que les conditions spécifiques aux différentes étapes de la consommation.

Une comparaison du modèle avec des données de libération *in vivo* lors de la consommation de fluides newtoniens aromatisés avec du diacétyl et de l'hexanoate d'éthyle a été effectuée. Cette étude nous a permis de comprendre le rôle du résidu post-pharyngé et de la viscosité sur la libération des composés d'arôme :

- l'épaisseur du bol tapissant les muqueuses a pu être estimée à environ 15 μm ;
- contrairement à l'hypothèse initiale, il a été mis en évidence que les propriétés pertinentes à prendre en considération pour la libération des composés d'arôme à partir d'un fluide newtonien sont celles d'un mélange de produit hautement dilué par la salive.

- Dans un second temps, le modèle a été adapté à des produits nécessitant une mastication. Pour en rendre compte, de nouveaux mécanismes ont été intégrés : phénomènes de transfert de matière et de dissolution du produit dans la salive, génération d'une surface d'échange produit/fraction liquide du bol et ouverture vélopharyngienne lors de la mastication du produit.

Le modèle a ensuite été confronté avec les données de libération du propanoate d'éthyle *in vivo* lors de la consommation de matrices fromagères modèles. Le modèle a pu être ajusté de façon satisfaisante à l'ensemble des données expérimentales et les deux paramètres inconnus de notre modèle (la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation et la fréquence d'ouverture du vélopharynx) ont pu être estimés. Cette étude nous a permis de comprendre le rôle de la mastication sur la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'aliments solides.

De plus, l'étude de la libération de la 2-nonanone a permis de mettre en évidence un phénomène d'adsorption sur les muqueuses pour cette molécule.

- Enfin, il ressort de la comparaison des deux modèles que les paramètres clés gouvernant la libération des composés d'arôme ne sont pas les mêmes selon la catégorie de produit (mastiqués ou non mastiqués) considérée :

- lors de la consommation d'aliments liquides ou semi-liquides, le coefficient de transfert de matière dans le bol, la fréquence respiratoire de l'individu et l'épaisseur du résidu post-pharyngé sont les trois facteurs clés gouvernant la libération des composés d'arôme ;
- en revanche, lors de la consommation de produits solides mastiqués, ce sont la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol, la fréquence d'ouverture du vélopharynx et la durée de mastication qui sont les trois paramètres ayant un effet majeur sur les cinétiques de libération.

La démarche de modélisation nous a permis de mieux comprendre les parts relatives du produit, de l'individu, et de l'interaction produit-individu sur la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment.

Mots clés : modélisation mécanistique, transfert de matière, libération des composés d'arôme *in vivo*, propriétés physico-chimiques, physiologie, mastication

THE MOUTH, A COMPLEX REACTOR AT THE ORIGIN OF SENSORY STIMULI RELEASE :
MODELING OF AROMA COMPOUNDS TRANSFER DURING SOLID FOOD BREAKDOWN

Abstract Delivery of aroma compounds to olfactory receptors determines the aromatic quality of food products and contributes to consumer choices and preferences. Therefore, understanding and modelling the flavor release kinetic is a scientific challenge and a health issue in order to formulate products of both high nutritional and sensory quality. This thesis studied in-mouth mechanisms responsible of the dynamics of olfactory stimuli release during food consumption.

- First, a mechanistic model describing the aroma compounds release during consumption of a liquid or semi-liquid food has been developed. These products have a very short in-mouth residence time and do not require complex intra-oral manipulation. The model takes into account mass balances, transfer mechanisms occurring between some sub-compartments of the system {mouth-pharynx-nose}, and the specific conditions at the different stages of consumption.

A comparison of the model predictions with *in vivo* release data during the consumption of Newtonian fluids flavored with diacetyl and ethyl hexanoate was performed. This study highlighted the role of post-deglutition pharyngeal residue and viscosity on the aroma compounds release :

- **the thickness of bolus covering the mucous membranes has been estimated at about 15 μ m;**
- **it was found that the relevant properties to be considered for the release of aroma compounds from a Newtonian fluid are those of a mixture highly diluted by saliva.**

- Second, the model previously developed was adapted for products requiring chewing. It takes into account the phenomena of mass transfer and dissolution of the product in the saliva during chewing. The generation of a contact surface between the solid and liquid phase of the bolus as well as the velopharyngeal opening that occurs during the mastication of the product were also integrated into the model.

The model was then confronted with *in vivo* release data for ethyl propanoate during consumption of four cheese matrices. All simulations have been satisfactorily fitted to experimental data and the two unknown parameters of our model (the average rate of saliva incorporation into the bolus and the frequency of velopharyngeal opening) could be estimated. This study has enabled us to understand the role of mastication on the release of aroma compounds during consumption of solid food :

- **the opening of velopharynx during intra-oral manipulation of the product produces a continuous supply of aroma compounds in the nose;**
- **the residence time of solid product in the mouth are much longer than for the consumption of liquid and semi-liquid foods, allowing the secretion of significant volumes of saliva.**

In addition, the study of the release of 2-nonanone highlighted an adsorption phenomenon on the mucous membranes for this molecule.

- Finally, sensitivity analysis of the two aroma compounds release models indicates that :
 - **when eating a liquid or semi-liquid food, the mass transfer coefficient in the bolus, the breath rate and the thickness of post-deglutition pharyngeal residue are the three key factors governing the release of aroma compounds;**
 - **however, when eating a solid food product, it is the average rate of saliva incorporation into the bolus during consumption, the frequency and duration of velopharyngeal opening, and the mastication time which are the three parameters that have major effects on the kinetics of aroma compounds release.**

The modeling approach allowed us to better understand the relative effects of the product, the individual, and individual-product interaction on the release of aroma compounds during food consumption. The results of this work indicated that the most important parameters depend on the category of product (chewed or not) under consideration.

Keywords : mechanistic modeling, mass transfer, in vivo flavor release, physico-chemical properties, physiology, chewing

Liste des communications associées à ce travail

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

- Mechanisms explaining the role of viscosity and post-deglutitive pharyngeal residue on *in vivo* aroma release : a combined experimental and modeling study, M. Doyennette, C. de Loubens, I. Déléris, I. Souchon, I. C. Tréléa, 2011, Food Chemistry, 128, 380-390
- Mechanistic model to understand *in vivo* salt release and perception during eating of model dairy gels, C. de Loubens, A. Saint-Eve, I. Déléris, M. Panouillé, M. Doyennette, I.C. Tréléa, I. Souchon, 2011, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(6), 2534-2542
- A biomechanical model of swallowing to understand the role of saliva and food bolus viscosity on flavour release, C. de Loubens, A. Magnin, M. Doyennette, I.C. Tréléa, I. Souchon, 2011, Journal of Theoretical Biology, , 280(1), 180-188
- A lubrication analysis of pharyngeal peristalsis : application to flavour release, C. de Loubens, A. Magnin, E. Verin, M. Doyennette, I.C. Tréléa, I. Souchon, 2010, Journal of Theoretical Biology, 267(3), 300-311
- The dynamics of aroma compound transfer properties in cheeses during simulated eating conditions, M. Doyennette, I. Déléris, A. Saint Eve, A. Gasiglia, I. Souchon, I. C. Tréléa, 2011, Food Research International, *in press*

Publications à venir dans des revues internationales à comité de lecture

- In-mouth flavour release during eating a solid food product : mechanistic modelling and experimental validation, M. Doyennette, I. C. Tréléa, I. Déléris, G. Feron, H. Labouré, I. Souchon, *en cours de rédaction*

Communications orales dans des congrès internationaux à comité de sélection

- Role of the viscosity on aroma compound release during eating of liquid food : a combined experimental and modelling study, M. Doyennette, C. de Loubens, I. Déléris, I. Souchon, C. Tréléa, Food Oral Processing, Leeds, Juillet 2010
- Dynamics of salt release and perception from model dairy products investigated by sensory, *in vitro*, *in vivo* and modeling approaches, M. Panouillé, C. de Loubens, A. Saint-Ève, I. Déléris, M. Doyennette, F. Chardin, I.C. Tréléa, I. Souchon, Food Oral Processing, Leeds, Juillet 2010
- In-mouth flavour release during eating a solid food product : mechanistic modelling and experimental validation, M. Doyennette, I. C. Tréléa, I. Déléris, G. Feron, H. Labouré, I. Souchon, accepté au 7th NIZO Dairy Conference, Flavour and Texture : Innovations in Dairy, Papendal, The Netherlands, Sept. 2011

Communications sous forme d'affiches dans des congrès internationaux à comité de sélection

- Product viscosity and delivery of flavor compounds in the mouth during eating, M. Doyennette, C. de Loubens, I. Déléris, I. Souchon, I.C. Tréléa, 3rd International Symposium "Delivery of functionality in complex food systems : Physically-inspired approaches from nanoscale to microscale", Wageningen, The Netherlands, Octobre 2009
- The biomechanics of pharyngeal peristalsis : application to flavour release, C. de Loubens, M. Doyennette, M. Nardin, I.C. Tréléa, A. Magnin, I. Souchon, Food oral processing, Leeds, Juillet 2010
- Mechanistic approach and modelling of in-mouth salt release from model cheese product in relation with perception, M. Panouillé, A. Saint-Eve, C. de Loubens, M. Doyennette, F. Chardin, I. Déléris, C. Tréléa, I. Souchon, Delivery of functionality in complex food systems :

Physically-inspired approaches from nanoscale to microscale, 3rd International Symposium, Wageningen, The Netherlands, Oct. 2009

● **Rheological properties and coating in “mouth” : Impact on flavor release**, C. de Loubens, **M. Doyennette**, I.C. Tréléa, I. Souchon, A. Magnin, The International Symposium on Food Rheology and Structure, Zurich, Juin 2009

Communications sous forme d’affiches dans d’autres colloques

● **Product viscosity and delivery of flavor compounds in the mouth during eating**, **M. Doyennette**, C. de Loubens, I. Déléris, I. Souchon, I.C. Tréléa, 14èmes Journées de Formulation de la Société Chimique de France, Paris, Décembre 2009

● **Rôle de la structure et de la composition de matrices fromagères sur la libération et la perception du sel : approche expérimentale et de modélisation**, C. de Loubens, M. Panouillé, A. Saint-Eve, **M. Doyennette**, F. Chardin, I. Déléris, C. Tréléa, I. Souchon, 14èmes Journées de Formulation de la Société Chimique de France, Paris, Décembre 2009

Table des matières

Introduction générale	23
I Bibliographie	29
1 Grandeurs et mécanismes physiologiques impliqués dans la libération des composés d'arôme et leur perception	33
1.1 La phase buccale préparatoire à la déglutition	33
1.1.1 Anatomomo-physiologie de la cavité buccale et gestion des aliments	33
1.1.2 Salivation	36
1.1.3 Manipulation intra-orale des aliments	40
1.1.4 Cinétique de formation du bol alimentaire pendant la phase buccale	45
1.1.5 Mécanisme déclenchant la déglutition	47
1.1.6 Conclusions	48
1.2 La phase pharyngée de la déglutition	48
1.2.1 Caractéristiques et rôle du pharynx au cours de la déglutition	48
1.2.2 Les grandes étapes de la déglutition	49
1.2.3 Résidu pharyngé et libération des composés d'arôme	51
1.3 Cavité nasale, respiration et olfaction	52
1.3.1 Anatomomo-physiologie du nez	52
1.3.2 Circulation de l'air dans le nez au cours de la respiration	53
1.3.3 Respiration au cours de la consommation d'un produit alimentaire	54
1.3.4 Respiration et olfaction	55
1.4 Conclusions	56
2 Rôle des caractéristiques des matrices alimentaires dans la libération des composés d'arôme	57
2.1 Rôle de la composition de la matrice sur la libération des composés d'arôme	58
2.1.1 Impact de la matière grasse	58
2.1.2 Impact des protéines	59
2.1.3 Impact des sucres	61
2.1.4 Conclusions	62
2.2 Rôle de la structure, de la rhéologie de la matrice et de sa déstructuration sur la libération des composés d'arôme	62
2.2.1 Notions de rhéologie	62
2.2.2 Cas des produits liquides à semi-liquides	63
2.2.3 Cas des produits gélifiés	65
2.2.4 Conclusions	66
2.3 Conclusions	67

3	Modélisation et mesures de la libération des composés d'arôme à partir des matrices alimentaires	69
3.1	Mécanismes et propriétés impliqués dans la libération des composés d'arôme	69
3.1.1	L'équilibre thermodynamique	69
3.1.2	Transfert des composés d'arôme	71
3.2	Méthodes de suivi de la libération des composés d'arôme <i>in vivo</i>	74
3.3	Les modèles de libération des composés d'arôme	76
3.3.1	Les modèles mécanistiques	77
3.3.2	Les modèles empiriques modélisant la persistance aromatique	85
3.4	La modélisation de la fragmentation des matrices solides au cours de la consommation	86
3.4.1	Lois analytiques de fragmentation du produit	87
3.4.2	Lois probabilistes de distribution de taille des particules	87
3.5	Conclusions	91
4	Conclusions tirées de l'analyse bibliographique et démarche adoptée	93
II Modélisation		97
5	La modélisation mécanistique appliquée à ce travail	103
5.1	Généralités	103
5.1.1	Finalité des modèles	103
5.1.2	Typologies des modèles	103
5.2	Démarche de modélisation adoptée	104
5.3	Compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée	105
6	Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation de produits liquides ou semi-liquides	107
6.1	Description du système étudié	107
6.2	Représentation de la sphère oro-naso-pharyngée	109
6.3	Description du modèle mathématique	109
6.3.1	Étape 1 : Résidence du produit en bouche	109
6.3.2	Étape 2 : Déglutition	111
6.3.3	Étape 3 : Libération post-déglutition	112
6.4	Liste des paramètres du modèle	114
6.5	Résolution numérique des systèmes d'équations	115
6.5.1	L'outil de résolution numérique	115
6.5.2	L'adimensionnalisation	116
7	Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation de produits mastiqués	117
7.1	Description du système étudié	117
7.2	Représentation de la sphère oro-naso-pharyngée	119
7.3	Description du modèle mathématique	119
7.3.1	Le compartiment « bouche »	119
7.3.2	Le compartiment « pharynx »	123
7.3.3	Le compartiment « cavité nasale »	124
7.3.4	Conditions initiales du système (mise en bouche du produit)	124
7.3.5	Conditions du système après chaque déglutition	125
7.4	Liste des paramètres du système	127

7.5	Résolution numérique des systèmes d'équations	127
III	Matériels et Méthodes	129
8	Les produits étudiés	133
8.1	Produits liquides Newtoniens : solutions de sirop de glucose aromatisées	133
8.1.1	Caractérisation des solutions	133
8.1.2	Les composés d'arôme	133
8.2	Produits solides : matrices fromagères	135
8.2.1	Caractérisation des produits solides	135
8.2.2	Les composés d'arôme	135
8.2.3	Composition de la salive artificielle	135
8.2.4	Protocole de formation des bols modèles	137
9	Détermination des caractéristiques physico-chimiques des produits et des composés d'arôme au cours de la consommation (mesures <i>in vitro</i>)	139
9.1	Détermination de la densité des produits solides	139
9.2	Détermination du coefficient de partage air/produit des composés d'arôme	140
9.2.1	Mise en oeuvre expérimentale	140
9.3	Détermination du coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dans le produit	141
9.3.1	Mise en oeuvre expérimentale	141
9.3.2	Description de la méthode utilisée	142
9.4	Détermination de la vitesse de dissolution du produit dans la salive artificielle	144
10	Acquisition des données de libération <i>in vivo</i>	147
10.1	Mesure par PTR-MS de la libération des composés d'arôme <i>in vivo</i> (produits liquides)	147
10.1.1	Conditions opératoires générales	147
10.1.2	Temps de réponse du dispositif {ligne de transfert + PTR-MS}	148
10.1.3	Linéarité de réponse du dispositif {ligne de transfert + PTR-MS}	149
10.1.4	Protocole de mesure de la libération des composés d'arôme <i>in vivo</i>	149
10.2	Mesure par APCI-MS de la libération des composés d'arôme <i>in vivo</i> (produits solides)	151
10.3	Traitement des données de libération des composés d'arôme <i>in vivo</i>	151
11	Caractérisation des paramètres physiologiques des individus (mesures <i>in vivo</i>)	153
11.1	Présentation des panels de chaque étude	153
11.1.1	Panel de l'étude sur les produits liquides	153
11.1.2	Panel de l'étude sur les produits solides	153
11.2	Détermination des volumes des cavités orale, pharyngée et nasale	153
11.3	Détermination des surfaces des cavités orale et pharyngée	154
11.4	Détermination du flux salivaire	155
11.4.1	Flux salivaire stimulé mécaniquement	155
11.4.2	Calcul du pourcentage d'incorporation de la salive au produit consommé	156
11.4.3	Détermination de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation	156
11.5	Détermination des paramètres respiratoires des individus	156
11.5.1	Détermination du volume courant des individus	156
11.5.2	Détermination de la fréquence respiratoire des individus	156
11.6	Détermination de la fréquence masticatoire (cas des produits solides)	157

11.7	Détermination de la variation de volume de la cavité orale au cours de la mastication	157
11.8	Détermination des instants de déglutition des sujets	158
11.8.1	Etude sur les produits liquides et semi-liquides	158
11.8.2	Etude sur les produits solides	158
12	Détermination des paramètres liés à l'interaction produit-individu	159
12.1	Détermination de l'épaisseur de produit résiduel dans le pharynx	159
12.2	Détermination de la quantité de produit restante en bouche suite à la déglutition . .	159
12.3	Détermination du nombre de particules moyen dans le bol et de la surface salive/produit au moment de la déglutition	159
13	Analyses statistiques	161
IV	Résultats et Discussion	163
14	Rôles du résidu post-pharyngé et de la viscosité des fluides newtoniens sur la libération <i>in vivo</i> des composés d'arôme	167
14.1	Analyse de sensibilité du modèle	168
14.1.1	Analyse de sensibilité du modèle en absolu	169
14.1.2	Analyse de sensibilité du modèle en relatif	170
14.2	Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment de type fluide newtonien, publication n°1	171
14.2.1	Introduction	171
14.2.2	Material and Methods	173
14.2.3	Results and Discussion	173
14.2.4	Conclusions	182
14.3	Compléments sur les travaux de modélisation concernant les fluides newtoniens . . .	182
15	Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide	185
15.1	Evolution des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme au cours de la for- mation du bol, publication n° 2	186
15.1.1	Introduction	187
15.1.2	Materials and methods	189
15.1.3	Results and discussion	189
15.1.4	Conclusions	197
15.2	Evolution des variables du modèle lors de la consommation d'une matrice fromagère	199
15.2.1	Evolution des volumes des différents sous-compartiments du modèle	199
15.2.2	Evolution de la surface d'échange entre les phases solide et liquide du bol en bouche	199
15.2.3	Evolution des concentrations en composés d'arôme dans les différents sous- compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée	200
15.3	Analyse de sensibilité du modèle	200
15.3.1	Analyse de sensibilité du modèle en absolu	201
15.3.2	Analyse de sensibilité du modèle en relatif	207
15.3.3	Choix des paramètres ajustés	209
15.4	Caractéristiques du panel sélectionné pour l'étape de comparaison du modèle avec les données de libération <i>in vivo</i>	211
15.4.1	Sélection du panel	211

15.4.2	Profils de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle en fonction du type de matrice fromagère consommé	212
15.4.3	Profils de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle en fonction des individus sélectionnés	215
15.5	Confrontation des prédictions du modèle aux données de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle	219
15.5.1	Ajustement des simulations sur les données de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle	219
15.5.2	Vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation	221
15.5.3	Fréquence d'ouverture du vélopharynx	223
15.6	Application du modèle aux données de libération <i>in vivo</i> de la 2-nonanone sur les matrices fromagères maigres	224
15.6.1	Cinétiques de libération <i>in vivo</i> de la 2-nonanone	224
15.6.2	Phénomènes d'interaction entre la 2-nonanone et les muqueuses	225
15.6.3	Simulations sur les données de libération <i>in vivo</i> de la 2-nonanone	225
15.7	Conclusions sur les travaux de modélisation concernant les produits solides	228
V	Conclusions et perspectives	231
VI	Annexes	239
16	Annexe A : Récapitulatif des études concernant l'influence de la salive sur la libération des composés d'arôme	241
17	Annexe B : Récapitulatif des différents effets de la texture sur la libération des composés d'arôme	245
18	Annexe C : Hypothèse permettant de négliger, à l'interface air/bol, la résistance du transfert dans l'air par rapport à la résistance du transfert dans le bol	249
19	Annexe D : Comparaison des modèles de transfert de matière et de dissolution	251
20	Annexe E : Récapitulatif de l'ensemble des méthodes expérimentales	255
21	Annexe F : Comparaison des données de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle et des simulations du modèle	261
	Bibliographie	273

Table des figures

1	Représentation schématique des groupes de travail du projet SensInMouth	27
2	Les étapes menant à la perception d'un stimulus olfactif lors de la consommation d'un produit alimentaire	32
1.1	Anatomie de la cavité buccale	34
1.2	Localisation des glandes salivaires chez l'homme	37
1.3	Muscles de la mastication chez l'homme	41
1.4	Effet de la texture d'un aliment sur l'activité musculaire au cours de la mastication	43
1.5	Effet de la texture d'un aliment sur la durée de la mastication	43
1.6	Anatomie du pharynx	49
1.7	Etapas de la déglutition	51
1.8	Anatomie de la fosse nasale	52
1.9	Circulation de l'air dans le nez	53
1.10	Les deux voies de l'olfaction	55
2.1	Effet de la matière grasse sur la libération des composés d'arôme	59
2.2	Effet des protéines sur la libération des composés d'arôme	60
2.3	Effet des sucres sur la libération des composés d'arôme	61
2.4	Influence de la fermeté de gels de protéines sur la perception et la libération aromatique	66
3.1	Les mécanismes de mobilité des composés d'arôme	72
3.2	Représentation schématique d'un appareil d'APCI-MS	75
3.3	Représentation schématique d'un appareil de PTR-MS	76
3.4	Représentation schématique du dispositif expérimental pour une analyse de libération des composés d'arôme <i>in vivo</i>	76
3.5	Représentation schématique d'une émulsion	77
3.6	Système expérimental représentant le pharynx tapissé d'un film de produit suite à l'ingestion d'un aliment liquide	79
3.7	Comparaison des données expérimentales <i>in vivo</i> et des prédictions du modèle de libération de Wright et al., 2003a	81
3.8	Les deux étapes de libération des composés d'arôme selon le modèle de Normand et al. (2004)	82
3.9	Diagramme illustrant la théorie de la multi-fragmentation d'un produit solide	87
3.10	Exemple de distribution de la quantité de produit dégluti par un individu	88
3.11	Exemple de lois probabilistes permettant de déterminer la distribution de la taille des particules en fonction du nombre de coups de dents	89
4.1	Synthèse des principaux mécanismes gouvernant la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit alimentaire	94
5.1	Représentation schématique de la sphère oro-naso-pharyngée pour la modélisation	106

6.1	Etapes chronologiques de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide	108
6.2	Représentation schématique de la sphère oro-naso-pharyngée et de ses paramètres et variables (cas de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide)	108
7.1	Etapes chronologiques de la consommation d'un aliment solide	118
7.2	Représentation schématique de la sphère oro-naso-pharyngée et de ses paramètres et variables (cas de la consommation d'un produit solide)	118
8.1	Caractérisation texturale des matrices fromagères utilisées	136
9.1	Exemple de détermination du coefficient de partage air/produit du propanoate d'éthyle . . .	141
9.2	Système expérimental pour le suivi des cinétiques de libération <i>in vitro</i> des composés d'arôme par PTR-MS	142
9.3	Représentation schématique des mécanismes de transfert entre une matrice et de l'air	144
9.4	Exemple de détermination du coefficient de transfert de matière de l'ion m/z 87 dans la solution G_{70}	145
9.5	Schéma de l'installation expérimentale pour les mesures de conductimétrie	146
9.6	Exemple de détermination de la vitesse de dissolution de la matrice fromagère FFm dans de la salive artificielle	146
10.1	Réponse du PTR-MS à un créneau de concentration	148
10.2	Exemple de traitement des cinétiques de libération <i>in vivo</i> des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide	150
10.3	Exemple de traitement des cinétiques de libération <i>in vivo</i> des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit solide	150
11.1	Principe de fonctionnement du pharyngomètre et du rhinomètre	154
11.2	Représentation schématique de la bouche/du pharynx pour le calcul de leur surface latérale	155
14.1	Principaux résultats de l'analyse de sensibilité en absolu du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide	169
14.2	Principaux résultats de l'analyse de sensibilité en relatif du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide	170
14.3	Example of data processing for <i>in vivo</i> aroma release experiments	176
14.4	Example of <i>in vivo</i> diacetyl release for the four Newtonian solutions (panelist 1)	177
14.5	Example of <i>in vivo</i> diacetyl release during two consumption protocols	178
14.6	Comparison of experimental data with the model simulations under the "pure product layer (H1)" and the "saliva dilution (H2)" assumptions for diacetyl	180
14.7	Comparison of experimental data with the model simulations under the "saliva dilution (H2)" assumption for ethyl hexanoate	181
14.8	Représentation des deux types de dépôts pharyngés lors de l'ingestion de fluides newtoniens	183
14.9	Prédiction de la libération des composés d'arôme (modèle pour les aliments liquides et semi-liquides) pour différentes conditions physiologiques	184
15.1	Mean air/bolus partition coefficients (K_{AB}) and associated standard deviation of ethyl propanoate at 35°C as a function of the saliva content of the bolus determined by the PRV method.	190
15.2	Mean mass transfer coefficient and associated standard deviation of ethyl propanoate in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of firm cheeses FFm and Fg.	192
15.3	Mean mass transfer coefficient and associated standard deviation of ethyl propanoate in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of soft cheeses Mm and MMg.	192

15.4	Comparison of mean experimental and predicted values for the air/bolus partition coefficient (K_{AB}) for ethyl propanoate at 35°C using Buttery's equation (all cheeses).	193
15.5	Mass transfer coefficient and associated standard deviation of 2-nonanone in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of cheese FFm.	196
15.6	Mass Mass transfer coefficient and associated standard deviation of 2-nonanone in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of cheese Mm.	196
15.7	Evolution des variables du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit solide	198
15.8	Principaux résultats de l'analyse de sensibilité en absolu du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide	203
15.9	Principaux résultats de l'analyse de sensibilité en relatif du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide	209
15.10	Comparaison des grandeurs physiologiques du panel réduit avec l'ensemble du panel du projet SensInMouth	212
15.11	Comparaison paramètres extraits des courbes de libération expérimentales du propanoate d'éthyle en fonction du type de matrice fromagère	213
15.12	Comparaison des paramètres globaux extraits des courbes de libération du propanoate d'éthyle en fonction du type de matrice fromagère	214
15.13	Comparaison des fréquences respiratoires au repos et en cours de consommation du panel réduit de l'étude sur les produits solides	215
15.14	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle obtenus par APCI-MS pour 4 individus de l'étude : S001 (a), S090 (b), S067 (c) et S101 (d)	218
15.15	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulations <i>vs in vivo</i>) pour le sujet S016	219
15.16	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulations <i>vs in vivo</i>)	220
15.17	Exemples de simulations de la libération du propanoate d'éthyle s'ajustant le moins bien aux données de libération <i>in vivo</i>	220
15.18	Comparaison du flux salivaire stimulé mécaniquement et de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol alimentaire au cours de la consommation	221
15.19	Comparaison de la vitesse d'incorporation moyenne de salive obtenue par ajustement du modèle aux données de la littérature	222
15.20	Comparaison des profils de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone pour les sujets S001 et S090 (matrices fromagères maigres)	224
15.21	Comparaison des aires sous la courbe de la phase 2 des cinétiques de libération du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone pour les matrices fromagères maigres	225
15.22	Comparaison de la libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone suite à l'ingestion d'air aromatisé	226
15.23	Exemples de simulations du modèle de libération de la 2-nonanone lors de la consommation de matrices fromagères maigres	226
18.1	Représentation schématique d'un produit au contact de l'air dans un système fermé	249
19.1	Représentation schématique de l'évolution du compartiment « bouche » lors du transfert de matière ou de la dissolution du produit solide au cours de la consommation	252
21.1	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S001 et les 4 matrices fromagères étudiées.	262
21.2	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S002 et les 4 matrices fromagères étudiées.	263

21.3	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S016 et les 4 matrices fromagères étudiées.	264
21.4	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S066 et les 4 matrices fromagères étudiées.	265
21.5	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S067 et les 4 matrices fromagères étudiées.	266
21.6	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S086 et les 4 matrices fromagères étudiées.	267
21.7	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S089 et les 4 matrices fromagères étudiées.	268
21.8	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S090 et les 4 matrices fromagères étudiées.	269
21.9	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S097 et les 4 matrices fromagères étudiées.	270
21.10	Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données <i>in vivo</i>) pour le panéliste S101 et les 4 matrices fromagères étudiées.	271

Liste des tableaux

1.1	Volumes et surfaces de la cavité buccale mentionnés dans la littérature	35
1.2	Comparaison des propriétés de la salive en condition non stimulée/stimulée	37
1.3	Récapitulatif des valeurs de flux salivaire en cours de consommation mentionnées dans la littérature	38
1.4	Récapitulatif de l'influence des caractéristiques d'un aliment sur la manipulation intra-orale	44
1.5	Volumes, surfaces du pharynx et durée de la déglutition mentionnés dans la littérature . . .	50
1.6	Grandeurs de la littérature liées aux phénomènes d'enduction du pharynx lors de la déglutition	52
3.1	Récapitulatif des modèles proposés pour la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire	90
4.1	Liste des variables et paramètres utilisés pour la modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire	100
6.1	Valeurs initiales des variables du système (consommation d'un produit liquide ou semi-liquide)	111
6.2	Liste des paramètres nécessaires au modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide	115
7.1	Valeurs initiales des variables du système (consommation d'un produit solide)	125
7.2	Valeurs des variables du système après chaque déglutition pour le modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide	126
7.3	Liste des paramètres nécessaires au modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide	128
8.1	Paramètres rhéologiques des solutions de sirop de glucose utilisées	134
8.2	Propriétés physico-chimiques des composés d'arôme utilisés pour l'aromatization des solutions de sirop de glucose	134
8.3	Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme utilisés pour l'aromatization des quatre matrices fromagères utilisées	134
8.4	Récapitulatif des propriétés rhéologiques des matrices fromagères utilisées dans le cas de l'étude sur les produits solides	137
9.1	Densité des matrices fromagères FFm, Mm, Fg et MMg à 4°C	139
9.2	Comparaison des conditions expérimentales pour les mesures de libération <i>in vitro</i> par PTR-MS pour l'étude sur les produits liquides et pour l'étude sur les produits solides	143
14.1	Valeurs des paramètres utilisés pour l'analyse de sensibilité du modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide	168
14.2	Physiological parameter values	174

14.3	Diacetyl air/product partition coefficient (K_{AP}) and mass transfer coefficient (k_P) as a function of the dry matter content for Newtonian glucose syrup solutions at 35 °C.	175
14.4	Mean values of normalized maximum intensities I_{NAmax}/C_{OPini} extracted from <i>in vivo</i> diacetyl release curves for the four glucose syrup solutions	176
14.5	Physico-chemical characteristics of glucose syrup solutions aromatized with ethyl hexanoate	181
15.1	Ranking of mean air/bolus partition coefficients for ethyl propanoate at 35 °C according to the dilution rate by saliva in the bolus	191
15.2	Ranking of mean mass transfer coefficients of ethyl propanoate in the bolus k_B at 35 °C according to the dilution rate by saliva	194
15.3	Experimental and calculated air/bolus partition coefficients for 2-nonanone at 35 °C according to the dilution rate by saliva	195
15.4	Valeurs des paramètres testés lors des analyses de sensibilité du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solides	202
15.5	Récapitulatif de l'effet des différents paramètres du modèle sur la cinétique de libération du propanoate d'éthyle lors de la consommation de la matrice fromagère FFm (analyse de sensibilité en absolu)	204
15.6	Variations inter-individuelles des paramètres physiologiques mesurés sur le panel du projet SensInMouth	205
15.7	Variations des paramètres physico-chimiques du propanoate d'éthyle et de la vitesse de dissolution des matrices fromagères lors de l'étude sur les produits solides	206
15.8	Récapitulatif de l'effet des différents paramètres du modèle sur la cinétique de libération du propanoate d'éthyle lors de la consommation de la matrice fromagère FFm (analyse de sensibilité en relatif)	208
15.9	Coefficients de corrélation entre la durée des phases des cinétiques de libération du propanoate d'éthyle et l'aire sous la courbe correspondante	214
15.10	Paramètres extraits des cinétiques de libération <i>in vivo</i> du propanoate d'éthyle pour les dix sujets	216
15.11	Comparaison des vitesses d'incorporation moyennes de salive dans le bol en fonction du type de matrice fromagère consommée	223
16.1	Récapitulatif des études concernant l'influence de la salive sur la libération aromatique	242
17.1	Récapitulatif des différents effets de la texture sur la libération des composés d'arôme. Etudes avec expérimentation <i>in vitro</i>	246
17.2	Récapitulatif des différents effets de la texture sur la libération des composés d'arôme. Etudes avec expérimentation <i>in vivo</i>	247
20.1	Mesures expérimentales effectuées pour l'étude sur les produits liquides	257
20.2	Mesures expérimentales effectuées pour l'étude sur les produits solides	258

Introduction générale

Au-delà de la fonction physiologique, manger est un des grands plaisirs de la vie. Cela procure un certain bien-être, et nous permet d'être en bonne santé, à condition d'avoir une alimentation variée et équilibrée. Afin de guider la population française dans ses choix alimentaires, le ministère de la santé a mis en place depuis 2001 les Programmes Nationaux de Nutrition Santé (PNNS 1, 2 et 3). **L'un des objectifs de ces programmes est de diminuer de 20% la prévalence du surpoids et de l'obésité.** En effet, la dernière enquête nationale ObEpi¹, réalisée en 2009, révèle que la proportion des personnes adultes en surpoids ou obèses a progressé de 36,7% à 46,4% entre 1997 et 2009. Ce constat est d'autant plus alarmant que 19% des enfants français sont touchés par ce problème².

Afin d'atteindre ces différents objectifs, les PNNS recommandent donc de limiter la consommation d'aliments gras, salés et sucrés, parmi lesquels on retrouve certains « aliments-plaisirs », parfois consommés à outrance, en raison du plaisir qu'ils procurent (Clark, 1998).

Comment donc concilier alimentation-plaisir et alimentation-santé ? C'est la question à laquelle tentent de répondre les acteurs de l'industrie agro-alimentaire tout en observant le constat suivant :

- les « produits sains » sont en général moins appréciés - et donc moins consommés - que les « produits plaisirs » ;
- les « produits plaisirs » semblent être consommés en grande quantité par la population, mais ils présentent de mauvais profils nutritionnels.

De surcroît, le vieillissement de la population européenne engendre un nombre croissant de seniors. Cette catégorie de personnes présente des comportements alimentaires particuliers (mastication des aliments difficile, réduction des quantités ingérées suite à une baisse des capacités sensorielles...) et nécessite des besoins nutritionnels spécifiques (déficits calciques et protéiques observés chez les plus âgés)³.

Afin de rester compétitifs, les industriels de l'agroalimentaire doivent donc développer de nouveaux produits adaptés à ces changements démographiques (augmentation des seniors et des personnes en surpoids et obèses), tout en respectant les politiques de santé publique de chaque pays. Ils doivent donc :

- formuler des produits équilibrés en termes d'apports nutritionnels (réduction de la teneur en sel, en sucre ou en matière grasse) ;
- et concevoir des aliments fonctionnels pour certaines catégories de personnes (les seniors, mais aussi les enfants, les sportifs...).

Par ailleurs, les nouveaux produits formulés doivent avoir des propriétés sensorielles acceptées par les consommateurs.

Dans ce contexte, il est primordial pour les industriels de comprendre d'un point

1. 3ème enquête épidémiologique nationale sur l'obésité et le surpoids en France, http://www.roche.fr/portal/roche-fr/cms2_obesite_obepi_roche_2009

2. Données de l'enquête Obépi de 2009, http://www.roche.fr/portal/roche-fr/cms2_obesite_obepi_roche_2009

3. Etude du CREDOC de janvier 2005 : <http://www.credoc.fr/pdf/Sou/Comportements-alimentaires-seniors.pdf>

de vue scientifique le lien entre perception sensorielle des consommateurs et caractéristiques du produit. Cette compréhension passe entre autre par l'étude de la libération et de la perception des stimuli au cours de la consommation d'un produit alimentaire.

Dans le cadre de ce travail, nous allons particulièrement nous intéresser aux facteurs qui sont à l'origine de la perception olfactive des produits.

Dès la mise en bouche, un produit alimentaire va être déstructuré par la manipulation intra-orale : fragmentation, imprégnation par la salive, dissolution. Ces processus vont conduire à la libération des molécules responsables de stimuli olfactifs (composés volatils) et gustatifs (composés sapides tels que le sucre, le sel et l'acide) dans la sphère orosensorielle composée de la bouche, du pharynx et du nez. Ces stimuli vont atteindre à différents instants les récepteurs sensoriels, générant ainsi une perception qui évoluera au cours du temps. **C'est cette perception dynamique, couplée à la perception d'autres stimuli (visuels, mécaniques, tactiles, auditifs) qui va être à l'origine du choix et des préférences des consommateurs.**

Identifier les mécanismes en bouche qui conduisent à la libération des stimuli responsables de la perception olfactive (et gustative) permettrait aux industriels d'avoir une démarche de formulation raisonnée de leurs produits. Par ailleurs, la construction d'outils mathématiques prédictifs permettrait de concevoir une assistance par ordinateur, en limitant ainsi les étapes de reformulations empiriques fastidieuses et coûteuses. Plusieurs éléments sont à prendre en compte :

- **les caractéristiques physico-chimiques du produit alimentaire (composition, structure,...)** : la matière grasse joue par exemple le rôle de solvant pour la plupart des composés d'arôme. Ainsi, plus un aliment est gras, plus la volatilité des molécules sera diminuée (de Roos, 1997; Bayarri et al., 2006). Plus généralement, une variation de la composition d'un produit peut entraîner une modification de sa structure mais aussi de ses propriétés rhéologiques. Ces deux phénomènes couplés vont à leur tour changer la rétention et la libération des composés d'arôme par la matrice alimentaire et donc avoir un impact sur leur libération lors de la consommation ;
- **le scénario de la consommation (événements physiologiques du type mastication ou déglutition)** : il va gouverner la cinétique de libération des composés d'arôme jusqu'au niveau de la cavité nasale (Buettner et al., 2001; Matsuo et al., 2008, 2010). Certaines étapes de la consommation sont communes à tous les types de produits alimentaires. C'est par exemple le cas de la déglutition. D'autres étapes, en revanche, sont caractéristiques de la consommation de produits solides. C'est le cas de **la déstructuration intra-orale générée par la mastication.**

Au cours de ces dernières années, des études ont été menées pour corrélérer perception sensorielle, libération des composés d'arôme, caractéristiques du produit et parfois même grandeurs physiologiques lors de la consommation d'un aliment par un individu donné (Baek et al., 1999; Weel et al., 2002; Pionnier et al., 2004a,b; Lethuaut et al., 2004). Malgré l'utilisation d'appareils de mesure en temps réel pour la libération de molécules volatiles *in vivo* (APCI-MS (Taylor et al., 2000) ou PTR-MS (Boland et al., 2004)), l'origine des différences observées dans la perception sensorielle lors de la consommation de différentes matrices reste encore mal identifiée. Ces résultats soulignent la **nécessité de mieux comprendre les mécanismes de libération des composés d'arôme au cours de la consommation.**

De nos jours, la modélisation tend à devenir un outil incontournable dans un grand nombre de domaines, car c'est un moyen très puissant pour intégrer et formaliser les quantités croissantes de connaissances et de données. Dans le cas de notre problématique, une approche de modélisation mécanistique décrivant la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit alimentaire permettrait de mieux comprendre les parts relatives de l'individu, du produit et de leur interaction dans ce processus. Quelques modèles mathématiques décrivant la libération des

composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment liquide ont été développés en se basant sur la physiologie de la respiration et la déglutition des individus (Normand et al., 2004; Wright et al., 2003a). Toutefois, les différents modèles présents dans la littérature sont soit incomplets, soit davantage axés sur les caractéristiques du produit que sur celles du sujet. En outre, ces approches ne sont pas toujours confrontées avec les données expérimentales, ou, lorsqu'elles le sont, la validation n'est effectuée que sur un nombre limité d'individus (3 à 6 selon les études).

Afin de combler le manque de connaissance concernant les phénomènes régissant la libération des composés d'arôme, des travaux de recherche sont conduits depuis plusieurs années à l'UMR Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires (Saint-Eve, 2006; Atlan, 2007; Lauverjat, 2009; de Loubens, 2010). Notamment, un premier modèle mécanistique décrivant la libération des composés d'arôme lors des principales étapes de déglutition par l'homme a été proposé dans le cas de la consommation d'un produit semi-liquide, le yaourt brassé (Atlan, 2007). Il repose sur des bilans matière entre les différents compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée.

Le présent travail de thèse propose d'approfondir et de compléter la démarche de modélisation proposée par Atlan (2007). Son objectif final est d'identifier et de quantifier les mécanismes relatifs au produit, à l'individu et/ou à l'interaction produit-individu qui contrôlent la libération des stimuli olfactifs au cours de la consommation d'un aliment mastiqué. Cette problématique de recherche s'articule autour de différents étapes :

- **la simplification et la validation du modèle développé par Atlan (2007), sur d'autres produits liquides et semi-liquides de type fluides newtoniens** (seuls les yaourts avaient été testés auparavant) et sur d'autres composés d'arôme que ceux étudiés précédemment. Cette étape permettra notamment d'étudier et de mieux comprendre le rôle du résidu pharyngé post-déglutition et de la viscosité des aliments liquides ou semi-liquides sur la cinétique de libération des composés d'arôme ;
- **l'extension du modèle à des produits solides nécessitant une mastication.** La manipulation intra-orale nécessaire à l'ingestion des aliments solides n'a pas été, à notre connaissance, totalement formalisée dans les modèles mécanistiques existants (de Roos et Wolswinkel, 1994; Hills et Harrison, 1995; Harrison et al., 1998). Il serait donc intéressant de combler ce manque. Pour cela, le nouveau modèle développé sera confronté aux données de libération des composés d'arôme *in vivo* acquises sur un grand nombre d'individus, représentatifs de la population générale (seuls 8 juges avaient été testés auparavant), et sur deux molécules d'arôme différentes.

Pour mener à bien ce travail, la démarche de recherche proposée s'appuie sur des approches complémentaires, à la fois théoriques et expérimentales :

- **des mesures *in vivo***, comprenant le suivi de la libération des stimuli odorants et la mesure des caractéristiques physiologiques des individus participant à l'étude ;
- **des mesures *in vitro*** de propriétés physico-chimiques des composés d'arôme et du bol alimentaire en cours de formation ;
- **des développements *in silico*** (modélisation des mécanismes de transfert) basés sur la description de la consommation d'un produit alimentaire et sur l'exploration des données *in vivo* et *in vitro*.

La structure de ce manuscrit s'articule autour de cinq grandes parties.

La première partie de ce document, intitulée « Bibliographie », propose un bilan des connaissances qui permettent de mieux comprendre comment s'effectue la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire (mastiqué ou non). Les grandeurs physiologiques et les caractéristiques des matrices alimentaires (composition et rhéologie) intervenant dans la libération des composés d'arôme au cours de la consommation seront successivement présentées. Puis un état de l'art concernant les outils qui sont à notre disposition pour modéliser la libération des

composés d'arôme sera exposé.

La seconde partie de ce document expose les deux étapes de la démarche de modélisation développée dans ce travail de thèse. Le premier modèle concerne la prédiction de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide. Le second modèle s'attache à décrire cette même libération dans le cas de la consommation de produits solides qui vont nécessiter une mastication. Chaque fois, la sphère oro-naso-pharyngée est présentée comme un système composé de plusieurs compartiments échangeant de la matière au cours du temps. Les hypothèses et les mécanismes considérés à chaque étape de la consommation sont formalisés mathématiquement.

Dans la troisième partie de ce manuscrit, les matériels et méthodes mis en œuvre dans le cadre du travail expérimental de cette thèse sont décrits. Pour cela, les produits alimentaires étudiés, les protocoles de détermination *in vitro* (caractéristiques physico-chimiques des produits et des composés d'arôme) et *in vivo* (acquisition des données de libération en temps réel et caractérisation physiologique des individus) seront présentés successivement. Enfin, la détermination des paramètres liés à l'interaction produit-individu seront également présentés.

Les principaux résultats des travaux expérimentaux et de modélisation effectués au cours de cette thèse sont exposés dans **la quatrième partie de ce manuscrit**. Pour chaque modèle proposé, une étude de sensibilité est effectuée afin d'identifier les paramètres du modèle les plus influents sur la cinétique de libération des composés d'arôme. Puis, les modèles seront testés sur la base des résultats des expériences effectuées *in vivo*. Cette étape permettra de valider certaines hypothèses proposées pour la représentation des mécanismes dynamiques gouvernant la libération des composés d'arôme au cours de la consommation.

Enfin, la synthèse des différents résultats de ce travail ainsi que les perspectives seront exposées dans **la partie conclusive**.

Contexte de réalisation de la thèse

Le projet ANR SensInMouth a démarré en 2008 dans le cadre du Programme National de Recherche en Alimentation. Ce projet propose de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques et biochimiques, ainsi que les mécanismes physiologiques qui se produisent lors de la mastication des aliments. Il implique des partenaires complémentaires, présentant des connaissances en odontologie, physiologie, évaluation sensorielle, chimie et physico-chimie, rhéologie, tribologie, génie des procédés et modélisation :

- des industriels agroalimentaires (Bel et Soredab),
- le laboratoire de Rhéologie de Grenoble,
- DIDO, la faculté dentaire de Clermont-Ferrand,
- l'UMR INRA/Agrosup Dijon, Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation (CGSA, Dijon),
- et l'UMR INRA/AgroParisTech, Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires (GMPA, Grignon).

Ces partenaires sont impliqués à différents niveaux dans les cinq groupes de travail du projet (cf. figure 1).

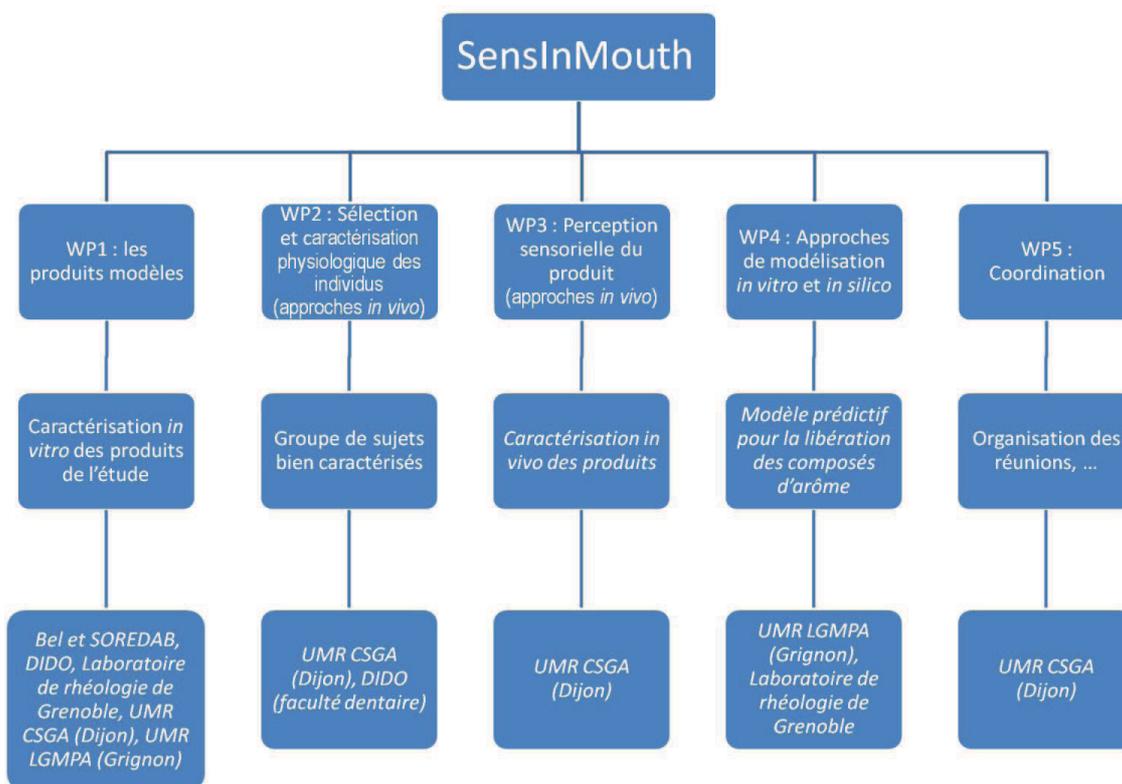


FIGURE 1 – Représentation schématique des groupes de travail du projet SensInMouth

Cette thèse s'inscrit dans le groupe de travail n°4 : approche de modélisation *in vitro* et *in silico*. Il représente le dernier « maillon de la chaîne », puisqu'il intègre les données acquises dans les autres groupes de travail. Il a pour but d'identifier les principaux mécanismes physiques et physico-chimiques expliquant la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide. Pour cela, un modèle mécanistique de libération des composés d'arôme prenant en compte la mastication sera développé.

Ce modèle sera ensuite confronté à des données expérimentales de libération *in vivo*, obtenues sur un grand nombre d'individus consommant différents types de matrices fromagères aromatisées. Pour effectuer cette comparaison *in vivo/in silico*, les grandeurs physiologiques des individus ainsi que les propriétés physico-chimiques des composés d'arôme seront mesurées expérimentalement puis intégrées au modèle.

En terme de perspectives, l'objectif serait d'obtenir des modèles prédictifs de la libération des stimuli en relation avec les propriétés des produits et leur perception. A long terme, ces modèles dont les bases ont été développées dans le projet SensInMouth, permettraient d'acquérir des connaissances utiles à la formulation de produits pour répondre à des critères nutritionnels (réduction de la quantité de matière grasse, de sel et/ou de sucre par exemple) et d'acceptabilité des produits par les consommateurs.

Première partie

Bibliographie

Introduction

Cette première partie bibliographique a pour but de faire le point sur les connaissances scientifiques dans plusieurs domaines, pertinentes pour la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire (liquide ou solide).

Lors de la consommation d'un aliment, une succession de plusieurs étapes va conduire à la libération des molécules sapides et volatiles responsables des stimuli sensoriels à l'origine des perceptions gustatives et olfactives. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude des composés d'arôme. Ce sont des molécules de petites tailles pouvant appartenir à différentes familles chimiques. Elles ont comme propriétés communes d'être volatiles et odorantes dans des conditions normales de pression et de température. Présentes en faible concentration dans les produits alimentaires, ces molécules peuvent interagir avec les composants de la matrice alimentaire et ainsi moduler la perception sensorielle de l'aliment au cours de sa consommation.

Trois grandes étapes peuvent être identifiées pour ce processus de perception olfactive (cf. figure 2) :

- **étape 1 : libération des composés d'arôme depuis l'aliment vers la salive ou l'air de la cavité buccale ;**

- **étape 2 : transfert des composés d'arôme de l'espace buccal à l'espace nasal ;**

- **étape 3 : génération d'un stimulus au niveau des récepteurs olfactifs, puis transduction et intégration de ce signal (ce qui permet la création d'une perception sensorielle).**

La **première étape** de ce processus de perception olfactive (cf. figure 2) a lieu lors de la manipulation intra-orale de l'aliment. Cette phase est constituée d'un ensemble de processus qui s'enchaînent et se coordonnent afin de transformer les aliments mis en bouche en un bol cohésif qui sera ensuite digéré. Son déroulement dépend de 3 grands types de facteurs :

1. **les facteurs liés au produit** (composition, structure et propriétés rhéologiques). La mobilité des solutés au sein du produit (transport) et vers la salive ou la phase gazeuse (transfert), va être motrice de la libération des composés d'arôme en bouche. La libération peut donc être caractérisée par des propriétés thermodynamiques dont des coefficients de partage (répartition d'un composé d'arôme dans différentes phases en contact en fonction de son affinité avec chacune d'entre elles) et des coefficients de diffusion et/ou de transfert de matière ;
2. **les facteurs liés à la physiologie et l'anatomie du consommateur** (volumes des compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée, flux salivaires, composition de la salive, travail masticatoire, etc.) ;
3. **les paramètres liés à l'interaction produit-consommateur** (adaptation du comportement masticatoire de l'individu au produit consommé, quantité et nature du dépôt de produit restant en bouche suite à la déglutition, etc.).

La **deuxième étape** du processus de perception olfactive va être déterminée par la déglutition. C'est l'étape clé permettant la propulsion du bol alimentaire dans le pharynx puis l'œsophage afin d'atteindre l'estomac. A cette occasion, une grande quantité de composés d'arôme est libérée vers la cavité nasale. Suite à la déglutition, un dépôt de produit aromatisé va se déposer sur les parois du

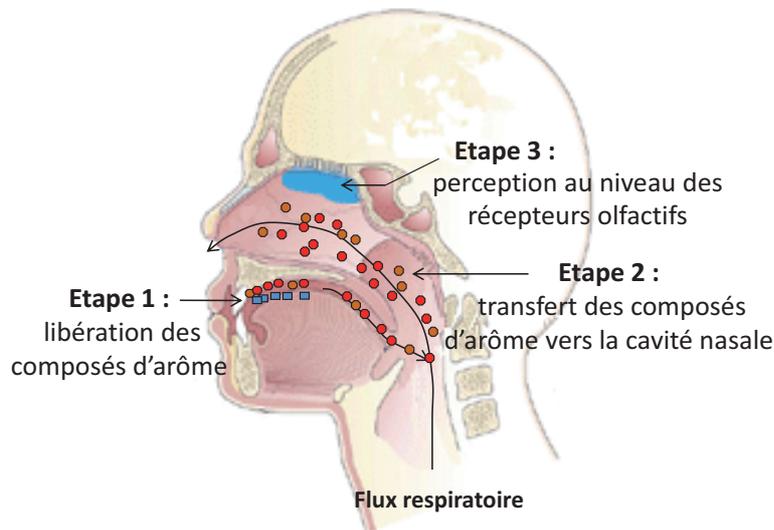


FIGURE 2 – Les étapes menant à la génération puis à la perception olfactive lors de la consommation d'un produit alimentaire

pharynx. Il sera à l'origine de la persistance aromatique, et va donc également contribuer à générer les stimuli olfactifs, même lorsqu'il n'y a plus de produit en bouche.

Enfin, **la troisième étape** de ce processus permet la génération d'un stimulus sensoriel puis sa conversion en perception.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre et de modéliser mathématiquement les étapes 1 et 2 correspondant à la libération du stimulus depuis l'aliment jusqu'aux récepteurs olfactifs. Cette partie bibliographique a donc pour but :

1. de présenter les mécanismes et paramètres physiologiques impliqués dans la libération des composés d'arôme ;
2. de comprendre le rôle des matrices alimentaires (d'un point de vue structural et rhéologique) sur cette libération ;
3. et enfin d'analyser les différents types de modèles qui ont été développés pour simuler la dynamique de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit alimentaire.

L'analyse de ces différents points permettra de réaliser un bilan de l'ensemble des connaissances actuelles sur les mécanismes de libération des composés d'arôme à partir des matrices alimentaires et d'étudier leur intégration dans des modèles de libération.

Chapitre 1

Grandeurs et mécanismes physiologiques impliqués dans la libération des composés d'arôme et leur perception

L'objectif de cette partie est d'identifier les étapes, mécanismes et grandeurs physiologiques impliqués dans la consommation d'un aliment et donc d'identifier la connaissance à notre disposition pour la modélisation de la libération des composés d'arôme.

Dans la littérature, différents travaux se sont attachés à décrire les étapes physiologiques de la mastication et la déglutition de produits alimentaires (Dodds et al., 1990; Buettner et al., 2001; Hiimae, 2004; Okada et al., 2007). Dans cette partie, trois grandes étapes seront considérées :

- la phase buccale préparatoire à la déglutition, au cours de laquelle aura lieu la manipulation intra-orale de l'aliment ;
- la phase pharyngée de la déglutition ;
- la respiration et l'olfaction.

1.1 La phase buccale préparatoire à la déglutition

La première étape de l'ingestion d'un aliment est sa mise en bouche puis sa manipulation intra-orale. Cette étape est définie comme **la phase buccale préparatoire à la déglutition**, où les aliments vont être fragmentés et déstructurés jusqu'à former un ensemble cohésif appelé « bol ». Ce bol pourra alors transiter par le pharynx et l'œsophage avant d'être plus amplement digéré dans les différents étages du tube digestif.

La déstructuration de l'aliment va permettre de libérer des composés volatils dans la salive et dans l'air de la cavité buccale. Dans cette partie, nous allons voir comment la physiologie de la bouche peut influencer la libération de ces molécules.

1.1.1 Anatomo-physiologie de la cavité buccale et gestion des aliments

La figure 1.1 permet de visualiser les différents éléments délimitant la cavité buccale :

- **le voile mou** (ou voile du palais ou vélopharynx), qui va également permettre à la bouche de rester hermétique au cours de la manipulation intra-orale ;
- **les dents**, qui vont contribuer à la déstructuration de l'aliment ;
- **la langue**, qui va également contribuer à la déstructuration de l'aliment et permettre la progression du bol alimentaire dans la bouche ;

- et enfin **la salive**, qui va hydrater les aliments et initier leur digestion par dégradation enzymatique.

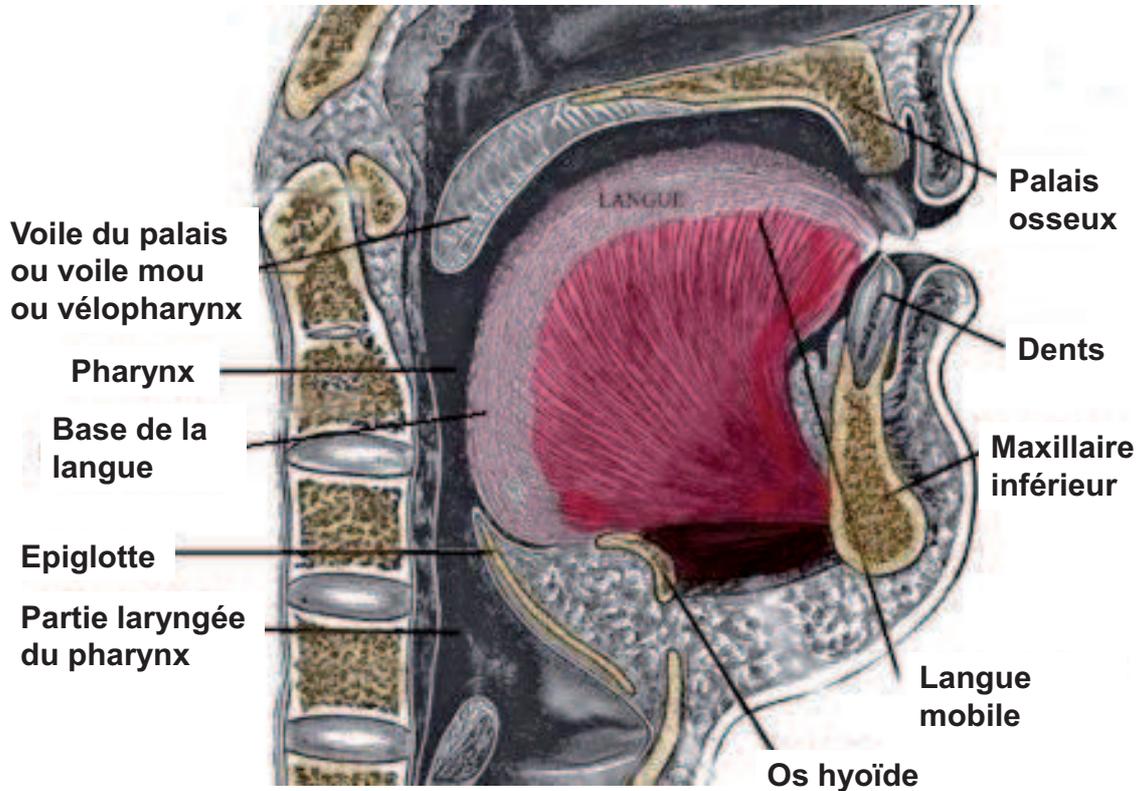


FIGURE 1.1 – Anatomie de la cavité buccale (IFCNS, 2011)

1.1.1.1 Dimensions de la cavité orale

La cavité orale est une cavité irrégulière de volume variable en fonction de l'importance de l'ouverture buccale. Son volume et sa forme changent en fonction de la posture des mâchoires, comme c'est le cas lors de la mastication et de la déglutition par exemple.

On trouve dans la littérature plusieurs méthodes permettant de mesurer le volume moyen de cette cavité buccale sur des individus au repos (rhinométrie acoustique, tomographie à densité, imagerie à résonance magnétique, dissection de cadavres). Les résultats des différentes études de mesures de la cavité buccale sont présentées dans le tableau 1.1. On observe que le volume buccal des femmes est légèrement inférieur à celui des hommes. On remarque également que les valeurs mesurées sont assez hétérogènes d'une étude à l'autre. Ces disparités peuvent en partie s'expliquer par les différentes méthodes de mesures employées et par le nombre plus ou moins important d'individus recrutés (de 12 à 120 selon l'étude considérée, cf. tableau 1.1). Mais il semblerait également que la position de la langue au repos et la forme du palais des individus soient à l'origine des différences de volumes intra-oraux entre les individus (Bourdiol et al., 2010). Ainsi, certains individus présentent une position haute de la langue au repos (résultant à des volumes intra-oraux très faibles), et d'autres à l'inverse présentent une position basse de la langue au repos (résultant à des volumes intra-oraux élevés).

Tableau 1.1 – Volumes et surfaces de la cavité buccale (\pm écart type) mentionnés dans la littérature

Paramètre	Nombre d'individus	Valeurs	Méthode utilisée	Référence
Volume buccal	16	$40 \pm 8 \text{ cm}^3$	pharyngomètre (ondes acoustiques)	Eckmann et al. (1996)
	120	$31.59 \pm 10.7 \text{ cm}^3$ (F) et $32.95 \pm 9.1 \text{ cm}^3$ (H)	pharyngomètre (ondes acoustiques)	Xue et Hao (2006)
	20	99.5 cm^3 (H), 79.9 cm^3 (F)	mesure directe sur des cadavres	Newcombe et Russell (1989)
	20	$159.78 \pm 20.24 \text{ cm}^3$	imagerie à résonance magnétique	Iida-Kondo et al. (2006)
	50	0 cm^3 pour 10 individus, $8.9 \pm 4.8 \text{ cm}^3$ pour 40 individus	mesure à partir de moulages dentaires + céphalogrammes latéraux	Bourdiol et al. (2010)
	12	$31.59 \pm 10.7 \text{ cm}^3$ pour 7 individus, $32.95 \pm 9.1 \text{ cm}^3$ pour 5 individus,	pharyngomètre (ondes acoustiques)	Mishellany-Dutour et al. (2011)
Surface interne de la bouche	20	$215 \pm 12.7 \text{ cm}^2$	mesure directe sur des moulages	Collins et Dawes (1987)
	57	$166.4 \pm 21.8 \text{ cm}^2$ (H) et $154.7 \pm 24.2 \text{ cm}^2$ (F)	mesure directe sur des moulages	Kerr et al. (1991)

H = Homme

F = Femme

1.1.1.2 Rôle de la langue dans la gestion des aliments

La langue est formée de muscles striés squelettiques, recouverts d'une muqueuse. Elle joue un rôle important pendant la mastication et la progression du bol alimentaire dans la bouche, ainsi que pendant la déglutition :

1. durant la mastication, le mouvement de la langue, coordonné à celui des joues permet de malaxer la nourriture, de la replacer entre les dents, et de la mélanger à la salive ;
2. lors de la progression du bol alimentaire, la langue possède une fonction complémentaire à celle du voile du palais et permet de rendre la bouche hermétique au passage prématuré des aliments dans le pharynx ;
3. au moment d'avaler, la langue propulse le bol alimentaire dans le pharynx en direction de l'œsophage.

1.1.1.3 Le voile du palais et son rôle de barrière entre la cavité orale et l'oropharynx

Le voile du palais, appelé également voile mou ou vélopharynx, est situé à l'arrière de la bouche (figure 1.1). Il définit la limite arbitraire entre l'oropharynx et le rhinopharynx. Il joue le rôle de cloison musculo-membranaire lorsqu'il s'abaisse par contraction, et par conséquent :

- il permet d'isoler la cavité buccale des voies aériennes supérieures et de ne pas interrompre la respiration pendant la phase préparatoire buccale ;
- il rend la bouche hermétique lorsqu'elle contient des aliments, s'opposant ainsi au passage prématuré des aliments dans le pharynx.

Des études ont toutefois montré que certaines personnes avaient la capacité de soulever le voile du palais lors de la mastication d'un aliment (par des mouvements vigoureux des joues et surtout de la mâchoire) et ainsi de laisser passer les composés d'arôme avant la déglutition (Buettner et al., 2002; Normand et al., 2004; Buettner et Schieberle, 2000b). L'amplitude et la fréquence de l'ouverture du voile du palais dépendent de l'individu et du type d'aliment consommé (Buettner et al., 2002).

De plus, Matsuo et al. (2005; 2010) ont mis en évidence par vidéofluorographie que l'élévation et la fréquence d'ouverture du voile mou du palais étaient moindres lors des phases inspiratoires de la manipulation intra-orale des aliments. Les auteurs ont également observé que le palais mou s'élève lors de 76 % des cycles masticatoires en moyenne, mais que cette fréquence d'ouverture varie entre 33 et 100 % selon les individus.

Enfin, l'utilisation de la vidéofluorographie a permis de mettre en évidence différents types d'ouvertures du voile du palais : le « push-up » (le voile du palais est poussé en arrière par la langue), le « pull-up » (le voile du palais s'élève indépendamment de la langue), et le « push-pull » (combinaison successive des deux mécanismes précédents) ((Matsuo et al., 2005, 2010)).

La position du voile du palais est donc un paramètre physiologique clé dans les transferts de composés volatils au cours de la phase buccale préparatoire à la déglutition.

1.1.1.4 Rôle de la muqueuse buccale

Lors de la consommation d'un aliment, **les molécules d'arôme libérées du produit peuvent venir s'adsorber sur un film de salive tapissant les muqueuses buccales (et pharyngées)** (Buettner et al., 2001). Ce mécanisme d'adsorption, particulièrement observé pour les composés hydrophiles, peut retarder l'arrivée de certaines molécules au niveau de la cavité nasale (et donc retarder la perception aromatique) (Plug et Haring, 1994), mais aussi prolonger leur libération.

1.1.2 Salivation

1.1.2.1 Principales fonctions de la salive lors de la manipulation intra-orale des aliments

La salive est un liquide biologique sécrété par les glandes salivaires, à l'intérieur de la bouche. En raison de ses propriétés physico-chimiques, elle a de multiples effets sur les aliments, et son principal rôle va d'être **la lubrification des muqueuses, et l'hydratation et la dilution des aliments** dès leur mise en bouche (Pedersen et al., 2002). Cette hydratation va avoir trois conséquences majeures :

1. **une facilitation de la mastication et de la déglutition** (formation d'un bol alimentaire aisément propulsable dans l'œsophage) ;
2. **une action sur la libération des composés d'arôme, en influençant la volatilité des composés d'arôme entre l'aliment, la salive et l'air en bouche** (van Ruth et Roozen, 2000; Taylor et al., 2000). Les différences de solubilisation des composés d'arôme dans la salive ainsi que l'existence de flux salivaires intra- et inter- individuels très variables vont être en partie responsables des différences de libération et de perception aromatiques entre les individus (Buettner, 2002b) ;
3. **une initiation de la digestion enzymatique**, notamment par la mise en contact de l'amidon et des triglycérides de l'aliment avec l'amylase salivaire et la lipase linguale (ces enzymes ne sont toutefois pas les seules présentes dans la salive puisque l'on trouve également la présence de protéases (Neyraud et al., 2009)).

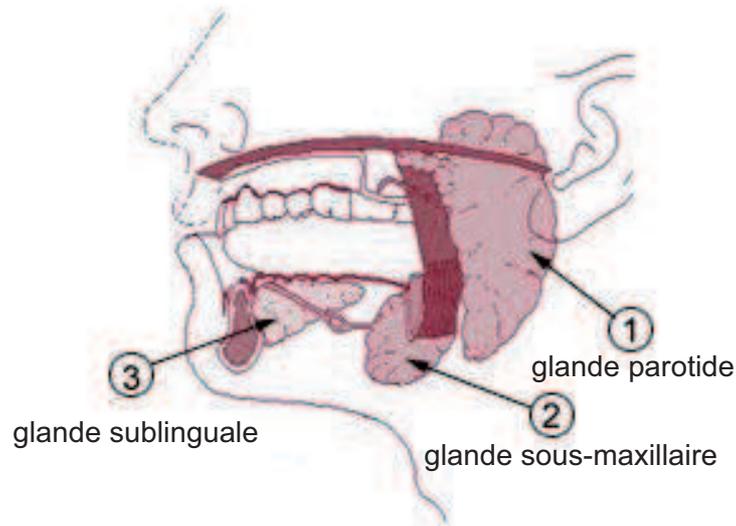


FIGURE 1.2 – Localisation des glandes salivaires chez l’homme (http://fr.wikipedia.org/wiki/Glande_salivaire, site mis à jour le 29/03/2011)

1.1.2.2 Localisation des sécrétions salivaires

La salive est produite par trois paires de glandes majeures, dont la localisation est indiquée sur la figure 1.2. La répartition de la sécrétion entre les différentes glandes se fait de la façon suivante (Pedersen et al., 2002; van Aken et al., 2007) :

- **les glandes parotides** produisent 20 % et jusqu’à la moitié du volume de salive en bouche en condition stimulée. Leurs sécrétions sont presque exclusivement séreuses (salive fluide, aqueuse et sans mucine) ;
- **les glandes sous-maxillaires** contribuent à hauteur de 65 % du volume de salive produit en condition non-stimulée. Leurs sécrétions sont mixtes, avec une prédominance de cellules séreuses ;
- et **les glandes sublinguales** produisent de 7 à 8 % du volume salivaire. Leurs sécrétions sont également mixtes, mais la salive produite est globalement riche en mucine.

On trouve également des glandes salivaires mineures localisées dans la muqueuse de la langue, les joues, les lèvres et le palais. Ces glandes produisent moins de 10 % du volume total de salive. Il est important de noter qu’en condition stimulée, la contribution des différentes glandes peut être totalement modifiée (cf. tableau 1.2).

Tableau 1.2 – Comparaison des propriétés de la salive en condition non stimulée/stimulée

Origine	Non stimulée	Stimulée
	Glandes sublinguales et sous-maxillaires (70 %)	Glandes parotides (80 %)
Flux salivaire	0.3-0.4 mL/min	0.9-1.3 à 7 mL/min
pH	6-7	7.4 – 7.8
Concentration en protéines	1.1 à 1.3 mg/mL	0.7 mg/mL
Quantité de mucines	+++	+

1.1.2.3 Structure et composition chimique de la salive

La salive est un système complexe composé simultanément de plusieurs phases : liquide, gazeuse (bulles), et gel. Sa structure en réseau permet de l'assimiler à un gel présentant un caractère faible et qui permet la formation d'un film de 40 μm à 60 μm d'épaisseur sur les surfaces orales (Lagerlof et Dawes, 1984; Collins et Dawes, 1987; van Aken et al., 2007).

Bien qu'il existe des variations de concentrations des constituants salivaires considérables au cours de la journée (van Aken et al., 2007; Dawes, 2008), la salive est majoritairement composée :

- d'eau (99.5 %);
- de protéines (0.3 %) : glycoprotéines (dont mucines), enzymes, immunoglobulines et peptides;
- et de substances inorganiques (0.2 %) : électrolytes tels que Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- .

Chez un individu donné, les concentrations en électrolytes et en protéines sont influencées par différents facteurs tels que le type de glande considéré, le débit salivaire, la durée et la nature de la stimulation, etc. Toutefois, les proportions des protéines présentes dans la salive d'une glande particulière semblent être indépendantes de la nature du stimulus (Dawes, 2008).

1.1.2.4 Stimulation salivaire et flux sécrétoires

La salivation est un acte réflexe. Chez un individu au repos, le volume de salive présent en bouche est d'approximativement 1.1 mL (Lagerlof et Dawes, 1984), et son flux salivaire basal (c'est-à-dire non stimulé) est en moyenne de 0.5 mL/min.

La présence de stimuli sensoriels (nourriture/substances irritantes dans la bouche, la vue ou l'odeur d'un aliment) peut stimuler ce flux salivaire, et l'augmenter de façon significative par rapport à une condition non stimulée (van Aken et al., 2007). Des auteurs ont ainsi reporté des valeurs de flux allant jusqu'à 7.4 mL/min (van Ruth et Roozen, 2000; Pedersen et al., 2002; Gaviao et al., 2004; van Aken et al., 2007).

En outre, certains auteurs ont mis en évidence que le flux salivaire obtenu avec une stimulation mécanique artificielle (utilisation de parafilm par exemple) était bien inférieur à un flux salivaire en condition de consommation réelle. Par exemple, Gaviao et al. (2004) ont trouvé un flux salivaire moyen de 1.4 mL/min avec une stimulation par parafilm, contre des flux variant entre 7.32 et 8.64 mL/min en condition de consommation réelle. Globalement, les flux salivaires mesurés au cours de la consommation varient entre 3 à 8.64 mL/min (cf. tableau 1.3).

Tableau 1.3 – Récapitulatif des valeurs de flux salivaire en cours de consommation mentionnées dans la littérature

Référence de l'étude	Flux salivaire en cours de consommation	Méthode de mesure	Type d'aliment testé	Nombre de sujets
Watanabe et Dawes (1988)	de 4 ± 1.4 mL/min à 6.7 ± 1.7 mL/min	Méthode de pesée d'expectorats	riz bouilli, carotte crue, gâteau à la rhubarbe	16
Gaviao et al. (2004)	de 7.32 à 8.64 mL/min (avec des écarts-types de 3.5 à 5 mL/min)	Méthode de pesée d'expectorats	aliments de type toast et gâteaux	16
Tarrega et al. (2011)	3 à 6 mL/min (écarts-types de 1 mL en moyenne)	Flux salivaire = quantité d'eau incorporée/temps de mastication	matrices fromagères modèles	5

Pour récapituler, le flux salivaire est fonction de nombreux paramètres tels que :

- le sujet et son état d'hydratation, son statut nutritionnel, son état émotionnel, la nature et la durée de la stimulation, etc. (Pedersen et al., 2002) ;
- le produit consommé et sa teneur en eau, ainsi que son niveau d'hydratation nécessaire avant déglutition.

Etant donnée la grande variabilité du flux salivaire, et le nombre de paramètres l'affectant, il est donc important d'en obtenir une mesure fiable lors d'études *in vivo*.

1.1.2.5 Salive et libération aromatique

L'influence de la salive sur libération des composés d'arôme a été largement étudiée, à la fois *in vivo* et *in vitro*, avec de la salive réelle (van Ruth et Roozen, 2000; Buettner, 2002a,b; Genovese et al., 2009) ou de la salive artificielle (van Ruth et al., 2000; Friel et Taylor, 2001; Genovese et al., 2009), et sur diverses matrices alimentaires : solutions aqueuses modèles (Friel et Taylor, 2001; Buettner, 2002b), émulsions (van Ruth et al., 2001), légumes (van Ruth et Roozen, 2000; van Ruth et al., 1995, 1996), aliments complexes tels que des crèmes desserts (Odake et al., 1998), et du vin (Genovese et al., 2009). **Les résultats de ces études montrent que la salive influence la libération des composés d'arôme, essentiellement par un effet de dilution ou par une interaction avec les composés volatils.**

Cependant, aucune observation générale ne peut être établie à partir des différentes études, parce que l'effet de la salive peut être différent en fonction du composé volatil (Buettner, 2002a,b), de la composition de la salive choisie (van Ruth et al., 1996; Odake et al., 1998; van Ruth et al., 2001; Friel et Taylor, 2001; Genovese et al., 2009), du taux de dilution fixé (van Ruth et al., 2001), de la matrice étudiée (van Ruth et Roozen, 2000), ou encore de la durée d'incubation de la salive avec l'aliment (entre 1 minute à 3 heures selon les conditions expérimentales). Les principaux résultats des études sont présentés ci-dessous.

Tout d'abord, **différents types de composition de salive artificielle ont été étudiés.** De nombreuses études (van Ruth et al., 1996; Odake et al., 1998; van Ruth et al., 2001) se réfèrent à la composition proposée par van Ruth et al. (1995). Toutefois, bien que cette composition soit exhaustive (sels, mucine de porc, amylase et eau), elle reste critiquable, puisque la quantité de mucine choisie (2 %) est 10 fois plus élevée que celle que l'on trouve dans la salive réelle (van Aken et al., 2007).

Friel et Taylor (2001) ont étudié l'effet du type de mucine (issue de glandes submaxillaires bovines ou issue de l'estomac de porc), **ainsi que l'effet de la présence de sels sur la libération des composés d'arôme** à partir de solutions de saccharose. Dans cette étude, la quantité de mucine choisie est proche de celle de la salive réelle (0.2 %). Les auteurs ont constaté qu'en terme d'effets sur la libération aromatique, la mucine gastrique de porc (moins chère) est un substitut approprié de la mucine bovine (plus chère mais ressemblant davantage à la mucine présente dans la salive humaine). Ils ont également observé que la présence de sels dans la salive provoque une modification des interactions entre composés d'arôme et mucine. Cet effet résulte d'un changement d'état conformationnel de la mucine. L'importance de l'ajout de sels dans la salive artificielle a également été soulignée par van Ruth et al. (2001), qui ont constaté lors de l'étude de solutions aqueuses ou d'émulsions que la salive ne peut pas être remplacée par de l'eau sans modifier le partage des composés d'arôme entre les phases.

L'impact du ratio « salive/produit » sur la libération des composés d'arôme a également été étudié dans diverses matrices alimentaires (van Ruth et al., 1996, 2001). Selon le type d'aliments testés, les résultats ne sont pas les mêmes. Par exemple, pour des aliments pauvres en matières grasses (légumes), van Ruth et al. (1996) ont constaté que la salive agissait d'une manière équivalente à l'eau et qu'elle ne modifiait pas les coefficients de partage air/produit. En revanche,

van Ruth et al. (2001) observent un effet de dilution de la salive dans des systèmes modèles émulsionnés. Ces effets sont dus à des différences de solubilités et d'affinités des composés d'arôme pour les phases aqueuse (salive) et grasse.

Enfin, seuls quelques auteurs ont étudié l'effet combiné de la mastication et de la salive sur la libération des composés d'arôme à partir d'aliments semi-liquides ou solides. Van Ruth et al. (1995, 2000) et Odake et al. (1998) ont créé des systèmes de bouches artificielles pouvant simuler la mastication afin d'étudier la libération de composés d'arôme à partir d'aliments pauvres en matière grasse (légumes) ou de crèmes desserts. Van Ruth et al. (1995; 2000) ont constaté que l'augmentation du volume de salive diminuait la libération de composés d'arôme à partir des légumes étudiés (poivrons et haricots). Toutefois, la mastication présente un effet inverse (augmentation de la libération des composés d'arôme). Au cours de la manipulation intra-orale des aliments, il y a augmentation du volume de la salive, simultanément à l'action mécanique de la mastication. Ces deux mécanismes ayant des effets inverses sur la libération des composés d'arôme pour les aliments solides, il n'est donc pas possible de prédire, à partir de ces études, la libération des composés d'arôme qui aura lieu *in vivo*.

Le tableau 16.1 donné dans l'annexe A (p.241) récapitule l'ensemble des résultats trouvés lors de l'étude du rôle de la salive sur la libération des composés d'arôme. **Les différences de protocoles expérimentaux** (*in vivo/in vitro*, composition de la salive, taux de dilution, aliment choisi, temps de mise en contact entre la salive et l'aliment) **rendent les comparaisons entre les études délicates et les conclusions peu claires quant à l'effet de la salive sur la libération des composés d'arôme. D'autre part, ces effets sont aussi dépendants de la nature du composé d'arôme (hydrophile/hydrophobe).**

Toutefois, plusieurs effets de la salive sur la libération des composés d'arôme peuvent être retenus :

- **le rôle des propriétés chimiques (composition et activité enzymatique) de la salive** : les composés aromatiques peuvent être adsorbés à différents degrés au niveau de la salive tapissant la muqueuse buccale (Buettner, 2002b). Ces interactions physico-chimiques peuvent être de diverses natures, en fonction de la structure chimique du composé d'arôme (Friel et Taylor, 2001; Buettner, 2002b) :
 - liaison hydrophobe,
 - liaison carbohydrate-carbohydrate,
 - pont avec liaison calcium ;
 la salive peut également dégrader certains composés d'arôme par son activité enzymatique (Buettner, 2002a,b) ;
- **la quantité de salive présente en bouche peut moduler ces effets d'interaction et de dégradation (effet dilution)**. Ainsi, les coefficients de partage air/salive des composés hydrophobes augmentent pour des volumes croissants de salive (effet inverse pour les composés hydrophiles) (van Ruth et al., 2001) ;
- **lors de la consommation d'aliments solides, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution simultanée de la salive et du procédé de consommation** (mastication, puis déglutition). C'est l'ensemble de ces changements et non la salive seule qui gouverna la libération des composés d'arôme.

1.1.3 Manipulation intra-orale des aliments

1.1.3.1 La mastication

La durée de la phase buccale préparatoire à la déglutition est directement liée au volume de l'aliment ingéré, à sa texture et au taux d'hydratation du bol alimentaire qui se forme. Elle est donc variable selon le type d'aliment consommé. **On distingue deux grands types d'aliments qui ne vont pas**

être manipulés de la même façon en bouche : les « aliments liquides et semi-liquides », et les « aliments solides ».

- Les aliments liquides et semi-liquides mis en bouche se mélangent avec la salive pour former un bol qui s'accumule dans la partie arrière de la bouche (située entre le palais mou et la langue, au niveau de la zone d'étanchéité avec le pharynx). A partir d'un certain seuil d'accumulation, le bol est propulsé dans la gorge et va s'écouler le long des parois du pharynx et de l'œsophage (Hiimae, 2004).
- Les aliments solides en revanche, nécessitent une manipulation plus complexe afin de pouvoir être propulsés sans danger vers le pharynx :
 - l'action mécanique de la mastication va permettre la déstructuration des aliments solides et va les réduire en petites particules. Ce phénomène permet d'augmenter la surface de contact avec les enzymes de la salive et avec l'air de la bouche ;
 - l'hydratation par la salive va permettre la lubrification des particules alimentaires générées, et la présence de mucines va permettre de créer un agrégat cohésif : le bol alimentaire (Prinz et Lucas, 1995).

1.1.3.2 Localisation et rôle des muscles masticateurs

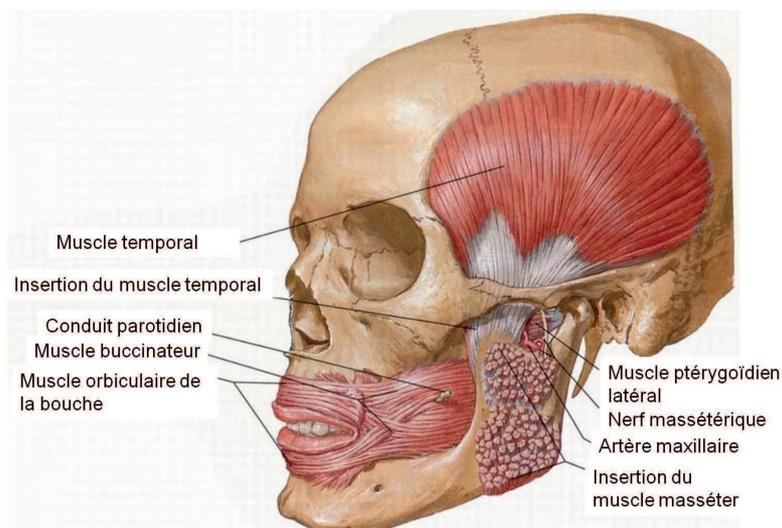


FIGURE 1.3 – Muscles de la mastication chez l'homme. Extrait de l'atlas d'anatomie de Netter.

Les muscles masticateurs sont des muscles puissants destinés à mobiliser l'articulation temporo-mandibulaire (cf. Figure 1.3 pour leur localisation). Leurs contractions provoquent des mouvements rythmiques de fermeture de la cavité orale par un mouvement d'élévation de la mandibule. Ces muscles travaillent de façon cyclique et coordonnée (Pionnier, 2003).

Les muscles des lèvres, des joues et de la langue participent également au travail de mastication des aliments. Le rôle musculaire de la langue est d'apporter les aliments entre les surfaces occlusives, tandis que celui des joues, antagoniste, permet de ramener vers l'intérieur de la cavité buccale les aliments passés dans le vestibule (zone située entre les joues et les dents) après avoir été broyés.

Les forces développées lors de la phase de broyage dépendent de l'individu et de la nature des aliments mâchés. Elles peuvent varier de 50 à 500 N. L'activité musculaire, qui peut être mesurée par électromyographie des masséters et des muscles temporaux (Mioche et al., 2002; Haahr et al., 2004), est moins forte chez les femmes que chez les hommes, et s'adapte à la texture en début de

mastication de l'aliment puis reste constante jusqu'à la déglutition. Pour ce qui est de la fréquence de mastication, elle décroît lorsque la taille et la concentration des particules à broyer augmentent (Prinz et Lucas, 1995).

1.1.3.3 Placement des aliments en bouche lors de la manipulation intra-orale

La dureté des aliments a un impact sur leur positionnement en bouche lors de la mastication. L'étude de Mestres et al. (2006) a montré que :

- lors de la consommation de gels «mous» (à caractère prédominant fluide et réversiblement déformables), tous les sujets positionnent le produit dans la partie frontale de la cavité orale, au niveau des incisives et des canines ;
- à l'inverse, lors de la consommation de gels «forts», ces derniers sont toujours soumis à l'action des molaires dans la partie arrière de la cavité orale, et le bol progressivement formé est conservé dans les joues afin d'être davantage dégradé ;
- pour les gels de forces intermédiaires, les sujets adoptent un état transitoire de mastication.

1.1.3.4 Description des grandes étapes de la mastication des aliments solides

Tous les aliments solides mis en bouche (quelle que soit leur taille ou leur texture) subissent un processus de mastication. Selon van der Bilt et al. (2006), on peut distinguer trois grandes étapes au cours de ce phénomène :

- **phase I du transport** : après ingestion, l'aliment est transporté à l'avant de la bouche au niveau des surfaces occlusales des post-canines ;
- **phase de transformation des aliments** : la nourriture est «travaillée» par une série de cycles masticatoires jusqu'à ce qu'elle forme un bol hydraté et cohésif. Plus les aliments sont difficiles à mâcher, plus le nombre de cycles masticatoires augmente ;
- **phase II du transport** : lorsque la nourriture est prête à être avalée, elle est propulsée à l'arrière de l'oropharynx où elle s'accumule jusqu'à ce qu'elle soit finalement avalée.

L'étape de déglutition constitue la dernière étape permettant de décrire une séquence complète d'ingestion alimentaire. L'ensemble de ce processus est soumis à des rétroactions sensorielles (notamment de texture) issues de la cavité orale (Hiimae, 2004).

1.1.3.5 Influence des caractéristiques de l'aliment sur la manipulation intra-orale

Certaines caractéristiques de l'aliment mis en bouche engendrent une adaptation des paramètres masticatoires (nombre de cycles et forces masticatoires, durée de mastication...) :

- **le volume de nourriture mis en bouche** : pour de grandes portions mises en bouche, les individus ont besoin de plus de temps et de cycles masticatoires (Gaviao et al., 2004; Fontijn-Tekamp et al., 2004; van der Bilt et al., 2006) avant de pouvoir déglutir ;
- **la composition des aliments** : les aliments secs (pauvres en eau et en matière grasse) nécessitent un plus grand nombre de cycles masticatoires (Gaviao et al., 2004). L'hypothèse mise en avant ici est que pour ce type de produits, le temps de résidence en bouche doit être important afin de permettre une sécrétion de salive suffisante pour la formation d'un bol qui puisse être bien hydraté (le flux salivaire moyen mesuré dans cette étude étant indépendant du type et du volume d'aliment consommé et par conséquent de sa quantité d'eau ou de matière grasse) ;
- **la rhéologie des aliments** :
 - plus un produit est dur, plus le nombre de cycles masticatoires (Engelen et al., 2005), le travail musculaire (Mioche et al., 2002, cf. figure 1.4) ou encore le temps de mastication

(Boland et al., 2006, cf. figure 1.5) sont élevés. Ces résultats ont été confirmés par Foster et al. (2006) ;

- la rhéologie a un effet sur la fréquence des cycles masticatoires. Foster et al. (2006) ont étudié l'influence de la plasticité et de l'élasticité d'un produit indépendamment de l'effet de la dureté sur la mastication. Les résultats de cette étude montrent que les propriétés rhéologiques de la matrice ont une influence sur la fréquence des cycles masticatoires, les produits plastiques étant mastiqués à une fréquence plus basse que les produits élastiques.
- **l'hétérogénéité de l'aliment** : dans un aliment complexe (gels de gélatine contenant des bouts de cacahuètes par exemple), les propriétés de la matrice alimentaire (gel de gélatine) peuvent influencer la fragmentation d'un autre constituant (les cacahuètes) (Hutchings et al., 2011). En fonction du type de matrice considéré (gels de gélatine ou chocolat dans leur étude), la matrice influence la mastication (nombre de cycles, fréquence et durée masticatoire), mais aussi la largeur de la distribution de la taille des particules de cacahuète du bol.

Ces résultats sont récapitulés dans le tableau 1.4.

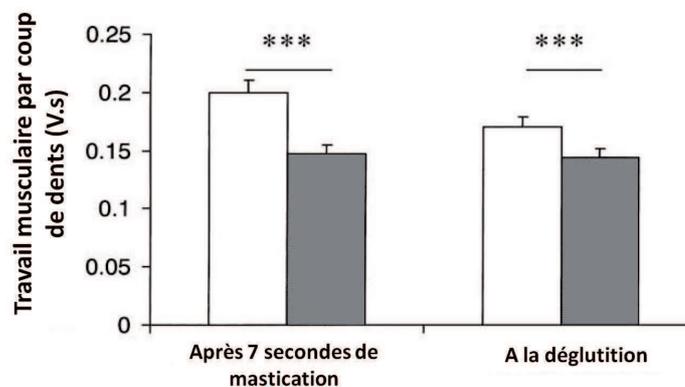


FIGURE 1.4 – Effet de la texture d'une viande sur l'activité musculaire au cours de la mastication (Mioche et al., 2002) Barres blanches : texture dure. Barres grises : texture tendre. Analyses statistiques effectuées par une anova 2-facteurs (***) $P < 0.0001$

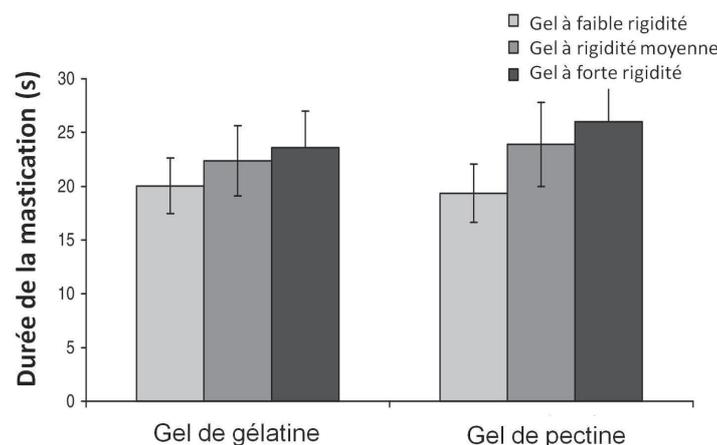


FIGURE 1.5 – Effet de la texture d'un aliment sur la durée de la mastication (Boland et al., 2006)

Tableau 1.4 – Récapitulatif de l'influence des caractéristiques d'un aliment sur la manipulation intra-orale

	Gamme de variation du paramètre	Nombre de cycles masticatoires	Temps de mastication	Travail masticatoire	Taille des particules
Volume d'aliment mis en bouche	- variation de volume de 2 à 12 cm ³ (Fontijn-Tekamp et al., 2004) - variation de volume de 3 à 9 cm ³ ou de 9 à 20 cm ³ (Gaviao et al., 2004)	X	X		
Composition de l'aliment	- variation du pourcentage d'eau de 5 à 35 (Gaviao et al., 2004) - variation du pourcentage de matière grasse de 4.7 à 31 (Gaviao et al., 2004)	X	X		
Rhéologie de l'aliment	- aliments modèles plastiques <i>vs</i> élastiques (Foster et al., 2006) - gels de modules d'élasticité de Young variant de 181 à 493 N.m ⁻²) (Boland et al., 2006) - viande dure <i>vs</i> tendre (force de cisaillement de 124 N et 83 N respectivement) (Mioche et al., 2002) - aliments présentant différentes forces à limite d'élasticité (variant de 1.9 à 43 N) (Engelen et al., 2005) - aliments modèles plastiques <i>vs</i> élastiques (Foster et al., 2006)	X	X	X	
Hétérogénéité de l'aliment	aliments hétérogènes (gels de gélatine/chocolat avec inclusions de cacahuètes (Hutchings et al., 2011)				X

1.1.3.6 Paramètres masticatoires et libération aromatique

La mastication, par la déstructuration de la matrice alimentaire, va libérer les composés d'arôme dans l'air et dans la salive de la bouche. Grâce à l'ouverture vélopharyngienne au cours de la mastication, une libération des composés d'arôme peut avoir lieu de manière assez régulière dans la cavité nasale de l'individu, même pendant les phases où ni le bol alimentaire, ni les phases aqueuses (comme l'excès de salive) ne sont avalées (Buettner et al., 2002; Hodgson et al., 2003). L'adaptation du comportement masticatoire d'un individu, en fonction des caractéristiques d'un aliment, est donc un paramètre clé pour la perception des composés d'arôme (Wilson et Brown, 1997). Le paragraphe ci-dessous présente quelques exemples de liens entre paramètres masticatoires et libération aromatique :

- la libération des composés d'arôme vers la salive augmente avec une plus grande efficacité masticatoire (van Ruth et Roozen, 2000) ;
- la libération des composés d'arôme dans l'air de la bouche augmente avec la durée de mastication (van Ruth et Roozen, 2000, étude sur des poivrons) ;
- des résultats controversés sur l'influence de la fréquence masticatoire sur la libération des composés d'arôme ont été observés :

- Pionnier et al. (2004a) n'ont trouvé aucune relation entre la fréquence masticatoire d'un individu et la concentration maximale en composés d'arôme libérés lors de la consommation de fromages modèles. La gamme de variation inter-individuelle des fréquences masticatoires de cette étude se situe entre 42.3 à 89.3 cycles/min ;
- à l'inverse, van Ruth et Buhr (2004) ont observé qu'une augmentation de la fréquence masticatoire (de 26 à 52 cycles/min) dans un système de bouche artificielle augmentait la concentration maximale de composés d'arôme libérés. Ce résultat peut être expliqué par la création d'une convection plus grande et par la génération de nouvelles surfaces d'échange avec la phase gazeuse environnante. Ces deux effets cumulés conduisent à une augmentation d'un transfert des composés d'arôme de la matrice vers la phase vapeur. En revanche, la vitesse de libération des composés d'arôme lors des 15 premières secondes de la mastication n'était pas influencée par la fréquence masticatoire. Les différences de résultats entre ces deux études peut s'expliquer notamment par les différences de conditions expérimentales (*in vivo vs in vitro* et gammes de fréquences masticatoires étudiées qui ne sont pas les mêmes) ;
- au cours de la consommation d'un aliment, la libération des composés d'arôme peut être influencée par la vitesse à laquelle les nouvelles surfaces sont créées lors de la mastication. Globalement, les différences de comportements masticatoires adoptés par les individus d'un produit à l'autre permettraient d'expliquer une grande partie de la variabilité de la libération des composés d'arôme (Wilson et Brown, 1997; Tarrega et al., 2008; Lauverjat, 2009). Ainsi, les auteurs observent qu'une baisse de la teneur en matière grasse dans des matrices fromagères augmente la libération aromatique des composés d'arôme suite à une libération plus importante à partir de la matrice et à un travail masticatoire plus intense.

Enfin, nous venons de voir qu'un individu adapte son comportement masticatoire :

- au type d'aliment consommé,
- et à la perception de l'évolution du bol alimentaire en cours de formation.

Cela montre bien la complexité de la manipulation intra-orale et les difficultés de prédiction de la libération aromatique dans ces conditions : la composition du produit influence la texture qui, à son tour, influence le comportement masticatoire. C'est finalement la combinaison de ces phénomènes, couplés à l'incorporation de salive qui va déterminer la libération des composés d'arôme.

1.1.4 Cinétique de formation du bol alimentaire pendant la phase buccale

1.1.4.1 Types de bols alimentaires formés en fonction de l'aliment consommé

La transformation de l'aliment en bouche et l'incorporation de salive n'est pas la même d'un aliment à l'autre. Pour les aliments liquides, une simple dilution par la salive a lieu, et ceci de façon très rapide car les temps de séjour en bouche restent très courts. En revanche, pour les aliments solides nécessitant d'être mastiqués, deux grands types d'aliments sont identifiables :

1. les aliments cassants, qui vont se fragmenter en petites particules individuelles. D'un point de vue rhéologique, ces aliments sont « fragiles » (puisqu'ils se cassent sous la déformation) et sont donc en opposition aux aliments « plastiques » (qui en revanche se déforment sans se rompre sous la déformation). Parmi ce type d'aliments, on trouve :
 - (a) des gels (comme la gelée d'agar, le riz cuit, et le poisson cru),
 - (b) des aliments riches en eau (comme la carotte, pomme crue et concombre),
 - (c) des aliments secs (type cacahuètes et noix).

Pour les deux premières catégories d'aliments (a et b), la teneur élevée en eau n'engendre pas d'incorporation significative de salive à l'aliment consommé (Kobayashi et al., 2010). Pour la dernière catégorie d'aliments, à teneur très faible en eau (c), c'est leur absence de solubilité dans la salive qui va engendrer la formation de particules individuelles au cours de la mastication. **Dans ces trois cas, le rôle de la salive est uniquement d'assurer une bonne cohésion du bol alimentaire** (Lucas et al., 2002).

2. **les aliments cohésifs, dont les particules se réagglomèrent.** Ces aliments sont hydratés par la salive au cours de la mastication. On trouve parmi ce type d'aliments :

- (a) la viande et les fromages,
- (b) des aliments présentant un comportement de type « poreux ou aéré » (comme le pain et gâteau),
- (c) des aliments secs (tels que les biscuits).

L'incorporation de salive lors de la mastication est un facteur important dans la détermination de la texture du bol qui sera formé. Son effet est particulièrement important dans les aliments de la catégorie (b) (type « poreux ou aéré »), puisque leur structure poreuse est favorable à l'absorption de liquide. Ainsi, le bol formé sera constitué de larges particules agglomérées (Yven et al., 2010a).

Yven et al. (2005) et Van Der Bilt et al. (2007) ont récemment démontré que l'incorporation de salive augmentait avec le temps de mastication et que la quantité d'eau du bol était un paramètre important pour initier la déglutition.

1.1.4.2 Caractéristiques de l'aliment consommé et propriétés mécaniques du bol alimentaire formé

Quelques auteurs ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques des bols au cours de la consommation. Plusieurs éléments ressortent de ces études :

1. **Plus l'aliment consommé est dur, plus il y a de salive incorporée dans le bol** (Yven et al., 2005, étude des propriétés de bols issus de deux types viandes). Toutefois, le bol issu de la viande la plus dure a un taux de matière sèche plus élevé que pour le bol issu de la viande la plus tendre (22.6 % *vs* 20.7 % de matière sèche). **Ce résultat**, également observé par Mioche et al. (2002) sur de la viande et par Tarrega et al. (2011) sur des fromages souligne **l'importance de la lubrification du bol pour la déglutition.**
2. **Une quantité plus importante de salive est incorporée dans les bols issus de fromages à faible teneur en matière grasse** (observations faites par Drago et al. (2011) et Tarrega et al. (2011) sur des fromages). Ce résultat avait été également précédemment observé par Gaviao et al. (2004) sur d'autres types d'aliments (gâteaux). **Le rôle de la matière grasse dans la cohésion du bol peut expliquer la moindre incorporation de salive en présence de matière grasse.**
3. **Enfin, des résultats contradictoires ont été trouvés concernant la teneur en eau des bols alimentaires :**
 - (a) Pour Loret et al. (2010), **la quantité d'eau dans les bols alimentaires est de 50% quel que soit le type de céréales consommé** (étude effectuée avec 3 types de céréales d'extraits sec initiaux très proches, variant de 91.7 % à 96.2 %). Cette étude montre donc que les taux d'incorporation de salive sont adaptés au type de céréales consommées, afin d'avoir un taux d'hydratation du bol final similaire pour tous les produits.

- (b) A l'inverse, pour Watanabe et Dawes (1988) et Drago et al. (2011), **plus l'aliment est riche en eau, plus il y a d'eau dans le bol final** :
- i. **le pourcentage d'eau dans le bol varie de 66 à 85 %** pour les fromages gélifiés de l'étude de Drago et al. (2011) (extraits secs initiaux variant de 16 à 42.6 %) ;
 - ii. **la gamme de teneur en eau des bols est beaucoup plus large pour l'étude de Watanabe et Dawes (1988), et varie de 28.2 %** (chocolat, aliment à faible teneur initiale en eau) **à 87.3 %** (pomme, aliment riche en eau). Cette importante variation s'explique par la diversité des aliments étudiés (extraits secs initiaux variant de 0.9 % à 84.7 %).

Ces différents résultats montrent que les taux d'incorporation de salive ne sont pas les mêmes d'un produit à l'autre et dépend notamment de la matière sèche initiale de l'aliment consommé. Watanabe et Dawes (1988) explique d'ailleurs qu'il y a une adaptation du temps masticatoire (plus l'aliment est initialement riche en eau, plus la mastication est courte) et des flux salivaires (variant de 3.15 à 4.94 mL/min dans son étude) en fonction du type d'aliment consommé.

Finalement, l'ensemble de ces études indiquent que la composition (teneur initiale en eau et en matière grasse) et la structure initiale des produits alimentaires consommés sont des facteurs qui vont moduler l'incorporation de salive dans le bol. La teneur finale en eau du bol n'est pas la même d'un produit à l'autre, mais elle semble être du même ordre de grandeur par catégorie d'aliments (céréales, fromages, etc.).

1.1.5 Mécanisme déclenchant la déglutition

La déglutition nécessite des conditions très particulières afin d'être déclenchée par le système nerveux central, et certains éléments jouent un rôle fondamental. Nous venons de voir que le seuil textural déclenchant la déglutition est notamment relié à la teneur en eau du bol formé. De plus, Hutchings et Lillford (1988) ont montré que la taille des particules dans le bol formé (ainsi que son degré d'hydratation) sont déterminants pour le déclenchement de la déglutition. Cette hypothèse a été confirmée par la suite par de nombreux travaux, dont l'un de Prinz et Lucas (1995) portant sur des mélanges yaourt-cacahuètes. Lors de cette étude, les auteurs ont montré que le seuil de déglutition n'était atteint que si la taille des particules était inférieure à 1.4 mm et que le rapport liquide/particules était de 4/1.

C'est donc une taille de particules, associée à un taux d'hydratation précis qui provoque la déglutition. Les deux composantes de ce seuil de déglutition peuvent varier :

- **selon les individus** (composition chimique de la salive, comportement masticatoire, etc.) : une étude de Fontijn-Tekamp et al. (2004) a mis en évidence que certains sujets, qualifiés de « bons masticateurs », présentaient un bol constitué en moyenne de petites particules, alors que d'autres sujets, qualifiés par opposition de « mauvais masticateurs », présentaient des particules en moyenne plus grosses que celles du premier groupe de sujet ;
- **et selon l'aliment ingéré** (composition et structure) : une étude de Mishellany et al. (2006) a démontré que la forme et la distribution de la taille des particules du bol dépendent du type d'aliment consommé (légumes, cacahuètes, etc.). Par exemple, les noix engendrent la formation de bols avec beaucoup de petites particules (moins de 2 mm de largeur), tandis que les légumes crus engendrent la formation de bols avec beaucoup de larges particules (supérieures à 2 mm de largeur).

Pour des aliments de type cohésif ou fibreux tels que la viande, les caractéristiques du bol au moment de la déglutition restent peu connues bien que le rôle de la teneur en eau et en matière grasse du

produit aient été mis en évidence (Mioche et al., 2002; Yven et al., 2005; Tarrega et al., 2011).

1.1.6 Conclusions sur le rôle de la phase buccale préparatoire à la déglutition sur la libération des composés d'arôme

La phase buccale préparatoire à la déglutition est gouvernée par deux mécanismes simultanés : l'incorporation de la salive au bol alimentaire en cours de formation et la déstructuration de l'aliment consommé. Ces phénomènes ont pour but de créer un bol qui pourra être dégluti. Pour cela, plusieurs paramètres entrent en jeu, notamment, la taille finale des particules et le degré de lubrification du bol. **Les différents changements intra-oraux nécessaires à la formation de ce bol vont avoir un effet direct sur la libération des composés d'arôme du bol alimentaire vers l'air de la cavité orale.**

Globalement, trois grands effets sont à retenir :

- **les rôles chimique** (interactions/dégradations des composés d'arôme) **et rhéologique de la salive** (lubrification, hydratation) ;
- **le rôle mécanique de la mastication** (déstructuration de l'aliment), qui va créer une surface d'échange entre le produit et la salive dynamique ;
- **l'adaptation du comportement masticatoire de l'individu au produit consommé** (variation du flux et de la composition de la salive, changement dans l'intensité et la fréquence masticatoire etc.).

1.2 La phase pharyngée de la déglutition

Une fois les aliments mis en bouche, mastiqués et réduits en un bol alimentaire compact et cohésif, l'acte de déglutition (c'est-à-dire la propulsion des aliments de la bouche vers l'estomac) va pouvoir être initié. Pour cela, une contraction issue de la partie haute du pharynx va se propager et se poursuivre le long de l'œsophage, afin d'atteindre l'entrée de l'estomac. Cette phase réflexe est sous la dépendance des stimuli engendrés par la phase de préparation du bol et requiert l'activité synchrone de plusieurs muscles et nerfs répartis le long du pharynx et de l'œsophage.

1.2.1 Caractéristiques et rôle du pharynx au cours de la déglutition

1.2.1.1 Anatomo-physiologie et rôle du pharynx

Le pharynx est un conduit musculo-membraneux s'étendant de la base du crâne à la partie supérieure du cou (cf. figure 1.6). Situé en avant de la colonne cervicale, il peut être assimilé à une gouttière verticale de 15 cm de long (12 cm en contraction), subdivisée en trois parties irrégulièrement calibrées (Rouvière et Delmas, 2002) :

- *le rhinopharynx*, portion rigide et purement aérienne de 4 cm de long, en communication permanente avec les fosses nasales ;
- *l'oropharynx*, de 5cm de long, situé au fond de la cavité buccale. Il est divisible en deux segments : un segment antérieur (zone de transition bucco-pharyngée, fortement mise à contribution lors de la déglutition) et un segment postérieur ;
- *l'hypopharynx*, qui entoure le larynx. Cette portion, longue de 5 cm environ, possède :
 - une partie supérieure ayant un rôle respiratoire et digestif tout comme l'oropharynx,
 - et une partie basse, délimitée par l'épiglotte, ne s'ouvrant que lors du passage d'un bol alimentaire.

Le croisement des voies aériennes et digestives au niveau du pharynx impose une coordination étroite des mécanismes de fermeture des voies aériennes et de propulsion

du bol alimentaire vers l'œsophage. Trois groupes de muscles permettent la réalisation de la déglutition :

1. *les muscles constricteurs*, qui forment la gouttière pharyngée. Leurs fibres est à dominante circulaire, permettant par contraction de réduire le diamètre de la gouttière et ainsi de propulser le bol ;
2. *les muscles élévateurs (latéraux et verticaux)*, dont la contraction permet de réduire la hauteur du pharynx ;
3. *les muscles du voile du palais.*

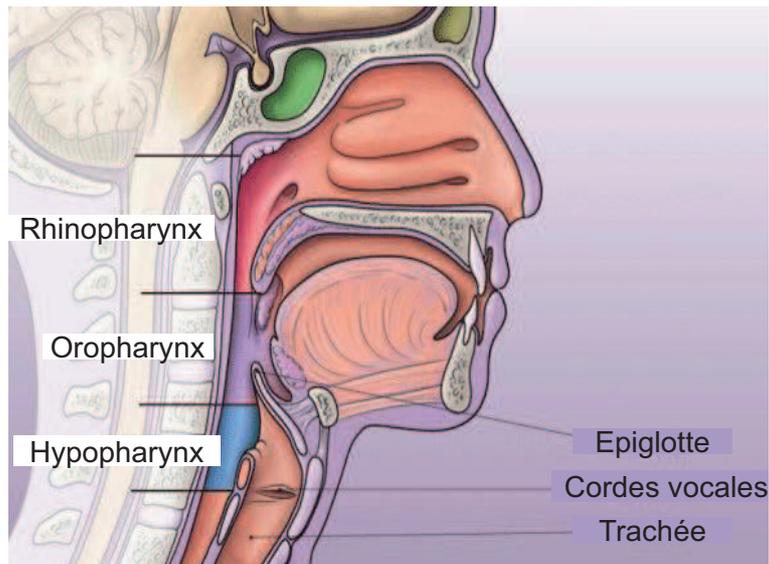


FIGURE 1.6 – Anatomie du pharynx (http://www.taxotere.com/images/experiment/tax_HN_7_lg.gif, lien vérifié le 29/04/2011)

1.2.1.2 Dimensions du pharynx

Tout comme pour la cavité buccale, des études ont permis de déterminer le volume moyen du pharynx, à l'aide de différentes méthodes de mesure (rhinométrie acoustique, tomodynamométrie, imagerie à résonance magnétique, dissection de cadavres). Les résultats de ces études sont récapitulés dans le tableau 1.5. Tout comme pour les mesures de la cavité orale des individus, on observe que le volume du pharynx des femmes est inférieur à celui des hommes. On remarque également que les valeurs mesurées sont assez hétérogènes d'une étude à l'autre. Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par les différentes méthodes de mesures employées, le nombre d'individus recrutés pour les études, mais aussi par la position des individus lors des mesures effectuées, qui peut influencer le volume final mesuré.

Après avoir décrit d'un point de vue anatomique le pharynx, il convient maintenant de faire un bilan des connaissances sur les mécanismes de la déglutition et de leur implication dans la libération des composés d'arôme vers la cavité nasale.

1.2.2 Les grandes étapes de la déglutition

La déglutition est considérée comme très courte comparée au temps de séjour habituel des aliments en bouche. Elle se déroule pendant une phase d'apnée qui dure en moyenne entre 1 et 1.5 s

Tableau 1.5 – Volumes, surfaces du pharynx (\pm écart type) et durée de la déglutition mentionnés dans la littérature

Paramètre	Nombre d'individus	Valeurs	Méthode de mesure	Référence
Volume du pharynx	20	90 \pm 48.8 cm ³ : 79.9 \pm 27.4 cm ³ (F) 99.5 \pm 61.0 cm ³ (H)	mesure directe sur des cadavres	Newcombe et Russell (1989)
	16	48 \pm 10 cm ³	rhinométrie acoustique	Eckmann et al. (1996)
	120	29.65 \pm 6.10 cm ³ (H) 26.46 \pm 6.87 cm ³ (F)	rhinométrie acoustique	Xue et Hao (2006)
Volume de l'oropharynx	19	5.7 \pm 2.81 cm ³ / 7.19 \pm 2.64 cm ³ selon le type d'image exploité	imagerie à résonance magnétique	Lauder et Muhl (1991)
Surface latérale du pharynx		33 cm ²	estimé à partir de la géométrie du pharynx	Normand et al. (2004)
Durée de la déglutition	60	0.84 s (jeunes), 0.92 s (adultes), 1.10 s (personnes âgées)	Electromyographie	Hiss et al. (2001)

H = Homme

F = Femme

(Hiss et al., 2001; Martin-Harris, 2006). Sa durée augmente avec l'âge (Hiss et al., 2001), et dépend également de la viscosité de l'aliment ingéré (Nicosia et Robbins, 2001), mais pas du volume de bol alimentaire (pour des valeurs comprises entre 3 et 20 mL selon Martin et al. (1994)).

Durant cette étape, la trachée se ferme pour éviter le passage des aliments dans les voies respiratoires. La figure 1.7 résume l'ensemble des étapes de la déglutition, où différents mécanismes permettent l'ouverture et la fermeture successives de plusieurs sphincters. Par leur mise en œuvre synchronisée, ils canalisent les flux respiratoires (et obligent ainsi les composés d'arôme présents dans la phase gazeuse à emprunter un parcours bien précis) et évitent tout risque de fausse route.

On distingue 4 grandes « temps » dans la déglutition d'un aliment :

- **Le temps buccal de la déglutition**, où la langue pousse le bol vers le pharynx. En parallèle, le voile du palais se soulève pour éviter que les aliments ne pénètrent dans la cavité nasale pendant environ 0.4 s (étapes A et B présentées sur la figure 1.7) et l'épiglotte obstrue la trachée pour empêcher la nourriture d'entrer dans les voies respiratoires (étape C). C'est la simple présence du bol alimentaire à l'entrée du pharynx qui initie la déglutition et qui envoie le bol alimentaire dans l'œsophage ;
- **le temps pharyngien de la déglutition** : c'est une phase réflexe qui permet la propulsion du bol le long du pharynx, grâce à l'abaissement de la langue, à des mouvements péristaltiques et aux muscles constricteurs du pharynx (étapes D et E de la figure 1.7). Durant cette phase, qui dure en moyenne de 0.5 à 0.7 s, la respiration est coupée ;
- une fois le bol passé, l'épiglotte se redresse pour ouvrir à nouveau le sphincter laryngé (étape H de la figure 1.7) et permettre à la respiration de reprendre ;
- **le temps œsophagien de la déglutition** : c'est une phase réflexe qui permet au bol d'atteindre le tractus digestif grâce à des mouvements péristaltiques de l'œsophage (étapes F et G de la figure 1.7). La vague de contraction parcourt l'œsophage en 5 à 10 s.

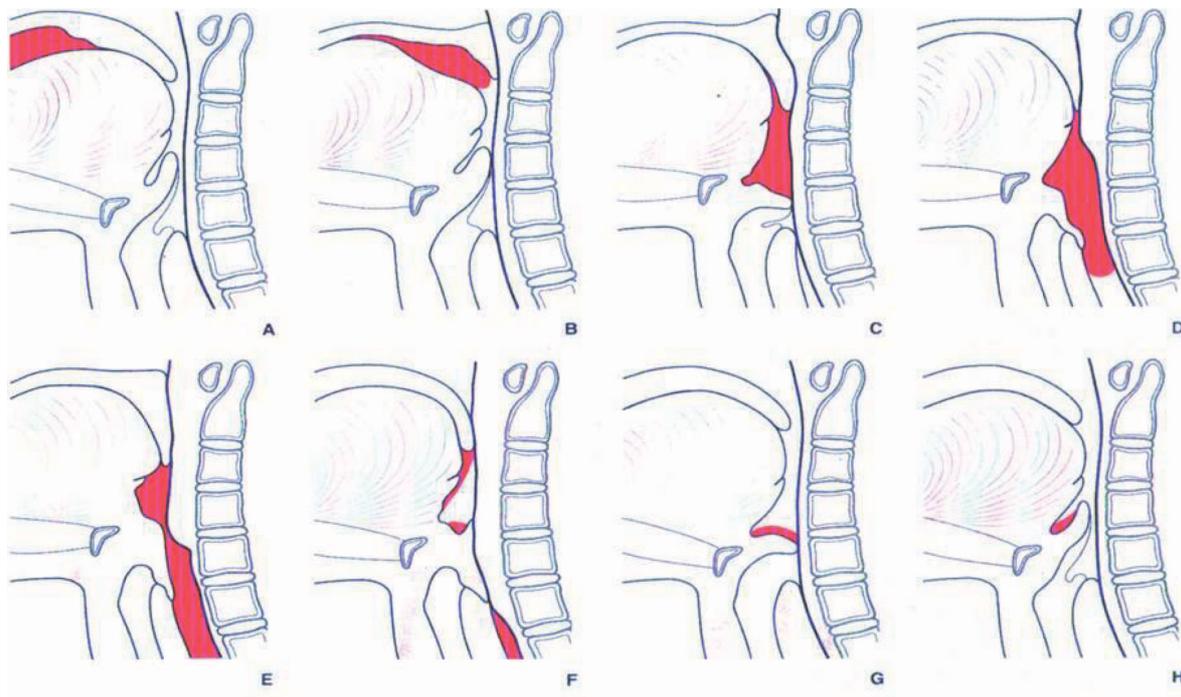


FIGURE 1.7 – Etapes de la déglutition (Pinachyan, 2003)

1.2.3 Résidu pharyngé et libération des composés d'arôme

Toute de suite après la déglutition, une importante quantité de composés d'arôme atteint la cavité nasale. Ce phénomène résulte de l'importante accumulation de composés d'arôme dans l'air de la cavité buccale au cours de la consommation (Buettner et Schieberle, 2000a) et du « swallow breath », c'est à dire de l'expiration suivant la déglutition.

Le passage du bol dans le pharynx engendre un dépôt de produit riche en composés d'arôme au niveau des muqueuses pharyngées (Buettner et al., 2002). Ce dépôt va jouer un rôle fondamental dans la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment. En effet, grâce à la libération progressive des composés à partir de ce résidu (et de celui tapissant les muqueuses buccales) dans l'air, un apport de composés d'arôme peut avoir lieu à chaque expiration dans la cavité nasale : c'est ce que les auteurs appellent **la persistance aromatique** observée parfois jusqu'à plusieurs minutes après la déglutition pour certaines molécules, bien qu'il n'y ait plus de produit en bouche (Taylor et al., 2000; Normand et al., 2004; Hodgson et al., 2005).

Peu d'auteurs ont étudié l'effet de la texture ou de la composition de l'aliment consommé sur l'épaisseur et la persistance de ce film pharyngé. Cela peut s'expliquer par la difficulté à mettre en œuvre un protocole expérimental pour mesurer l'épaisseur du résidu qui est parfois estimée (cf. tableau 1.6). Bogaardt et al. (2007) n'ont trouvé aucune corrélation significative entre l'augmentation de la viscosité et la quantité de résidu pharyngé. **Les auteurs concluent que chez des individus sains, et lors de la consommation de produits dont la viscosité varie entre celle de l'eau et d'un yaourt (à 3% de matière grasse), la viscosité ne semble pas être un paramètre influençant la quantité de résidu se déposant sur les parois pharyngées.**

Une thèse lancée en parallèle de celle-ci aborde en détail cet aspect important (cf. partie résultats, chapitre 14).

Tableau 1.6 – Grandeurs de la littérature liées aux phénomènes d'enduction du pharynx lors de la déglutition

Paramètre	Valeur	Méthode de mesure	Référence
Quantité de produit résiduel dans le pharynx	2.6 % du volume initial de produit mis en bouche	Analyse d'images (scintigraphie)	Bogaardt et al. (2007)
Ratio volume de salive/volume d'air au niveau du pharynx	250µm	Estimation à partir des dimensions du pharynx, et de la quantité de produit résiduel	Normand et al. (2004)
Epaisseur de produit enduisant le pharynx	15µm	Estimation à partir des dimensions du pharynx, et de la quantité de produit résiduel	Trelea et al. (2008)

1.3 Cavité nasale, respiration et olfaction

1.3.1 Anatomie-physiologie du nez

1.3.1.1 Les fosses nasales

Le nez et les sinus constituent l'extrémité supérieure des voies respiratoires. Ils interviennent dans de nombreuses fonctions, comme la respiration et l'olfaction. Chaque jour, 20000 litres d'air traversent ce compartiment anatomique.

Les deux coupes de la figure 1.8 détaillent l'anatomie des fosses nasales. Au nombre de 2, elles sont séparées par la cloison nasale (ou septum). Elles s'ouvrent à la fois vers l'extérieur (narines externes) et vers le pharynx (narines internes, ou choanes). Enfin, elles communiquent par de petits orifices avec les sinus des os avoisinants.

Les cornets osseux divisent les voies respiratoires nasales en 3 passages aériens semblables à des sillons, appelés méats, et forcent ainsi l'air à s'écouler toujours de la même façon (la majeure partie du flux d'air inhalé voyageant dans le méat moyen, situé entre les cornets inférieurs et les cornets moyens).

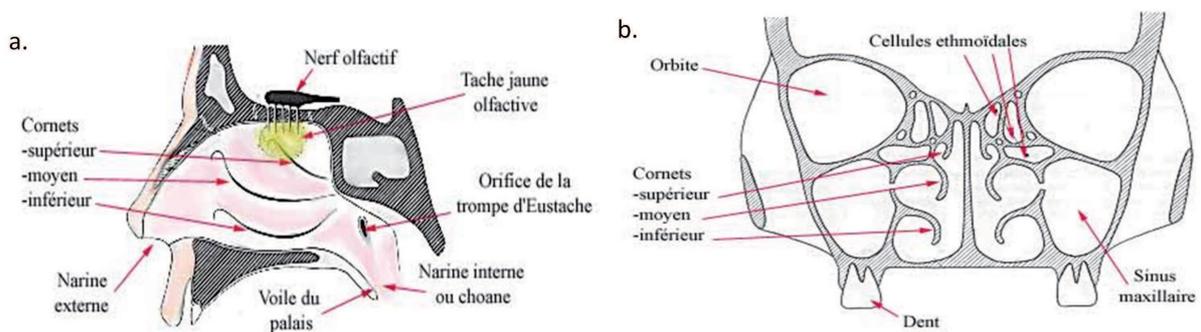


FIGURE 1.8 – Anatomie de la fosse nasale. a. Coupe sagittale. b. coupe faciale (<http://www.medecine-et-sante.com/anatomie/anatnez.html>)

La muqueuse qui tapisse les fosses nasales est riche en vaisseaux sanguins, ce qui lui confère une couleur rose. Elle renferme de nombreuses glandes à mucus qui la maintiennent constamment humide. Le territoire olfactif se distingue du territoire respiratoire par sa coloration brune pâle ou

jaune (due à des pigments tels que la mélanine ou des caroténoïdes). Celui-ci forme sur le cornet supérieur une tache de l'ordre du centimètre carré (cf. figure 1.8). Cette zone est pauvre en vaisseaux et en glandes, mais elle contient les terminaisons nerveuses du nerf olfactif.

Tout comme pour les volumes de la cavité buccale et du pharynx, le volume de la cavité nasale a pu être mesuré expérimentalement de plusieurs façons (rhinométrie acoustique, tomodensitométrie, etc.). Les volumes moyens de la cavité nasale mesurés par rhinométrie acoustique varient entre $8.25 \pm 3.23 \text{ cm}^3$ et $12.5 \pm 3.50 \text{ cm}^3$ (Corey et al., 1998; Cankurtaran et al., 2007).

1.3.2 Circulation de l'air dans le nez au cours de la respiration

La figure 1.9 illustre la circulation de l'air dans le nez, au cours d'une respiration normale (cas A), ou rapide (cas B, dit de « sniffing »). Par ailleurs, on remarque aisément que la circulation du flux d'air est différente lors de l'inspiration que lors de l'expiration.

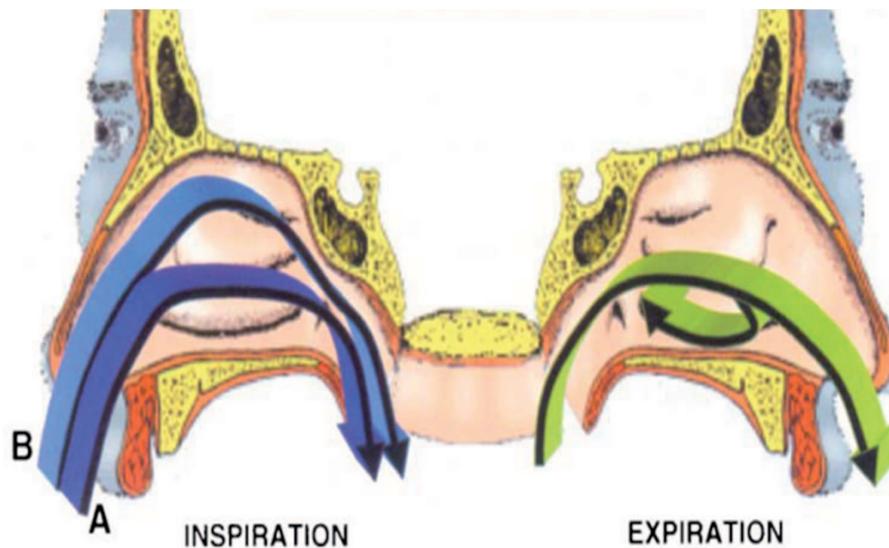


FIGURE 1.9 – Circulation de l'air dans le nez (Watelet et Van Cauwenberge, 1999). A. inspiration normale. B. inspiration forcée.

Les débits d'air observés lors de la respiration d'un individu au repos sont compris entre 200 et $500 \text{ cm}^3/\text{s}$ (Zhao et al., 2004). De plus, différentes caractéristiques de ce flux au sein de la cavité nasale ont pu être relevées :

1. environ 50 % du flux d'air inspiré circule dans l'ensemble des voies respiratoires moyennes (cornets moyens) (Hahn et al., 1993); et il y a très peu de circulation d'air dans la fente olfactive lors d'une inspiration normale (seulement 5 à 15 % de l'air inspiré y passe) (Hahn et al., 1993; Kelly et al., 2000);
2. lors d'une expiration normale, des recirculations, situées à l'extrémité antérieure des cornets, entraînent une partie de l'air dans les zones olfactives (Mougey, 2000);
3. les vitesses de circulation d'air les plus élevées se trouvent au niveau de la valve nasale et des voies respiratoires inférieures. Cette constatation peut être expliquée par des considérations géométriques de la cavité nasale.

D'autre part, la complexité de la géométrie du système olfactif et les variations interindividuelles de l'anatomie nasale peuvent en partie expliquer la difficulté d'établir une

corrélation directe entre la quantité de composés volatils présents dans la cavité nasale et celle disponible localement au niveau des récepteurs sensoriels.

1.3.3 Respiration au cours de la consommation d'un produit alimentaire

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1.1, la coordination précise de la respiration, de la mastication et de la déglutition est un mécanisme permettant de protéger les voies aériennes de l'aspiration des aliments.

1.3.3.1 Respiration lors de la mastication et de la formation du bol alimentaire

La mastication altère de façon significative la fréquence respiratoire : d'après Matsuo et al. (2008), la durée des cycles respiratoires est raccourcie au cours de la mastication, conduisant à une augmentation de 20 % de la fréquence respiratoire (résultat en accord avec les études précédentes dans ce domaine de Fontana et al. (1992) et McFarland et Lund (1995)). De plus, la respiration n'est pas inhibée au cours de la formation et de l'agrégation du bol au niveau de l'oropharynx (Matsuo et al., 2008).

1.3.3.2 Respiration et déglutition

Preiksaitis et Mills (1996) ont mis en évidence plusieurs caractéristiques de la synchronisation des événements de déglutition vis-à-vis des cycles respiratoires :

1. 70 % des déglutitions commencent au cours de la phase expiratoire du cycle respiratoire ;
2. la déglutition est associée à une brève apnée (« swallowing apnea »), qui a une durée moyenne de 1 à 2 s (pouvant toutefois varier entre 0.5 et 3.5 s, l'apnée pouvant être initiée lors de la phase d'agrégation du bol au niveau de l'oropharynx). Cette observation a été confirmée par Palmer et Hiimeae (2003) ;
3. la plupart des déglutitions finissent également avec une expiration. Lors de cette phase, le volume d'air expiré a été estimé entre 5 à 15 cm³ (Land, 1994).

La présence d'un enchainement « expiration-apnée-expiration » lors de la déglutition est donc majoritairement observé chez l'être humain, et ce, sur une large gamme de volumes et de textures d'aliments consommés, et quel que soit son mode d'introduction en bouche (seringue, tasse, paille ou bouchée). Ces résultats ont été amplement confirmés dans la littérature (Hiss et al., 2001; Dozier et al., 2006; Martin-Harris, 2006).

1.3.3.3 Respiration et libération des composés d'arôme

La fréquence respiratoire a un impact sur les quantités de composés d'arôme libérées : Pionnier et al. (2004a) a mis en évidence qu'une forte fréquence respiratoire augmente la libération des composés les plus volatils lors de la consommation de fromages modèles. Ce résultat a été confirmé sur des chewing-gums aromatisés (Haahr et al., 2004), et par des modèles mécanistiques de libération aromatique (Wright et al., 2003a; Trelea et al., 2008) .

L'expiration consécutive à la déglutition du bol alimentaire apporte les quantités maximales de composés d'arôme dans la cavité nasale (Land, 1994; Buettner et al., 2001, 2002). Elle est à l'origine des intensités maximales de perceptions olfactives perçues lors de la consommation d'un produit. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment (cf. paragraphe 1.2.3), ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'au cours de la première expiration, la quantité de composés d'arôme libérée est directement issue de l'air contenu dans la bouche (particulièrement riche

en composés d'arôme s'il est resté longtemps en contact avec l'aliment et la salive enrichie). En revanche, lors des expirations ultérieures, la quantité de molécules d'arôme libérée est issue des résidus de produits présents sur les muqueuses buccale et pharyngée qui s'épuisent en composés d'arôme à chaque expiration.

1.3.4 Respiration et olfaction

1.3.4.1 Les mécanismes de l'olfaction

L'olfaction peut s'effectuer par deux voies différentes (figure 1.10) :

- soit par voie directe (antérieure) lors d'une inspiration nasale,
- soit par voie de rétro-olfaction (postérieure) lors d'une expiration buccale, entraînant une remontée des molécules odorantes en arrière du voile du palais vers la fente olfactive.

Dans le cadre de la consommation d'un produit alimentaire, c'est la voie rétro-olfactive qu'il faut considérer. La rencontre des molécules odorantes avec les neurones de l'épithélium olfactif est le point de départ de l'activation de la voie olfactive qui transmet l'information nerveuse aux bulbes olfactifs. Le mode de stimulation rétro-olfactive qui se produit lors de la mise en bouche d'un aliment, est lié à la stimulation gustative. Regroupés sous le terme de *flaveur*, ces stimuli nous apportent des renseignements sur la nature chimique des aliments ingérés.

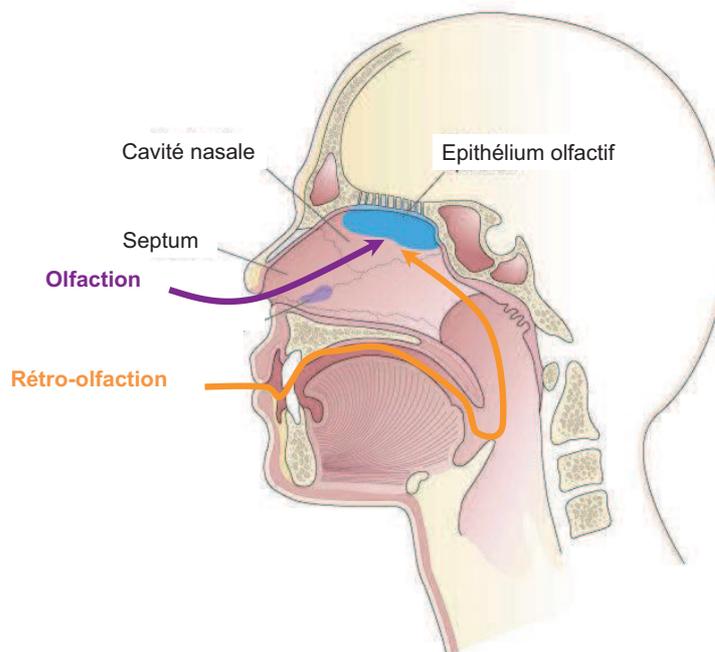


FIGURE 1.10 – Les deux voies de l'olfaction

1.3.4.2 Fixation des molécules odorantes et odorat

En dépit du grand nombre de récepteurs olfactifs, il n'existe pas un récepteur par odeur. Une odeur est donc déterminée par une combinaison d'informations qui est ensuite analysée au niveau du cortex olfactif (Mougey, 2000).

Pour entrer en contact avec les sites récepteurs, les molécules odorantes parvenues dans la fente olfactive doivent se solubiliser dans le mucus nasal qui tapisse le neuro-épithélium. Une des conditions essentielles à la perception des odeurs est donc la solubilité des molécules odorantes dans l'eau

(puisqu'elles doivent traverser le mucus olfactif qui possède une couche aqueuse) (Mozell et Jagodowicz, 1973; Medinsky et Bond, 2001). L'olfaction dépend donc du coefficient de partage air/eau variable d'une molécule à l'autre. Le temps de diffusion des molécules à travers le mucus (épais de 50 microns) est de l'ordre de 100 ms, mais le coefficient de diffusion dans le mucus peut varier d'une molécule à l'autre et donc en partie expliquer l'absence ou les délais de perception de certains composés volatils. Au vu de ces éléments, on conçoit donc qu'il puisse exister de grandes variations entre la concentration des molécules dans l'air inspiré et leur concentration dans le mucus au niveau des terminaisons nerveuses.

1.4 Conclusions sur le rôle de la physio-anatomie de l'individu sur la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment

L'analyse de la littérature nous a permis de mettre en évidence le rôle primordial de la physiologie et de l'anatomie de l'individu sur la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment. Au cours de cette étape, de nombreuses adaptations physiologiques sont effectuées par l'individu afin de former un bol alimentaire qui puisse être dégluti. Notamment, la manipulation intra-orale est un processus présentant des différences interindividuelles importantes. La respiration, quant à elle, est fortement modulée au cours de la mastication et la déglutition, afin d'éviter tout risque de passage précoce du bol dans le pharynx ou de « fausse » route vers la trachée.

L'ensemble de ces modifications, effectuées de façon plus ou moins consciente par l'individu, sont directement responsables de l'évolution de la cinétique de libération des composés volatils au cours du temps. Nous allons à présent voir quelles propriétés des matrices alimentaires peuvent à leur tour modifier cette libération.

Chapitre 2

Rôle des caractéristiques des matrices alimentaires dans la libération des composés d'arôme

Les propriétés organoleptiques d'un produit vont jouer un rôle fondamental dans le choix et les préférences des consommateurs. La libération des composés volatils à partir du produit consommé est en partie responsable de cette qualité organoleptique. Selon de Roos (2003), il existe deux grands types de facteurs contrôlant cette libération :

- **les facteurs thermodynamiques**, c'est-à-dire liés à la volatilité des composés dans le produit (coefficient de partage air/produit par exemple, cf. section 3.1.1 pour la définition de cette propriété),
- **les facteurs cinétiques** liés à la résistance au transfert de masse du produit vers l'air (paramètres dynamiques tels que le coefficient de diffusion ou de transfert, cf. section 3.1.2 pour la définition de ces propriétés).

Ces propriétés physico-chimiques, et donc la libération des composés volatils vont dépendre à la fois de la composition et de la structure du produit consommé. D'autre part, la structure du produit peut modifier la manipulation en bouche du consommateur. Il est donc important de comprendre la part relative de ces différents effets (directs ou indirects) sur la libération des composés d'arôme.

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux types de produits ont été étudiés :

- **des solutions de sirop de glucose, qui sont composées de sucre et qui présentent des propriétés rhéologiques newtoniennes, de viscosités variables ;**
- **des matrices fromagères constituées essentiellement d'un réseau protéique, d'eau et de lipides.** La gamme de textures rencontrées dans le cadre de ce travail varie entre des fromages de type pâte dure et des fromages mous de type « crème de fromage fondu ». D'un point de vue rhéologique, **ces matrices sont des matériaux visco-élastiques**, qui présentent des propriétés intermédiaires entre un liquide visqueux et un solide élastique. Leurs propriétés mécaniques sont liées à la composition et à la structure du réseau formé, ainsi qu'aux interactions entre les molécules au sein du réseau (Foegeding et Drake, 2007).

L'objectif de cette partie est donc de comprendre :

- le rôle des différents ingrédients d'une matrice sur la libération des composés d'arôme. Les effets de la matière grasse, des protéines et des sucres seront particulièrement détaillés pour leur importance dans les différentes matrices que nous étudierons par la suite ;
- le rôle de la structure d'une matrice sur la libération des composés d'arôme. Son effet direct mais aussi indirect (déstructuration en bouche) sera présenté. Deux catégories de produits

seront distinguées : les produits visqueux liquides à semi-liquides (ne nécessitant pas de mastication en bouche), et les produits viscoélastiques gélifiés (qui nécessitent une mastication en bouche).

2.1 Rôle de la composition de la matrice sur la libération des composés d'arôme

2.1.1 Impact de la matière grasse

La matière grasse est le constituant des aliments qui interagit le plus avec les composés d'arôme et qui va par conséquent modifier la libération et la perception de ces stimuli. **Ce sont à la fois la nature et l'état physique de la matière grasse qui vont avoir un impact sur la mobilité des composés d'arôme au sein des matrices alimentaires** (Brauss et al., 1999). Différents types de mécanismes peuvent avoir lieu, et il est souvent difficile de savoir si la teneur en matière grasse d'un fromage, par exemple, affecte la libération des composés d'arôme par son effet sur le développement de flaveur, sur la répartition des composés entre les différents phases, ou encore par son effet sur la texture ou la microstructure de l'aliment (de Roos, 2003). Ces différentes idées sont reprises ci-dessous et résumées dans la figure 2.1.

1. La matière grasse modifie la volatilité des composés d'arôme.

Un composé est dit hydrophobe (ou lipophile) quand il est soluble dans la matière grasse, mais peu soluble dans l'eau. La plus grande affinité des composés d'arôme hydrophobes pour la matière grasse que pour la phase aqueuse induit une diminution de la volatilité de ce type de molécules dans les produits alimentaires, lorsque la teneur en matière grasse augmente (de Roos, 1997; Bayarri et al., 2006). Afin de caractériser l'hydrophobicité des composés d'arôme, la constante d'hydrophobie $\log P$ est souvent utilisée. Elle est le logarithme décimal du coefficient de partage du composé d'arôme entre l'octanol, pris comme phase de référence, et l'eau, à température fixée (25°C). **Un composé sera hydrophobe lorsque son $\log P$ est supérieur à 0 et, à l'inverse, hydrophile pour un $\log P$ inférieur à 0.** Ainsi, le diallyl sulfide est un composé hydrophobe ($\log P = 2.42$), dont la libération est donc fortement influencée par la teneur en matière grasse d'un aliment (Dubois et al., 1996). En revanche, le diacétyle est un composé hydrophile ($\log P = -1.34$), dont la libération est peu affectée par la teneur en matière grasse des aliments puisqu'il présente une très forte affinité pour l'eau.

Il existe d'ailleurs une relation linéaire entre l'index lipophile (défini par les auteurs pour la caractérisation de la rétention des composés d'arôme par la matière grasse) et la rétention dans la matrice étudiée, au sein d'une même famille chimique (c'est le cas des aldéhydes, cétones, esters, et diméthylsulfides par exemple, d'après Piraprez et al. (1998)).

2. La matière grasse modifie les cinétiques de libération des composés d'arôme.

La répartition préférentielle des composés hydrophobes dans la phase lipidique crée un effet « réservoir » de la matière grasse qui induit un ralentissement des cinétiques de libération de ces molécules (effet observé dans des études menées sur des fromages et des yaourts (Delahunty et al., 1996; Brauss et al., 1999)). **Ce phénomène est d'autant plus accentué par le fait que la plupart des aliments que nous consommons sont des émulsions plus ou moins complexes. Dans ce cas, les composés d'arôme doivent dans un premier temps être libérés dans la phase aqueuse avant de pouvoir atteindre la phase gazeuse, ce qui ralentit donc la libération des composés d'arôme hydrophobes.** De plus, les différences de structure engendrées par la présence de matière grasse peuvent également jouer un effet sur la libération des composés d'arôme et sur leur persistance (de Roos, 2003). Ainsi, des études

ont mis en évidence que la matière grasse augmente la viscosité d'un aliment (études sur des yaourts de Brauss et al. (1999) et Bayarri et al. (2006)), et diminue donc la diffusion apparente des composés d'arôme hydrophobes (étude *in vitro* dans des yaourts de Délérès et al. (2007)). Ces phénomènes engendrent une augmentation de la couche limite entre la matière grasse et la phase aqueuse, et donc une résistance aux transferts de matière plus importante (de Roos, 1997).

3. La matière grasse modifie la perception de la flaveur (texture et arôme) d'un aliment.

Bayarri et al. (2006) ont mis en évidence que la réduction de la matière grasse dans des émulsions aromatisées affecte la perception aromatique, alors que la libération aromatique reste inchangée. Des interactions multi-sensorielles ont été mises en évidence puisque, dans cette étude, c'est le changement de viscosité dans les émulsions qui induit la modification de perception aromatique.

Ces différents résultats montrent bien que la matière grasse affecte la libération des composés d'arôme par différents mécanismes, ce qui rend difficile de prédire son effet à partir des observations réalisées *in vitro*. Toutefois, certains auteurs ont développé des modèles ou des méthodes de calculs pour tenter de relier la teneur en matière grasse à la libération des composés d'arôme (Buttery et al., 1973; Linforth et al., 2010). Par exemple, Buttery et al. (1973) ont proposé une méthode de calcul simple qui permet de prédire le coefficient de partage entre l'air et une émulsion en fonction de sa quantité de matière grasse. Cette relation sera détaillée dans la section 3.1.1.2.

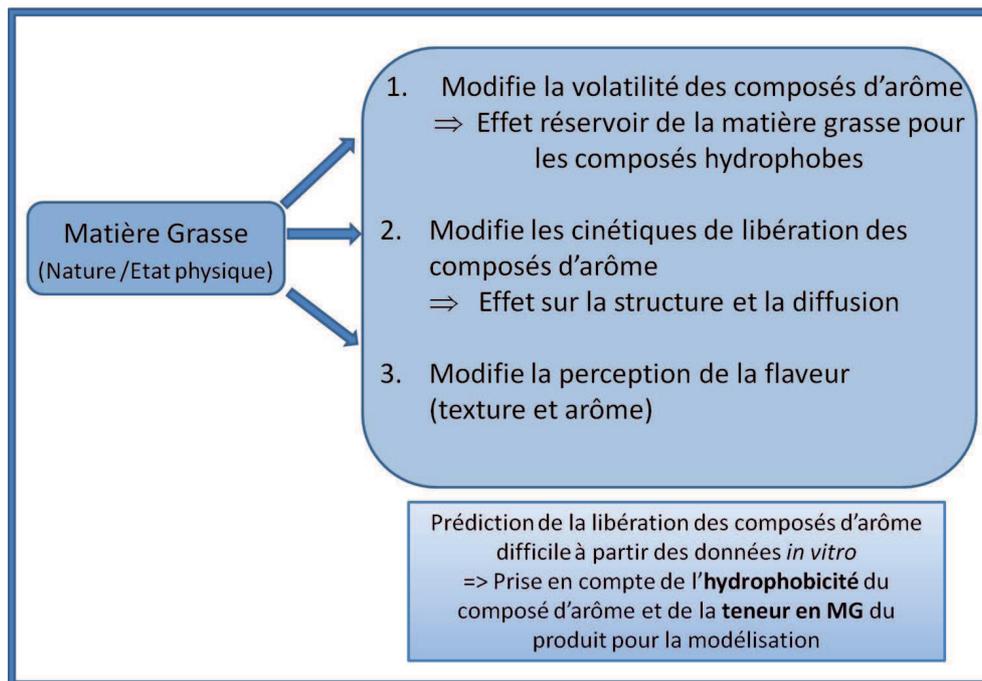


FIGURE 2.1 – Effet de la matière grasse sur la libération des composés d'arôme

2.1.2 Impact des protéines

Les **protéines alimentaires** (notamment les protéines laitières telles que les β -lactoglobulines ou encore les caséines) sont connues pour leur aptitude à se lier ou se complexer avec les composés d'arôme par le biais d'interactions spécifiques :

- **dans la plupart des cas, les interactions entre protéines et composés d'arôme sont réversibles, impliquant des liaisons hydrophobes ou hydrogène** (Fischer et Widder, 1997; Lubbers et al., 1998). Par exemple, les aldéhydes interagissent fortement avec les caséines : Fischer et Widder (1997) ont observé qu'une variation de la concentration en caséines de 3 % à 12 % dans des solutions tampons entraîne une augmentation de la rétention de l'heptanal de 7 % à 65 %. Pour les esters, les interactions avec les caséines paraissent dépendantes de leur hydrophobicité (Landy et al., 1995, 1997).
Des liaisons hydrophobes ont également été mises en évidence entre la β -lactoglobuline et les esters (Pelletier et al., 1998) ou les aldéhydes (Sostmann et Guichard, 1998). En général, plus les composés sont hydrophobes, plus ils sont susceptibles d'interagir avec la β -lactoglobuline (Guichard et Langourieux, 2000).
Enfin, l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur les interactions protéines/composés d'arôme a été mis en évidence pour une série d'esters d'éthyle dans des solutions de caséinate de sodium (Landy et al., 1995) et sur une série d'aldéhydes, lors de l'ingestion de solutions tampons contenant des protéines sériques (Weel et al., 2003). Ces auteurs ont observé qu'une augmentation de la longueur de la chaîne carbonée entraîne une augmentation de la rétention, ce qui met en évidence le caractère hydrophobe des interactions protéines/composés d'arôme pour ces deux familles de composés;
- **dans quelques cas, les composés d'arôme** (comme les aldéhydes aliphatiques) **peuvent être liés de façon irréversible à des protéines via des ponts covalents.**

Enfin, la concentration en protéines, le pH, ou encore la fonction chimique du composé sont des éléments ayant des effets non négligeables sur les interactions protéines/composés d'arôme (Guichard, 2006). En fonction de la nature et de la force de l'interaction, le relargage du composé d'arôme dans la phase gazeuse sera plus ou moins amoindri (diminution de la volatilité), et le profil de libération pourra également être affecté (Weel et al., 2003).

La figure 2.2 récapitule les différents effets des protéines sur la libération des composés d'arôme mentionnés ci-dessus. Ces dernières ont également un effet sur la structure du produit, ce qui peut modifier la mobilité et la rétention des composés d'arôme par la matrice, comme cela sera détaillé ultérieurement (cf. sections 2.2.2 et 2.2.3).

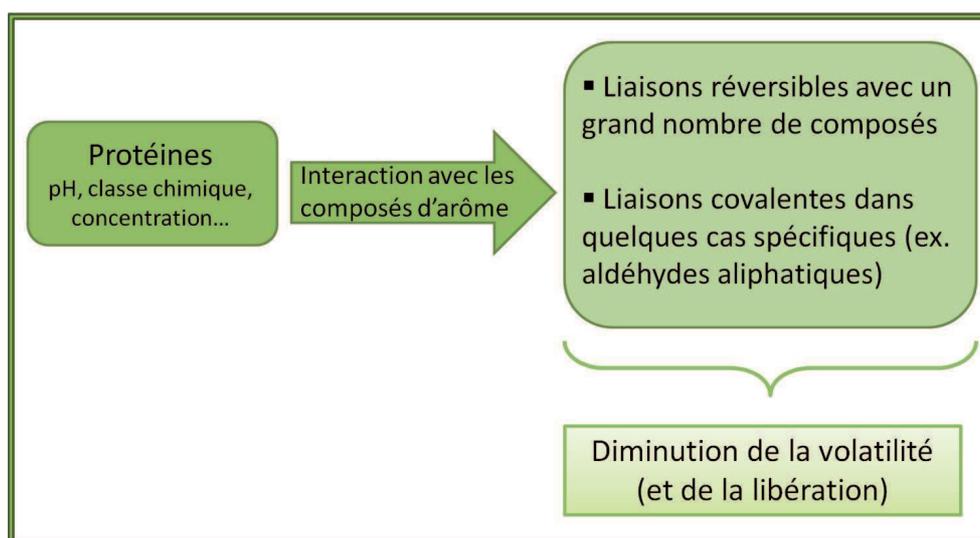


FIGURE 2.2 – Effet des protéines sur la libération des composés d'arôme

2.1.3 Impact des sucres

L'effet des sucres sur la libération des composés d'arôme à partir d'une matrice alimentaire est bien moindre que l'effet des lipides (Godshall, 1997). **Beaucoup de travaux ont étudié ce phénomène dans des solutions modèles, mais il est difficile de conclure quant à l'effet du type de sucre utilisé, puisqu'en général, un changement de la nature ou de la quantité du sucre utilisé modifie la viscosité des solutions.** Plusieurs éléments semblent toutefois ressortir des différentes études et sont récapitulés dans la figure 2.3 :

- les **polysaccharides diminuent la volatilité des composés d'arôme, par l'intermédiaire de liaisons faibles et non spécifiques** (Godshall, 1997). Associé à cet effet, l'ajout de polysaccharides affecte la viscosité des solutions et donc modifie les phénomènes de transferts de matière. Cet effet sur la viscosité des solutions résulte du fait qu'il existe une concentration c^* à laquelle les chaînes de polysaccharides commencent à s'enchevêtrer pour former un réseau polymère. Ce phénomène permettrait d'expliquer l'effet des polysaccharides sur la perception de texture et d'arôme mis en avant par Baines et Morris (1987) :
 - en dessous de c^* , la perception de viscosité augmente faiblement tandis que la perception aromatique reste constante ;
 - au-dessus de c^* , la perception de viscosité augmente rapidement alors que la perception aromatique diminue.
- **à l'inverse, un effet « salting out » des mono et di-saccharides a été observé** lors de l'étude de boissons sucrées (Hansson et al., 2001). Ce phénomène avait également été observé par Friel et al. (2000), pour de nombreuses molécules comme le diacétyle, l'éthanol ou l'acétate d'éthyle, bien que l'effet inverse (diminution de la libération) ait aussi été observé pour quelques molécules (diméthyle sulfide, décanoate d'éthyle). Cette **augmentation de la libération des composés d'arôme, observé pour la majorité des composés d'arôme, s'explique par une diminution de l'activité de l'eau dans les solutions** (c'est-à-dire une perte d'eau libre) en raison de l'hydratation des molécules de sucre. L'augmentation de la concentration en saccharose rend la solution plus hydrophobe. Par conséquent, un composé d'arôme hydrophile tel que le diacétyle présente une affinité réduite pour la solution riche en sucres (Nawar, 1971; Thanh et al., 1992; Nahon et al., 1998) ;

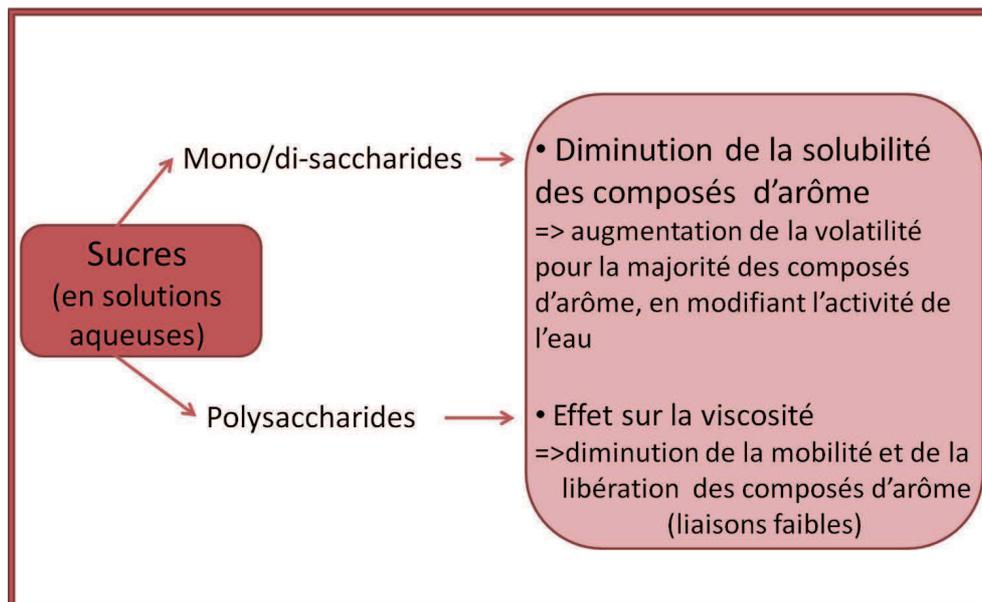


FIGURE 2.3 – Effet des sucres sur la libération des composés d'arôme

2.1.4 Conclusions sur le rôle de la composition de la matrice sur la libération des composés d'arôme

Nous venons de voir que les différents constituants des matrices alimentaires que nous allons étudier (solutions de sirop de glucose et matrices fromagères) peuvent interagir avec les composés d'arôme et modifier leur volatilité et leur mobilité (transfert de matière). Ces ingrédients vont donc modifier la cinétique de libération des composés d'arôme dans la phase gazeuse, à l'origine du stimulus sensoriel. Ils contrôlent également les propriétés structurales des produits, et nous allons voir comment ces propriétés et la façon dont la matrice sera déstructurée peuvent avoir un rôle sur cette libération.

2.2 Rôle de la structure, de la rhéologie de la matrice et de sa déstructuration sur la libération des composés d'arôme

La composition d'un aliment est à l'origine de sa structure, par un agencement et des interactions spécifiques entre les différents constituants de la matrice alimentaire. Cette structure influence à son tour la rhéologie et les propriétés texturales du produit.

2.2.1 Notions de rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière sous l'effet des contraintes appliquées. Pour cela, elle étudie les rapports entre contrainte et déformation de la matrice, et détermine ainsi ses différentes propriétés mécaniques (la viscosité, la plasticité et l'élasticité), qui peuvent être mesurées à l'aide de plusieurs types de tests (fondamentaux ou empiriques).

De manière théorique, il est possible de classer les matériaux en fonction de leur comportement :

- **il existe des fluides idéaux dits newtoniens ou visqueux.** Ce sont des corps qui se déforment irréversiblement sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, même faible. La viscosité représente la résistance du fluide à l'écoulement. Dans le cas des fluides newtoniens (eau, huile, sirops de glucose par exemple), la viscosité est indépendante du taux de cisaillement appliqué. En agroalimentaire, **la plupart des fluides ont un comportement plus complexe (fluides rhéofluidifiants ou fluides à seuil par exemple)**. Dans ce cas, la viscosité apparente dépend du taux de cisaillement appliqué (pression qui s'exerce entre deux couches de fluide s'écoulant en glissant l'une par rapport à l'autre). Dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant, la viscosité décroît avec le taux de cisaillement ;

- **il existe des solides idéaux ou élastiques.** Ce sont des corps qui se déforment élastiquement et qui retrouvent leur état d'origine lorsque la contrainte est retirée, au moins jusqu'à un certain seuil de contrainte. Ainsi, **pour des faibles déformations, les matériaux présentent un comportement élastique. Mais si l'on augmente les sollicitations, le matériau se déforme plastiquement (déformation permanente) et/ou jusqu'à la rupture.** Lorsque l'on atteint les déformations plastiques et la rupture du matériau, on peut définir le seuil de plasticité et la déformation plastique, ainsi que les limites de contrainte et de déformation à la rupture ;

- **dans la plupart des cas, les matériaux sont compris entre ces deux extrêmes et ils sont dits viscoélastiques.** Ces comportements intermédiaires qui vont être adoptés par la matière dépendent de l'intensité des contraintes mises en jeu, du temps caractéristique des sollicitations et de l'échelle d'observation (milieu continu ou non).

D'autre part, on distingue **les matériaux ductiles des matériaux fragiles**. Les matériaux ductiles ont la capacité à se déformer plastiquement sans se rompre. La rupture se fait lorsqu'un défaut, induit par la déformation plastique (fissure ou cavité), devient critique et se propage. La

ductilité est donc l'aptitude qu'a un matériau à résister à cette propagation. À l'inverse, les matériaux fragiles ne résistent pas aux déformations et cassent dès que l'on dépasse le domaine élastique.

Dans les aliments communément consommés, il est possible de distinguer deux catégories de produits, en fonction de leur comportement rhéologique :

1. **les fluides newtoniens : c'est le cas de l'eau, des jus de fruits, ou de solutions de saccharose ;**
2. **les matériaux viscoélastiques, qui ne vont pas tous engendrer le même comportement de consommation. Les gels faibles de type yaourts vont être soumis à un cisaillement en bouche, tandis que les gels forts de type fromages à pâte dure vont nécessiter une mastication afin de fragmenter l'aliment.**

Dans le cas du présent travail, nous étudierons successivement des fluides newtoniens (des solutions de sirop de glucose de viscosité variable) et des matériaux viscoélastiques (matrices fromagères de composition et de structure différentes).

L'objectif de cette partie est donc de comprendre le rôle de la structure de la matrice, de sa rhéologie et de sa déstructuration sur la libération des composés d'arôme. Pour cela, une analyse de la littérature sera faite selon la classification de produits présentée ci-dessus. Nous verrons que pour étudier le rôle de la structure et de la rhéologie de la matrice sur la libération aromatique, différents types d'approches ont été choisies (études dynamiques *in vitro*, études de libération *in vivo*, ou études de perception sensorielle), ce qui peut rendre les résultats des études parfois difficiles à comparer.

2.2.2 Cas des produits liquides à semi-liquides

Ces produits présentent un comportement plus ou moins visqueux et sont cisailés en bouche lors de leur consommation.

2.2.2.1 Effet de la viscosité sur les cinétiques de libération en conditions « *in vitro* »

Deux grands types d'effets de la viscosité sur les cinétiques de libération en conditions « *in vitro* » ont été mis en évidence :

1. **la libération des composés d'arôme diminue quand la viscosité du produit augmente.** Cette observation a été faite sur des études à partir de yaourts ou de solutions modèles épaissies (Roberts et al., 1996; de Roos, 1997, 2003; Decourcelle et al., 2004). Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ce résultat :
 - (a) il y a une forte diminution de la diffusion des composés d'arôme au sein des solutions visqueuses, en raison d'une complexification de la structure inhibant le transport de molécules d'arôme à la surface de la matrice (de Roos, 2003) ;
 - (b) il y a présence d'interactions (réversibles ou non) entre certains composés d'arôme et l'agent épaississant (Roberts et al., 1996; Godshall, 1997), ce qui diminue leur libération ;
2. **il n'y a pas d'effet sur la libération des composés d'arôme lorsque la viscosité d'un produit augmente** (étude de Cook et al. (2003b) faite à partir de solutions modèles épaissies, pour des concentrations au-dessous et au-dessus de c^* -voir section 2.1.3 pour la définition de c^*). Ces auteurs concluent qu'il n'y a pas d'interaction ou de rétention entre les composés d'arôme et les hydrocolloïdes de l'étude, puisque la concentration en composés volatils dans l'air n'est pas significativement modifiée à l'équilibre.

2.2.2.2 Effet de la viscosité sur les cinétiques de libération « *in vivo* »

Les résultats de la littérature ne montrent pas de consensus concernant l'effet de la viscosité sur la libération des composés d'arôme *in vivo* (études avec un protocole de consommation imposé), qui semble donc être dépendante de la nature de l'épaississant et du composé d'arôme considérés. Deux grands types de résultats ont été trouvés :

- il n'y a pas d'effet de la viscosité du produit sur la cinétique de libération des composés d'arôme (études réalisées avec des solutions de viscosité variable en fonction du type et de la quantité d'hydrocolloïdes (HPMC, guar, carraghénanes) ou de protéines sériques (Hollowood et al., 2002; Cook et al., 2003a; Weel et al., 2003) utilisés). Les résultats de ces études ont pu être biaisés par le fait que la concentration de l'agent texturant utilisé modifiait à la fois des propriétés rhéologiques et physico-chimiques du produit ;
- il y a une diminution de la libération post-déglutition des composés d'arôme lors d'une augmentation de la viscosité (étude sur des yaourts réalisée par Saint-Eve et al. (2006b)). Après déglutition, la libération aromatique est plus forte dans les yaourts à faible viscosité que dans les yaourts à haute viscosité. Pour cette étude, des yaourts présentant différentes propriétés rhéologiques ont pu être obtenus à l'aide d'un traitement mécanique ne modifiant pas la composition du produit (et laissant donc les propriétés physico-chimiques des produits inchangées d'après Kora et al. (2004)). De cette façon, les auteurs ont réussi à découpler les propriétés rhéologiques et physico-chimiques dans leur étude et émettent l'hypothèse que les différences de libération observées sont dues à différents comportements mécaniques des produits en bouche ou dans le pharynx.

La disparité des conditions expérimentales entre les études expliquerait en partie les résultats contradictoires observés :

- les yaourts étudiés par Saint-Eve et al. (2006b) présentent des propriétés rhéologiques de gels faibles. Ils sont donc différents des suspensions de polysaccharides étudiées par les autres auteurs, où l'organisation de la matrice résulte d'un enchevêtrement de polymères et non de la formation d'un réseau protéique. Ces différences structurales pourraient engendrer des comportements de consommation spécifiques ;
- le nombre de juges recrutés pour les différentes études (variant de 5 à 10) ainsi que le type de traitement des données (étude de l'intensité maximale, ou de l'aire sous la courbe de libération pour les trois premières expirations suivant la déglutition, ou de l'intensité maximale avant/après déglutition,...) peuvent renforcer la difficulté d'effectuer des comparaisons directes entre les résultats.

Enfin, ces études mettent en évidence qu'il est nécessaire de découpler les effets mécaniques et physico-chimiques au cours des études expérimentales afin de mieux comprendre l'effet de la viscosité seul sur la libération des composés d'arôme.

2.2.2.3 Effet de la viscosité sur les propriétés sensorielles des produits

Les études de consommation *in vivo* mettent en évidence que **lorsque la viscosité d'un produit augmente, la perception aromatique est diminuée** (Hollowood et al., 2002; Cook et al., 2003a,b; Saint-Eve et al., 2006a,b).

De plus, les travaux de Saint-Eve et al. (2006b) sur le yaourt montrent **un accord entre libération *in vivo* et perception** : les produits les plus visqueux sont ceux qui libèrent le moins de composés d'arôme et ceux qui sont également perçus comme les moins intenses en arôme. Pour d'autres auteurs en revanche, les dynamiques de libération (*in vivo* ou *in vitro*) et perception ne vont pas dans le même sens. Ces résultats seraient dus à une influence de la perception sucrée (ou salée) *in vivo* (Hollowood et al., 2002; Cook et al., 2003b) ou du taux de cisaillement du produit en bouche, différent de celui en conditions *in vitro* (Cook et al., 2003b), sur la perception aromatique.

Ces résultats mettent en avant que perception et libération aromatique ne sont pas toujours reliées de façon directe, et qu'il est nécessaire de prendre en compte l'influence de facteurs tels que les interactions multi-sensorielles et le comportement masticatoire.

2.2.3 Cas des produits gélifiés

Les produits gélifiés sont des produits viscoélastiques dont le comportement rhéologique varie selon le réseau tridimensionnel formé. Au cours de leur consommation, ils vont être mastiqués (et donc fragmentés) et cisailés en bouche. Ce processus peut faire évoluer les propriétés rhéologiques de l'aliment. Dans le cas des fromages par exemple, l'augmentation de la température au cours de la mastication et du cisaillement de l'aliment va générer des phénomènes de fonte et d'incorporation de salive (Foegeding et Drake, 2007). Par ces actions couplées, le produit va devenir progressivement plus visqueux pour finir par former un bol suffisamment hydraté pour être avalé.

Les principaux résultats trouvés lors des études *in vitro* et *in vivo* sur l'effet de la texture de matrices gélifiées sur la libération des composés d'arôme sont les suivants :

- la plupart des études *in vitro* ne trouvent pas d'influence de la fermeté des gels sur la libération des composés d'arôme (gels de gélatine et de pectine ou gels laitiers étudiés) (Baek et al., 1999; Hansson et al., 2003; Gierczynski et al., 2007) ;
- les conclusions des études réalisées dans des conditions *in vivo* sont moins claires :
 - tout comme pour les études *in vitro*, de nombreux auteurs n'observent pas d'influence de la fermeté des gels sur la libération des composés d'arôme en conditions *in vivo* (gels laitiers, gels de protéines ou d'hydrocolloïdes étudiés) (Baek et al., 1999; Weel et al., 2002; Cook et al., 2003b; Lethuaut et al., 2004; Mestres et al., 2005) ;
 - en revanche, certains auteurs observent une augmentation de l'intensité maximale de composés d'arôme libérés en fonction de l'augmentation de la fermeté des gels (consommation de gels laitiers, de gels de pectine ou de gélatine (Boland et al., 2006; Gierczynski et al., 2007)). Selon Gierczynski et al. (2007), ce résultat peut s'expliquer par l'adaptation masticatoire des juges au produit consommé (protocole de consommation libre). Cette adaptation expliquerait les différences observées avec les études *in vitro* et avec les études *in vivo* précédemment citées (qui présentent un protocole de consommation imposé et donc une standardisation de la mastication pour tous les produits).
- la dimension temporelle de la libération apparaît également dans quelques études (Baek et al., 1999; Aprea et al., 2006; Gierczynski et al., 2007), soulignant l'importance du rôle de la déstructuration qui a lieu en bouche lors de la consommation. En effet, selon la structure des gels, et selon les individus, les produits peuvent être déstructurés à des vitesses différentes ;
- enfin, certaines études ont également étudié le lien entre libération *in vivo* (ou *in vitro*) et perception aromatique. Globalement, les études montrent une diminution de la perception aromatique avec une augmentation de la quantité de composés d'arôme libérée dans la cavité nasale des sujets (cf. figure 2.4). Ces tendances contradictoires peuvent s'expliquer par l'augmentation de la fermeté des gels consommés, générant des interactions sensorielles (Baek et al., 1999 ; Weel et al., 2002 et Boland et al., 2006).

L'ensemble de ces résultats est récapitulé dans les tableaux 17.1 et 17.2 de l'Annexe B (p.245). Nous pouvons constater que, tout comme pour les produits liquides et semi-liquides (cf. paragraphe 2.2.2), il est difficile d'établir un lien entre les phénomènes observés *in vitro*, *in vivo* et d'une étude à l'autre. L'une des difficultés majeures est la présence de conditions expérimentales très différentes, et que les auteurs n'utilisent pas tous le même type de traitement de données (comparaison des intensités

maximales, des quantités totales libérées ou des vitesses de libération). **Il ressort toutefois que la perception aromatique n'est pas directement reliée à la quantité d'arôme libérée dans le nez, ou du moins, les différents traitements des cinétiques de libération rendent les liens délicats à établir.**

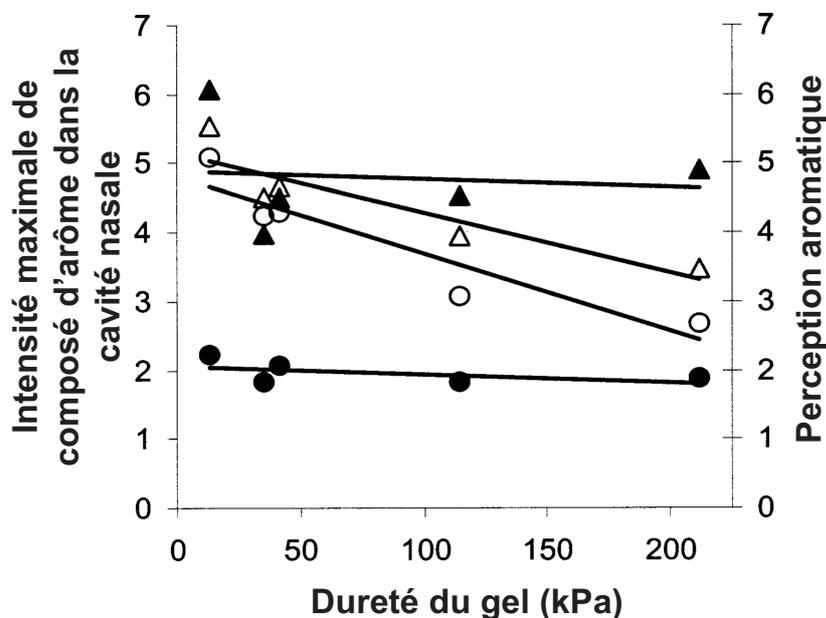


FIGURE 2.4 – Influence de la fermeté de gels de protéines sur la perception aromatique (symboles creux) et sur l'intensité maximale de libération en composés d'arôme dans la cavité nasale (symboles pleins) pour l'éthylbutyrate (triangle) et le diacétyle (cercle) : la perception est influencée par la fermeté du gel, tandis que la libération ne l'est pas (Weel et al., 2002).

2.2.4 Conclusions de l'effet de la structure et de la rhéologie de la matrice sur la libération des composés d'arôme

Nous venons de voir que les auteurs ne sont pas unanimes quant à l'impact de la structure et de la rhéologie sur la libération des composés d'arôme. La synthèse des différentes études sur le sujet montre plusieurs éléments importants :

- tout d'abord, **les résultats observés *in vitro* ne sont pas applicables aux conditions *in vivo* du fait des conditions expérimentales très différentes.** La mastication et l'ajout de salive lors de la consommation *in vivo* changent les cinétiques de libération de façon plus importante qu'une variation de texture ;
- **la déstructuration du produit est donc un élément fondamental à prendre en compte pour les cinétiques de libération.** Son effet sur les vitesses de fonte des gels, ainsi que sur la génération de surfaces d'échange en bouche est primordial. La nature, tout comme la texture du gel consommé, vont influencer ces modes de déstructuration ;
- **selon les protocoles de consommation (imposé ou libre), les effets de la rhéologie des produits observés ne sont pas les mêmes.** En effet, les études présentant un protocole imposé ne trouvent pas de différences entre des gels de différentes textures. Cette absence d'effet provient probablement du mode standardisé de consommation imposée. En revanche, les études avec un protocole libre de consommation observent des profils de libération différents, ce qui

- traduit la diversité inter individuelle sur les modes de consommation des aliments ;
- **enfin, le lien entre libération et perception aromatique est complexe puisque la perception de la texture peut provoquer un changement dans le comportement masticatoire de l'individu.** D'autres interactions multi-sensorielles (telles que des interactions arôme/goût) peuvent également avoir lieu. Dans ce cas, l'impact de la composition et de la structure de la matrice sur la libération des composés d'arôme peut être masqué et conduire à des résultats inverses à ceux qui pourraient être attendus (Tarrega et al., 2008).

2.3 Conclusions sur les rôles des caractéristiques alimentaires dans la libération des composés d'arôme

L'analyse de la littérature nous a permis de mettre en évidence que les cinétiques de libération (et la perception) des composés d'arôme en conditions *in vivo* sont difficiles à prévoir en fonction des modifications de la composition ou de la structure de la matrice. Il est en effet nécessaire de prendre en considération la déstructuration en bouche des produits. Pour comprendre l'importance de ces phénomènes sur la libération des composés d'arôme, il est possible d'utiliser une démarche de modélisation. Ce type d'approche présente en effet l'intérêt de pouvoir découpler les différents mécanismes intervenant, et qui sont difficilement dissociables lors d'études en conditions *in vivo* et *in vitro*.

Le chapitre suivant présente donc un état de l'art de la modélisation et des mesures de la libération des composés d'arôme lors de la consommation de différents aliments (liquides, semi-liquides ou solides).

Chapitre 3

Modélisation et mesures de la libération des composés d'arôme à partir des matrices alimentaires

La modélisation de la libération des composés d'arôme à partir d'une matrice alimentaire dans des conditions *in vivo* (ou proche de l'*in vivo*) permet de décrire sous forme mathématique les phénomènes physiques et chimiques régissant le processus de libération des molécules volatiles.

Afin de pouvoir construire des modèles cohérents, il est donc nécessaire de connaître les phénomènes physiques régissant cette libération des composés d'arôme *in vivo*. Nous présenterons donc, dans un premier temps, les mécanismes et propriétés physico-chimiques impliqués dans la libération des composés d'arôme. Puis nous présenterons brièvement les méthodes de suivi de cette libération *in vivo*, permettant d'acquérir les données que les modèles souhaitent expliquer.

Nous verrons ensuite les types de modèles développés (modèles mécanistiques ou empiriques) pour prédire la libération des composés d'arôme au cours de la consommation de différents types de produits (produit liquides ou solides). Enfin, nous verrons comment le phénomène de fragmentation des produits solides, au cours de la mastication, est appréhendé dans la modélisation mathématique.

3.1 Mécanismes et propriétés impliqués dans la libération des composés d'arôme

3.1.1 L'équilibre thermodynamique

3.1.1.1 Définition du coefficient de partage

A l'équilibre thermodynamique, un soluté (par exemple un composé d'arôme) se répartit selon ses propriétés entre les différentes phases en présence. Cette répartition est quantifiée par **un coefficient de partage, qui rend compte de la distribution de ce soluté entre les phases en contact et à l'équilibre thermodynamique.**

Dans le domaine de l'agroalimentaire, **le coefficient de partage des composés d'arôme entre la matrice alimentaire et l'air environnant, encore appelé volatilité, est une propriété clé pour comprendre le transfert de matière entre les phases produit et air.** Soit un soluté i , présent dans une phase au contact d'une seconde phase, à une température fixée. L'équilibre thermodynamique entre les deux phases est atteint lorsqu'il y a égalité des potentiels chimiques (Poling et al., 2000) :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (3.1)$$

avec μ_i^1 et μ_i^2 le potentiel chimique du composé i respectivement dans la phase 1 et 2 ($J.mol^{-1}$).

Ce potentiel chimique dépend de la température T (en K), de la valeur du potentiel chimique dans les conditions standard de pression μ_i^0 (en $J.mol^{-1}$), et de l'activité chimique du composé a_i selon l'équation :

$$\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + R \times T \times \ln(a_i) \quad (3.2)$$

avec R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Dans le cas d'un système à température et pression données, l'égalité des potentiels chimiques correspondant à l'équilibre thermodynamique implique également :

$$a_i^1 = a_i^2 \quad (3.3)$$

avec a_i^j l'activité chimique du composé i dans la phase j .

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).

Soit K'_{P2P1} le coefficient de partage du soluté i entre les phases P1 et P2. K'_{P2P1} est défini comme étant le rapport des fractions molaires x_i de ce constituant entre les deux phases 1 et 2, soit :

$$K'_{P2P1} = \frac{x_i^1}{x_i^2} \quad (3.4)$$

Selon la nature des phases en contact, l'égalité des activités chimiques conduit à différentes relations :

– dans le cas d'une interface entre deux phases 1 et 2 liquide/solide ou liquide/liquide, les égalités 3.3 et 3.4 s'écrivent de la manière suivante :

$$x_i^2 = \frac{\gamma_i^1}{\gamma_i^2} \times x_i^1 \quad (3.5)$$

et

$$K'_{P2P1} = \frac{\gamma_i^1}{\gamma_i^2} \quad (3.6)$$

avec γ_i^1 et γ_i^2 les coefficients d'activité du composé i dans les phases 1 et 2 respectivement.

– dans le cas d'une interface liquide/gaz ou solide/gaz, les égalités 3.3 et 3.4 deviennent :

$$x_i^2 = \frac{P_i^0}{P_T} \times \gamma_i^1 \times x_i^1 \quad (3.7)$$

et

$$K'_{P2P1} = \frac{P_i^0}{P_T} \times \gamma_i^1 \quad (3.8)$$

avec P_i^0 la pression de vapeur saturante (Pa), et P_T la pression totale (Pa).

Cependant, dans le cas de produits complexes, les fractions molaires sont difficiles à déterminer, et par conséquent, ce coefficient de partage est le plus souvent défini comme un rapport de concentrations (ou de fractions massiques) d'une molécule entre deux phases (liquide/liquide ; liquide/solide ou gaz/liquide), soit :

$$K_{P2P1} = \frac{C_2^*}{C_1^*} \quad (3.9)$$

où C_1^* et C_2^* sont respectivement les concentrations molaires ($mol.m^{-3}$) ou massiques ($kg.m^{-3}$) du constituant i à l'équilibre dans les phases 1 et 2.

C'est cette dernière expression (avec un rapport de concentrations massiques) qui est communément utilisée pour représenter l'état d'équilibre d'un soluté à l'interface entre deux phases et qui sera employée dans le reste du manuscrit.

3.1.1.2 Partage entre plusieurs phases : la relation de Buttery

De nombreux auteurs ont déterminé expérimentalement le coefficient de partage de composés d'arôme dans différentes matrices alimentaires à l'interface avec de l'air, afin de quantifier les interactions physico-chimiques de ces composés avec les constituants non volatils de la matrice. Parmi les produits alimentaires de référence, les systèmes émulsionnés (eau, huile) sont souvent étudiés (Guyot et al., 1996; van Ruth et al., 2001; Délérís et al., 2009). Dans ce cas, Buttery et al. (1973) ont montré que la connaissance du coefficient de partage de chacune des phases avec l'air permettait de calculer le coefficient de partage entre l'air et l'émulsion K_{AM} à partir de la relation suivante :

$$K_{AM} = \frac{1}{\frac{\phi_E}{K_{AE}} + \frac{\phi_H}{K_{AH}}} \quad (3.10)$$

avec :

K_{AE} (respectivement K_{AH}) le coefficient de partage entre l'air et l'eau (respectivement entre l'air et l'huile), et ϕ_E (respectivement ϕ_H) la fraction volumique d'eau (respectivement d'huile) dans l'émulsion.

Cette relation est basée sur un bilan massique du composé réparti entre plusieurs phases, dont les coefficients de partage sont connus 2 à 2. Elle suppose que l'interface entre les phases n'est pas impliquée dans la répartition du soluté à l'équilibre. Elle est donc valable quelles que soient les phases en contact et se généralise à plusieurs phases et donc à tous types de matrices complexes.

Cette relation a permis notamment de mieux comprendre et de prédire le rôle de la teneur en matière grasse sur la rétention des composés d'arôme dans les produits alimentaires (Buttery et al., 1973; Guyot et al., 1996; Délérís et al., 2009).

3.1.2 Transfert 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/à partir d'une matrice alimentaire. **La mobilité des molécules d'arôme peut être étudiée au sein d'une même phase (transport) ou entre plusieurs phases (transfert).** Le transfert des composés d'arôme peut, par exemple, avoir lieu vers le gaz qui entoure l'aliment (lors de la consommation en bouche par exemple), ou vers un liquide environnant (salive enduisant l'aliment).

Dans le cas de notre étude, la mobilité résulte d'une différence de potentiel chimique et/ou d'un entraînement par convection.

Deux mécanismes sont à mettre en évidence dans les transferts de matière : la diffusion et la convection. Ils peuvent être représentés par deux modèles fondamentaux, décrits dans la figure 3.1, et que nous allons détailler dans ce paragraphe. Selon la situation et les phénomènes physiques considérés, l'un ou l'autre de ces modèles sera approprié (Cussler, 1997).

3.1.2.1 Le mécanisme de transport de matière par diffusion (lois de Fick)

Considérons un système clos composé de deux phases, de l'air (phase notée A) et une matrice non agitée (phase notée M) (figure 3.1 a)). **Les solutés présents dans la matrice diffusent vers la seconde phase (l'air) pour abolir le gradient de concentration existant entre les deux phases : c'est le principe de la diffusion fickienne.** En effet, le modèle le plus courant pour représenter la diffusion du composé i de la matrice vers l'air est basé sur la loi de Fick qui relie le gradient de concentration au flux de matière surfacique \vec{j}_i ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) :

$$\vec{j}_i = -D_i \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C_i(\vec{x})) \quad (3.11)$$

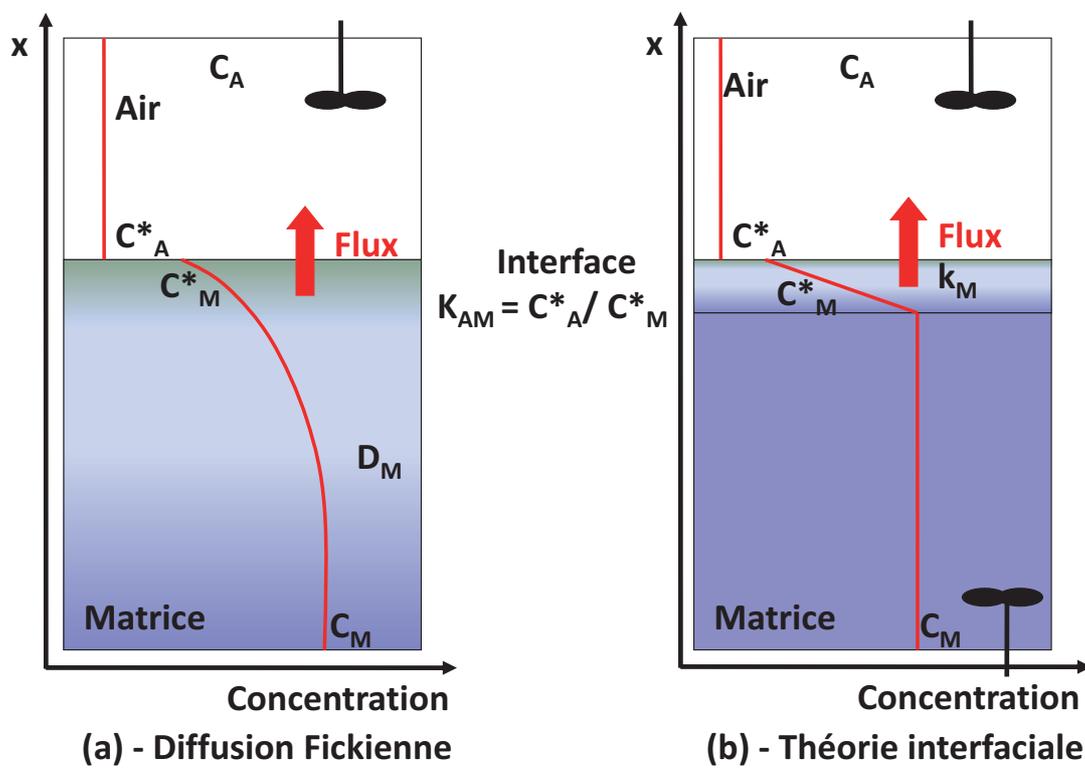


FIGURE 3.1 – Les mécanismes de mobilité des composés d'arôme

avec $C_i(\vec{x})$ le champ de concentration (kg.m^{-3}). La constante de proportionnalité D_i est appelée coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),

Considérons à présent que la matrice échange des composés d'arôme avec l'air. Nous supposons que l'air est suffisamment bien mélangé pour que la concentration en composés d'arôme reste uniforme dans la phase gazeuse. À l'interface entre les deux phases, l'équilibre thermodynamique étant instantané, les concentrations C_A^* et C_M^* sont considérées à l'équilibre, soit :

$$K_{AM} = \frac{C_A^*}{C_M^*} \quad (3.12)$$

avec K_{AM} le coefficient de partage air/matrice.

Dans le cas de la diffusion fickienne, un gradient de concentration au sein du produit apparaît.

Pour déterminer l'évolution de la concentration en soluté au cours du temps, on associe à la loi de Fick (3.11) un bilan local de matière donnant lieu à la seconde loi de Fick. Cette équation de continuité indique que la variation de la quantité de matière dans un volume est égale au bilan des flux entrant et sortant (Cussler, 1997), soit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}_i) \quad (3.13)$$

En supposant que le coefficient de diffusion D_i est constant et en l'écrivant sur la dimension (0x), l'équation 3.13 devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

Pour être appliquée, cette loi demande d'avoir une bonne connaissance de la géométrie de l'échantillon, et que seuls des phénomènes de diffusion gouvernent le transfert.

3.1.2.2 Le mécanisme de transport de matière par convection (la théorie interfaciale)

Pour modéliser les processus de transfert de matière lors de la mastication entraînant des phénomènes de convection, le modèle de diffusion Fickienne n'est pas approprié. **Un autre modèle, appelé la « théorie interfaciale » est souvent utilisé (Hills et Harrison, 1995; Harrison, 1998). Ce modèle considère que les échanges entre les deux phases en contact sont limités par le transfert de matière aux interfaces.** Dans ce cas, la concentration dans le cœur de l'échantillon reste uniforme (Figure 3.1 b)), pour deux raisons possibles :

1. soit le milieu est mélangé et ce mélange permet de garder une concentration uniforme dans le cœur du produit ;
2. soit le temps de l'expérience est suffisamment court, comparé au temps caractéristique de la diffusion, pour éviter l'installation d'un gradient de concentration au sein de l'échantillon.

En reprenant les conventions indiquées dans la figure 3.1 b), l'expression de la densité de flux surfacique de soluté dans la matrice (noté j_M) est alors donnée par la différence de concentrations entre le coeur de la phase, C_M , et l'interface de la phase, C_M^* , soit :

$$j_M = -k_M \times (C_M^* - C_M) \quad (3.15)$$

avec k_M le coefficient de transfert de matière au sein de la matrice (en m/s).

Le bilan des composés d'arôme dans la matrice conduisant à l'évolution de la concentration dans la matrice C_M est donnée par :

$$V_M \times \frac{dC_M(t)}{dt} = k_M \times A_{AM} \times (C_M^*(t) - C_M(t)) \quad (3.16)$$

avec V_M le volume de la matrice (m^3), et A_{AM} la surface de contact entre les deux phases (en m^2).

3.2 Principe des méthodes de suivi de la libération des composés d'arôme en condition *in vivo*

Suite à l'apparition dans les années 1990 de méthodes de spectrométrie de masse sensibles (détection jusqu'au seuil de ppb) et rapides (détection possible de l'ordre de 100ms et moins, soit quasiment en temps réel), **des méthodes de mesures de la libération des composés d'arôme, dites «en ligne», ont été développées.** Ces mesures sont particulièrement adaptées à l'analyse des composés d'arôme dans la cavité nasale au cours de la consommation d'un produit alimentaire. En effet :

- elles permettent de déterminer l'effet de la composition et de la texture des aliments sur la libération des composés d'arôme *in vivo* (Cook et al., 2003a; Boland et al., 2006; Saint-Eve et al., 2006b) et contribuent ainsi au développement de nouveaux produits ;
- en les couplant avec des méthodes de mesures sensorielles, elles permettent d'identifier les facteurs affectant le plus la perception sensorielle (Cook et al., 2003a; Saint-Eve et al., 2006b; Délérès et al., 2011) ;
- elles permettent également la construction et la validation de nouveaux modèles de la libération des composés d'arôme (Linforth et Taylor, 2000; Hodgson et al., 2004; Normand et al., 2004; Buffo et al., 2005; Hodgson et al., 2005; Ferreira et al., 2006; Trelea et al., 2008) et contribuent ainsi au développement de puissants outils pour la formulation de nouveaux produits.

On trouve parmi ces méthodes deux techniques couramment utilisées en sciences des aliments :

- la spectrométrie de masse par ionisation chimique à pression atmosphérique (« Atmospheric Pressure Chemical Ionisation - Mass Spectrometry » ou **APCI - MS**) déjà utilisée au début des années 1980 par Benoit et al. (1983) et qui a été optimisée à la fin des années 1990 par Taylor et al. (2000),
- et la spectrométrie de masse par réaction de transfert de protons (« Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry » ou **PTR- MS**) développée par Lindinger et al. (1998).

Le principe de ces deux méthodes repose sur une ionisation chimique des molécules à analyser (transfert de protons), combinée à une analyse par spectrométrie de masse. Cette technique d'ionisation chimique est dite « douce » car les ions réactants ont suffisamment d'énergie pour ioniser la molécule à analyser sans la fragmenter. Ces appareils sont constitués de trois grandes parties :

1. **une chambre d'ionisation**, dans laquelle les molécules sont vaporisées et ionisées. Les ions H_3O^+ sont utilisés comme ions réactants selon l'équation suivante : $R + H_3O^+ \rightarrow R^+ + H_2O$. Contrairement à la spectrométrie de masse classique, l'eau n'est pas un obstacle mais devient au contraire nécessaire au bon fonctionnement du procédé, en devenant la source des ions H_3O^+ . Une des conditions à respecter est que l'affinité pour les protons des molécules à analyser soit supérieure à celle de l'eau ($165 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ce qui est le cas de la plupart des composés d'arôme. Le lieu et l'origine des ions H_3O^+ varient selon la technique considérée (ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et ionisation par réaction de transfert de proton (PTR)).
- Dans la technique d'APCI - MS (Taylor et al., 2000, cf. figure 3.2), les ions H_3O^+ sont formés à partir de l'eau contenue dans l'air expiré par le sujet (ou dans le produit) par le

biais d'une décharge au niveau d'une aiguille Corona, à pression atmosphérique. L'air expiré est ensuite aspiré par une pompe Venturi alimentée en diazote. Les ions moléculaires ainsi formés sont ensuite analysés par un quadrupole ou une trappe ionique. **La production des ions H_3O^+ et l'ionisation chimique des composés volatils se fait dans la chambre de réaction.**

- Dans la technique de PTR-MS (Lindinger et al., 1998, cf. figure 3.3), la formation des ions H_3O^+ se fait en deux étapes :
 - les protons sont dans un premier temps formés par ionisation de la vapeur d'eau issue d'un réservoir d'eau milliQ (impact électronique). Ils sont ensuite transférés vers la chambre de réaction principale, balayée en continu par l'air ambiant ;
 - dans un second temps, les réactions de transfert de protons se produisent entre les ions H_3O^+ et toutes les molécules introduites ayant une affinité pour les protons supérieure à celle de l'eau.

La séparation entre la production d'ions H_3O^+ et l'ionisation des molécules volatiles permet un contrôle plus précis de l'ionisation ;

2. **un analyseur**, qui sépare les ions produits selon leur rapport masse sur charge (m/z). Si les ions ne sont pas fragmentés, ils peuvent être associés à un seul composé du spectre obtenu ;
3. **un détecteur**, qui amplifie le signal et permet la quantification des ions.

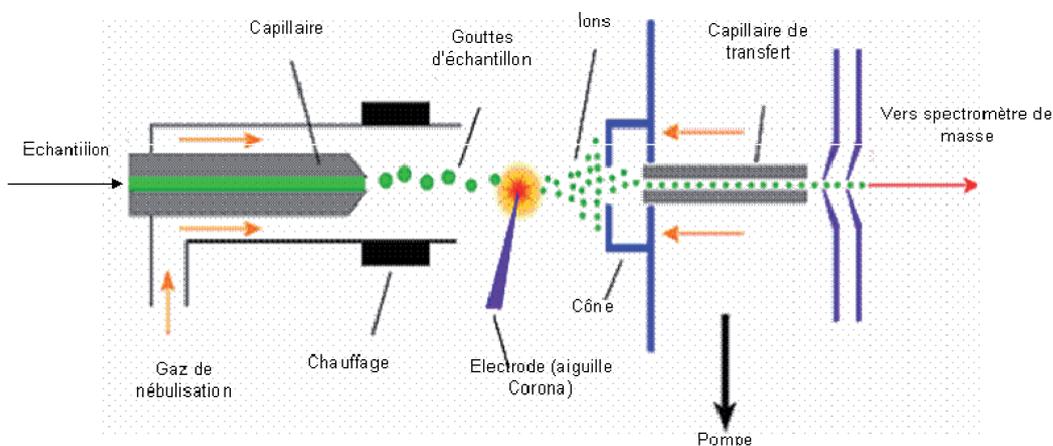


FIGURE 3.2 – Représentation schématique d'un appareil d'APCI-MS (Taylor et al., 2000)

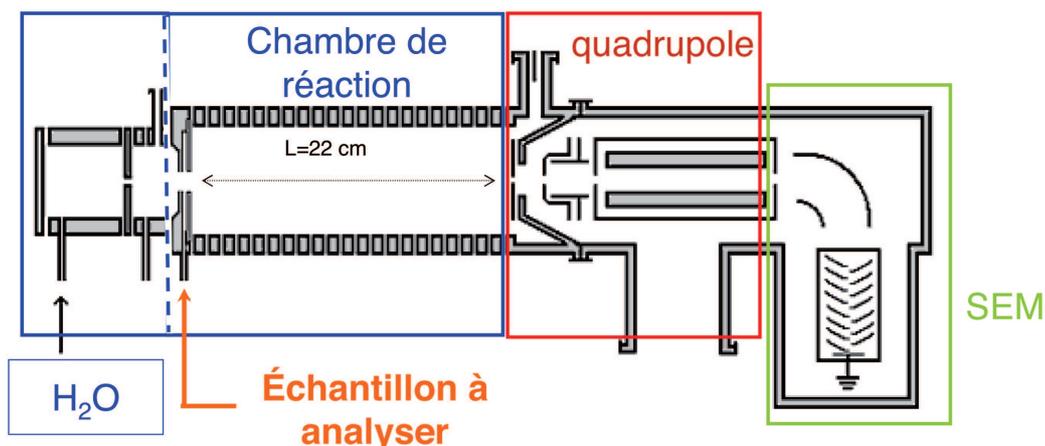
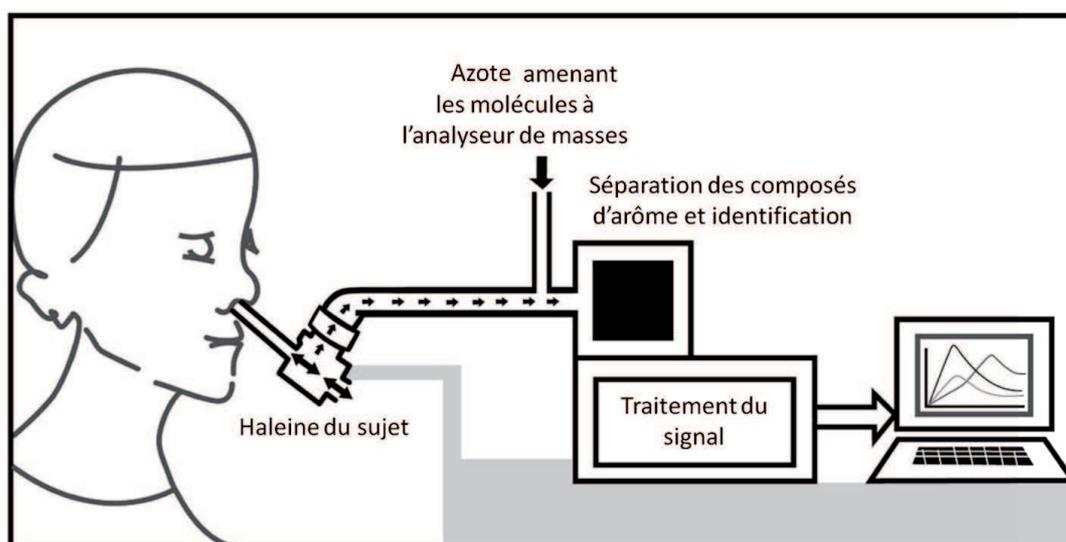


FIGURE 3.3 – Représentation schématique d'un appareil de PTR-MS (Lindinger et al., 1998)

Des systèmes de prélèvement ont été créés afin de permettre l'analyse de l'air expiré du sujet, en le prélevant au niveau de sa cavité nasale en temps réel. La principale contrainte de ces appareillages est que la mise en œuvre expérimentale soit réalisée de manière à perturber le moins possible le comportement naturel de consommation des sujets. La figure 3.4 présente une installation couramment utilisée pour ce type de mesure.

FIGURE 3.4 – Représentation schématique du dispositif expérimental mis en œuvre lors de la réalisation d'une analyse de libération des composés d'arôme *in vivo* (Harvey et Barra, 2003)

3.3 Les modèles de libération des composés d'arôme

La modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment consiste à prédire, à partir de lois physiques connues, les quantités de composés d'arôme transférées au cours du temps dans chaque compartiment impliqué dans cette consommation.

Différents modèles ont été développés à partir de la fin des années 1990. Les premiers modèles, essentiellement mécanistiques, ont permis de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques fondamentaux régissant la libération des molécules volatiles à partir d'une matrice alimentaire. L'évolution de ces premiers modèles a permis l'intégration de paramètres liés à l'individu (flux salivaire, respiratoire etc...) et d'appréhender la part relative du produit et du consommateur.

D'autres modèles, de type empirique, se sont développés dans les années 2000, afin d'étudier plus spécifiquement la persistance aromatique issue du dépôt de produit tapissant les parois pharyngées suite à la déglutition.

3.3.1 Les modèles mécanistiques

3.3.1.1 Les premiers modèles de libération des composés d'arôme à partir d'aliments liquides et semi-liquides

Les premiers modèles mécanistiques développés pour prédire la libération des composés d'arôme considèrent un système composé d'une émulsion biphasique (eau, huile) en contact avec du gaz (Harrison and Hills, 1997a; 1997b; 1997). Le système est balayé par un débit d'air Q , comme représenté sur la figure 3.5. Ces modèles se basent sur plusieurs mécanismes :

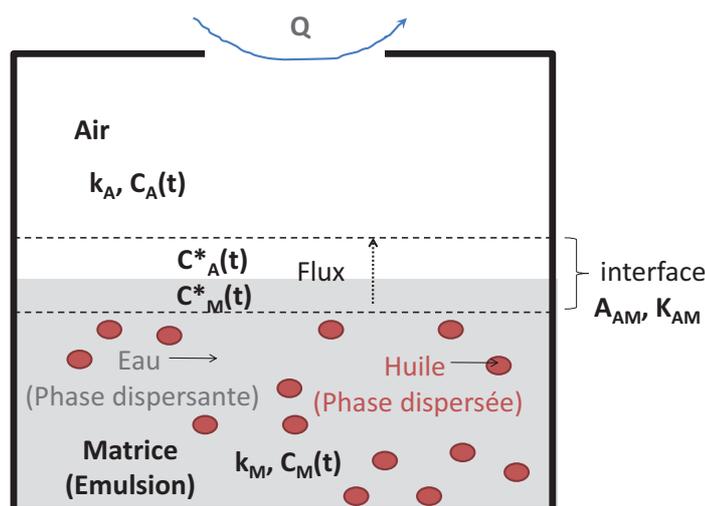


FIGURE 3.5 – Représentation schématique d'une émulsion huile dans eau en contact avec de l'air. Le système est balayé par un flux d'air Q .

- Conservation de la masse de composé volatil, soit :

$$\frac{dM}{dt} = V_A \times \frac{dC_A(t)}{dt} + C_A(t) \times Q = -V_M \times \frac{dC_M(t)}{dt} \quad (3.17)$$

avec M la masse totale de composés d'arôme qui diffuse à travers l'interface, Q le débit de gaz dans l'espace de tête du système, C les concentrations, V les volumes, et les indices A et M correspondant respectivement à l'air et à la matrice.

- Transfert de matière à l'interface émulsion-gaz (théorie de la pénétration interfaciale)

$$\frac{dM}{dt} = k_M \times A_{AM} \times [C_M(t) - C_M^*(t)] \quad (3.18)$$

avec A_{AM} la surface de contact air/matrice, $C_M^*(t)$ et $C_M(t)$ respectivement les concentrations de composés à l'interface et dans la matrice, et k_M le coefficient de transfert de matière au sein de l'émulsion.

– *Propriétés d'équilibre à l'interface émulsion-gaz* (Overbosch et al., 1991)

On suppose un équilibre local à l'interface, soit :

$$\frac{C_A^*(t)}{C_M^*(t)} = K_{AM} \quad (3.19)$$

avec K_{AM} le coefficient de partage entre l'air et la matrice (émulsion). Afin de déterminer sa valeur, la relation de Buttery (cf. paragraphe 3.1.1.2) peut être employée :

$$K_{AM} = \frac{1}{\frac{\phi_E}{K_{AE}} + \frac{\phi_H}{K_{AH}}} \quad (3.20)$$

avec ϕ_H la fraction volumique de l'huile, et K_{AE} (et K_{HE}) le coefficient de partage entre l'air et l'eau (et entre l'huile et l'eau).

Or $K_{AE} = \frac{C_A^*}{C_E^*}$, et $K_{AH} = \frac{C_A^*}{C_H^*}$ donc $\frac{K_{AE}}{K_{AH}} = \frac{C_H^*}{C_E^*} = K_{HE}$, soit :

$$K_{AM} = \frac{K_{AE}}{1 + (K_{HE} - 1) \times \phi_H} \quad (3.21)$$

– *En supposant que la phase gazeuse soit parfaitement agitée, on a la relation suivante :*

$$C_A^*(t) = C_A(t) \quad (3.22)$$

La combinaison de ces différentes équations donne l'expression de l'évolution de la concentration en composés d'arôme dans l'émulsion au cours du temps :

$$\frac{dC_M(t)}{dt} = \frac{k_M \times A_{AM}}{V_M} \times \left[\frac{C_A(t)}{K_{AM}} - C_M(t) \right] \quad (3.23)$$

– *Harrison et Hills (1997b) incluent également dans leur modèle de libération des composés d'arôme des cinétiques chimiques de premier ordre pour décrire des interactions réversibles avec des macromolécules.*

Les résultats de ces études de modélisation mettent en avant que :

- la concentration maximale de composés volatils dans l'air dépend linéairement de la concentration initiale dans le produit ;
- le temps nécessaire pour atteindre la concentration maximale en composés d'arôme dans l'air est indépendant de la concentration initiale ;
- pour des composés hydrophobes, la vitesse de libération initiale dépend de la quantité de matière grasse présente dans l'émulsion (plus il y a de matière grasse, plus la libération sera lente) ;
- le transport des composés d'arôme au niveau de l'interface air/matrice est l'étape limitante de la libération.

Toutefois, ces premiers modèles ont une portée limitée. En effet, ils ne peuvent prétendre à être représentatifs de l'*in vivo*, car ils ne considèrent qu'une libération de type *in vitro* (pas de flux salivaire, ni de respiration « cyclique »), et la géométrie de leurs systèmes (volumes et surfaces) est supposée constante. Enfin, deux de ces modèles sont purement théoriques et ne possèdent pas de comparaison avec des données de libération expérimentales (Harrison et Hills, 1997a; 1997b).

3.3.1.2 Evolution des modèles de libération des composés d'arôme à partir d'aliments liquides et semi-liquides

Un premier modèle mathématique de libération des composés d'arôme, davantage représentatif des conditions de consommation *in vivo*, a été proposé par Harrison (1998),

pour des aliments de type liquide. Il prend en compte une dilution de l'aliment par la salive et la respiration d'un individu, qui est assimilée à un débit d'air. Toutefois, ces paramètres sont constants au cours du temps dans le modèle, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. D'autres limites s'ajoutent à cette représentation. Tout d'abord, ce modèle est purement spéculatif c'est à dire qu'il ne possède pas de validation par des données expérimentales. Enfin, les temps considérés lors de la partie résultats et discussion de ce travail sont longs (allant jusqu'à plusieurs minutes), ce qui n'est pas représentatif d'un temps de mise en bouche réel pour la consommation d'un produit liquide (quelques secondes seulement en moyenne).

D'autres modèles mécanistiques basés sur une représentation physique des événements ont également été développés. Ces modèles considèrent les mécanismes de transfert de matière (théorie de la pénétration interfaciale), mais prennent également en compte les éléments de la physiologie pouvant moduler la libération des composés d'arôme, tels que le flux salivaire et la respiration « cyclique » des individus (Wright et Hills, 2003; Normand et al., 2004). Le phénomène de persistance aromatique (libération des composés d'arôme à partir du dépôt tapissant les muqueuses pharyngées suite à la déglutition) est également considéré. Ces modèles présentent, par ailleurs, l'avantage d'avoir une validation expérimentale *in vivo*.

Le modèle de persistance aromatique de Wright et al. (2003a) Le modèle de persistance aromatique développé par Wright et al. (2003a), lors de la consommation de matrices liquides, met en avant l'importance du flux respiratoire dans le transport des molécules d'arôme vers la cavité nasale, et en particulier l'importance de la première expiration après déglutition.

Le système expérimental étudié (cf. figure 3.6) représente le pharynx d'un individu (cylindre creux), dont la surface est tapissée d'un film de produit suite à la déglutition, au travers duquel passe le flux respiratoire.

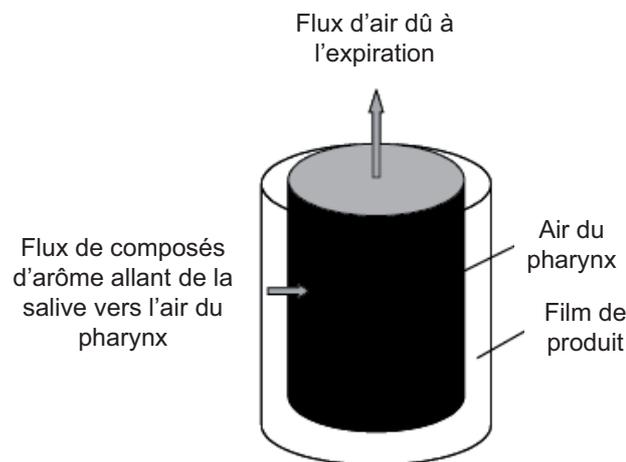


FIGURE 3.6 – Système expérimental de Wright et al. (2003a) représentant le pharynx tapissé d'un film de produit suite à l'ingestion d'un aliment liquide

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 représenté par une fonction sinusoïdale. Le bilan en composés d'arôme dans l'air du pharynx prend en compte la perte aromatique

issue de l'expiration (entraînement des composés vers la cavité nasale, terme $q_r(t)$) et la perte issue d'autres phénomènes (terme r) :

$$V_A \times \frac{dC_A}{dt} = A_{AM} \times k_M \times \left[C_M(t) - \frac{C_A(t)}{K_{AM}} \right] - q_r(t) \times C_A(t) - r \times C_A(t) \quad (3.24)$$

avec K_{AM} le coefficient de partage air/matrice, k_M (m/s) le coefficient de transfert de matière du côté du film de produit, A_{AM} (m^2) la surface d'échange entre le film de produit et l'air du pharynx, V_A (m^3) le volume d'air contenu dans le pharynx, et C_A (respectivement C_M) la concentration en composés d'arôme dans l'air (respectivement dans la matrice). Le terme r , analogue à un débit de gaz (m^3/s), représente une perte irréversible de composés d'arôme dans le volume d'air dû à divers phénomènes possibles : absorption au niveau des poumons, réactions chimiques, ou interactions avec des composants de la salive. Enfin, $q_r(t)$ représente le débit respiratoire (m^3/s) simulé par une fonction trigonométrique :

$$q_r(t) = q \times \sin(\omega t) \quad (3.25)$$

avec q l'amplitude et w la fréquence de la fonction trigonométrique.

Ce modèle présente toutefois une équation ($C_A(t) = \frac{A \times h}{r + q \times \sin \omega t} \times C_M(t)$) qui pourrait avoir des valeurs numériques aberrantes (flux inversés et/ou concentrations infinies dans le cas où $r \geq q$). D'autre part, une autre limite majeure est que le signal obtenu lors de la première expiration *in vivo*, bien plus élevé que dans les expirations suivantes, n'est pas expliqué par ce modèle (cf. figure 3.7, où le premier pic de la libération n'est pas simulé correctement avec la régression du modèle utilisée pour les pics secondaires de la libération (trait continu)).

L'intérêt de ce travail réside principalement dans la considération d'une respiration périodique.

Le modèle de libération des composés d'arôme de Normand et al. (2004) Le travail de Normand et al. (2004) considère la libération des composés d'arôme en bouche à partir d'un aliment liquide en 2 étapes :

1. **la première étape du modèle de libération correspond à la libération des composés d'arôme au cours des premières respirations suivant la déglutition.** Les auteurs supposent que l'équilibre entre l'air et la matrice est atteint au cours d'un cycle respiratoire, et que l'air aromatisé est remplacé par de l'air frais lors de l'inspiration. La perte due à ce remplacement est ensuite quantifiée par un modèle récursif. La quantité de molécules de composés d'arôme présente dans l'air expiré est calculée par un bilan matière au cours de la n-ième expiration :

$$\begin{cases} (C_A)_n = (C_M)_{n-1} \times \frac{K_{AM} \times V_M}{V_A + K_{AM} \times V_M} \\ (C_M)_n = (C_M)_{n-1} - (C_A)_n \end{cases} \quad (3.26)$$

où C_A représente la quantité de composés d'arôme dans l'air expiré en fonction de la n-ième expiration, C_M la quantité de composés d'arôme dans la matrice, et K_{AM} le coefficient de partage air/matrice du composé d'arôme. V_A et V_M sont les volumes respectifs de la phase gazeuse expirée et de la matrice consommée. Cette équation est fonction de la quantité de composés d'arôme dans la matrice lors de l'expiration « n » ;

2. **la seconde étape du modèle de transfert de Normand et al. (2004) est basée sur un bilan matière entre les 3 compartiments qui sont définis dans le pharynx (la salive, l'air et la muqueuse).** Elle reprend les hypothèses d'un transfert de matière entre 2 couches minces (Hills et Harrison, 1995). La persistance du signal des composés d'arôme est expliquée dans le modèle par un double réservoir :

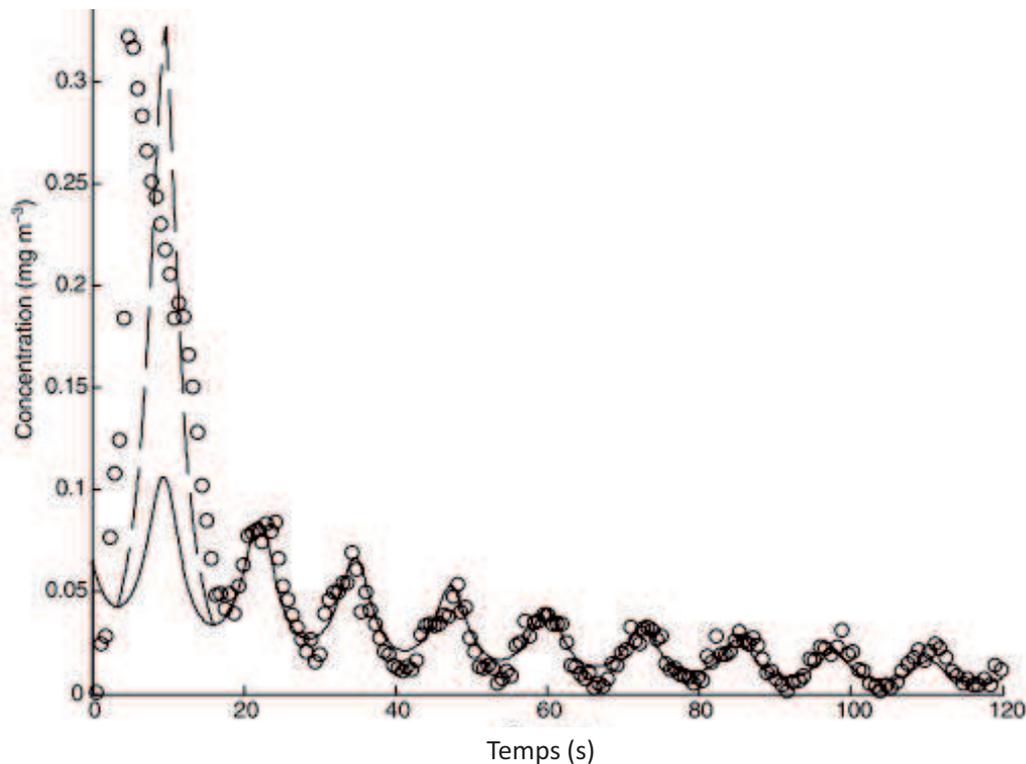


FIGURE 3.7 – Concentration en anéthole mesurée par MS Nose dans les voies respiratoires *in vivo* (points expérimentaux ronds) et prédictions du modèle de libération de Wright et al., 2003a pour le premier pic (c'est-à-dire la libération liée à la première expiration, trait pointillé) et les pics secondaires (c'est-à-dire la persistance, trait continu).

- les composés d'arôme transfèrent dans un film salivaire tapissant les muqueuses de la bouche et du pharynx, ce qui constitue le premier réservoir ;
- le second réservoir correspond aux muqueuses qui sont supposées retenir les composés d'arôme, et qui seraient responsables de la persistance aromatique à « long » terme ($t > 1$ min).

La figure 3.8 nous montre les deux étapes de ce modèle, où l'on distingue bien deux phases de libération présentant des vitesses différentes.

Les paramètres nécessaires au modèle (volume des voies respiratoires supérieures, épaisseur de produit déposé dans le pharynx,...) ont été estimés à partir de données de la littérature. La seconde partie du modèle a été ajustée aux données de libération *in vivo* (ajustement des coefficients de partage salive/muqueuse et de transfert de matière globaux salive/muqueuse).

Les résultats de cette étude ont mis en évidence que les molécules d'arôme arrivant dans le nez sont principalement issues de la couche de produit tapissant les parois du pharynx après la déglutition. **Les auteurs concluent que trois types de régimes peuvent être distingués :**

- **le premier pic de libération très intense, riche en air aromatisé issu de la bouche,**
- **les quelques respirations suivantes, au cours desquelles la libération est issue du film de produit tapissant les parois du pharynx.** Ce phénomène s'estompe au bout d'approximativement une minute,

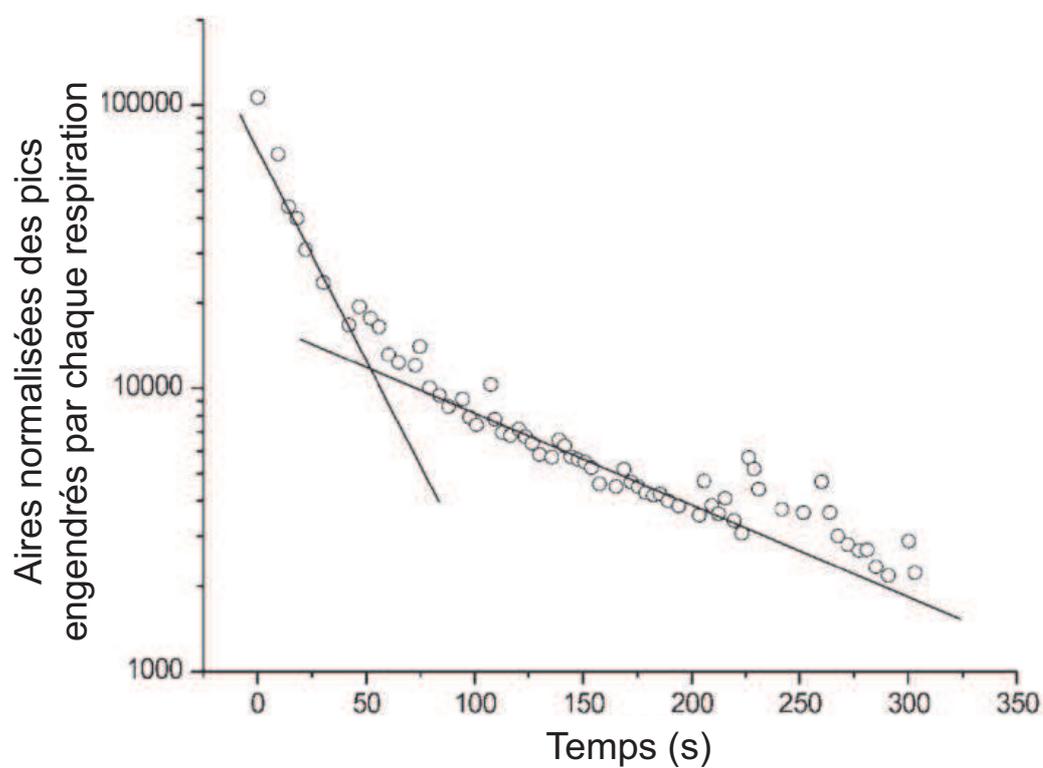


FIGURE 3.8 – Les deux étapes de libération des composés d'arôme selon le modèle de Normand et al. (2004). Données expérimentales (points ronds) et simulations (régressions linéaires)

- pour des temps supérieurs à 1 minute, la libération des composés d'arôme est issue de l'interaction avec les muqueuses.

D'autre part, des profils de libération très différents ont été observés selon les individus. Ces différences peuvent être expliquées par certains paramètres physiologiques tels que la respiration et les intervalles de temps inter-déglutitions.

Le modèle le plus complet à ce jour est celui développé dans le cadre de la thèse d'Atlan (Atlan, 2007; Trelea et al., 2008), prenant en compte la physiologie de l'individu, jusqu'à l'ouverture vélopharyngienne possible au cours de la consommation de yaourts brassés (aliments semi-liquides). Ce modèle présente l'avantage de coupler la bouche et le pharynx. Cette approche permet d'expliquer qu'une bonne partie du pic initial vient de l'air aromatisé de la bouche, en plus de la contribution du pharynx. C'est ce modèle qui nous servira de base pour la construction d'un modèle simplifié de libération des composés d'arôme lors de la consommation de produits liquides et semi-liquides (cf. partie Modélisation).

3.3.1.3 Les modèles mécanistiques de libération des composés d'arôme à partir de produits solides

Deux phénomènes sont à considérer dans la modélisation de la libération des composés d'arôme à partir de produits solides : le transfert de matière à travers une ou plusieurs interfaces (produit/salive, salive/air), et la dissolution du produit suite à sa manipulation en bouche (mastication, incorporation de salive, réchauffement). Nous allons voir comment les auteurs ont pris en compte ces phénomènes lors de la construction de leurs modèles.

1. Les modèles de libération se basant sur des transferts des composés d'arôme dans des systèmes multiphasiques (de Roos et Wolswinkel, 1994; Hills et Harrison, 1995; Harrison et al., 1998) :

- dans leur étude, de Roos et Wolswinkel (1994) proposent un modèle de pseudo équilibre afin de modéliser la libération des composés d'arôme à partir d'une matrice alimentaire mastiquée (chewing gum). Ils supposent qu'à chaque coup de dent, assimilé à une « extraction », l'équilibre entre le produit et l'air n'est atteint qu'au niveau de l'interface. Dans ce cas, l'équilibre existe uniquement entre le volume de l'air V_A^* et le volume de matrice V_M^* (proches de l'interface). La quantité de composés d'arôme restant dans le produit après n extractions, $(C_M)_n$, est alors donnée par la relation suivante :

$$\frac{(C_M)_n}{C_{M0}} = \left[\frac{V_M^*}{V_M} \times \frac{K_{MA}}{K_{MA} + \frac{V_A^*}{V_A}} + \left(1 - \frac{V_M^*}{V_M}\right) \right]^n \quad (3.27)$$

avec C_{M0} la quantité initiale de composés d'arôme dans la matrice, $\frac{V_M^*}{V_M}$ (respectivement $\frac{V_A^*}{V_A}$) la quantité de matrice extraite (respectivement la quantité d'air extrait) au n -ième coup de dent, et K_{MA} le coefficient de partage entre la matrice et l'air.

Toutefois, lors de la confrontation de leur modèle avec des données libération *in vivo*, de Roos et Wolswinkel (1994) n'utilisent pas la relation 3.27. Ils utilisent à la place des relations d'équilibres, en prenant en compte 3 compartiments : le chewing gum, la salive, et l'espace de tête. Leur modèle d'extraction multiple, semi-empirique, donne la fraction de composé d'arôme restant dans le chewing gum après n extraction par la relation suivante :

$$\frac{(C_M)_n}{C_{M0}} = \left(\frac{K_{MS}}{K_{MS} + \frac{V_S}{V_M} + \frac{V_A}{V_M} \times K_{AS}} \right)^n \quad (3.28)$$

avec K_{MS} (respectivement K_{AS}) le coefficient de partage entre la matrice et la salive (respectivement entre l'air et salive), et $\frac{V_A}{V_M}$ (respectivement $\frac{V_A}{V_M} \times K_{AS}$) la quantité relative de composés volatils libérée dans la salive (respectivement dans l'air), et V_S le volume de salive.

– Harrison et al. (1995; 1998) utilisent quant à eux la théorie interfaciale précédemment décrite au 3.1.2.2 en considérant deux interfaces :

- une interface entre le produit et la salive,
- une interface entre la salive et l'air.

En comparant leur modèle aux données de libération *in vitro* et *in vivo*, Hills et Harrison (1995) valident la théorie du transport interfacial à travers 2 couches successives pour la libération des composés d'arôme à partir d'aliments solides. Ils mettent ainsi en avant l'importance de bien modéliser l'évolution de la surface d'échange entre le produit et la salive, cette dynamique de création de surface jouant un rôle primordial dans la libération des composés d'arôme.

2. *La dissolution du produit dans la salive au cours de la consommation.*

Les deux mécanismes de libération (transfert de matière au niveau d'une interface et dissolution du produit) sont très différents et coexistent lors de la déstructuration du produit en bouche. Dans les modèles de Hills et Harrison (1995) et de Wright et Hills (2003), ces deux mécanismes sont couplés (le volume du produit dépendant de la vitesse de transfert des composés d'arôme).

Les auteurs modélisent la succion d'un bonbon, en considérant un phénomène de fonte du produit, ainsi qu'une diminution de son volume au cours du temps. Wright et Hills (2003) font d'autre part l'hypothèse que le transfert de composés d'arôme de la salive vers l'air de la bouche est très rapide comparé au transfert entre le bonbon et la salive.

– *au niveau de la salive*, la masse M de composés d'arôme transférée de la matrice (bonbon) vers la salive s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dM(t)}{dt} = A_{MS}(t) \times k_M \times [C_S^* - C_S(t)] \quad (3.29)$$

où A_{MS} est la surface d'échange entre la matrice et la salive, k_M est le coefficient de transfert de matière dans la matrice, et C_S^* et C_S sont les concentrations respectives en composés d'arôme à l'interface et dans la salive.

– *au niveau de la matrice (bonbon)*, la concentration en composés d'arôme C_M est constante et indépendante du temps. L'équilibre à l'interface bonbon/salive peut donc s'écrire :

$$C_S^*(t) = K_{SM} \times C_M \quad (3.30)$$

– *le volume de la salive est supposé constant*, donc la conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{dC_S(t)}{dt} = \frac{1}{V_S} \times \frac{dM(t)}{dt} \quad (3.31)$$

avec V_S le volume de salive. En combinant les équations 3.29, 3.30 et 3.31, on obtient la relation suivante :

$$\frac{dC_S(t)}{dt} = \frac{k_M \times A_{MS}(t)}{V_S} \times [K_{SM} \times C_M - C_S(t)] \quad (3.32)$$

– *les auteurs relient ensuite le phénomène de transfert de matière à la dissolution du produit.* Pour cela, ils se basent sur la géométrie du produit (supposé sphérique de rayon R), et considèrent que la quantité de matière qui transfère à l'interface produit/salive est égale au volume de produit dissout multiplié par la quantité de composés d'arôme qui part dans la salive, soit :

$$4 \times \pi \times R^2 \times C_S^* \times dR = 4 \times \pi \times R^2 \times k_M \times dt \times [C_S^* - C_S(t)] \quad (3.33)$$

soit en simplifiant :

$$v = \frac{dR}{dt} = \frac{k_M \times [C_S^* - C_S(t)]}{C_S^*} \quad (3.34)$$

avec v la vitesse de dissolution du bonbon dans la salive ;

- l'évolution de la surface d'échange entre le bonbon et la salive est ensuite calculée en supposant que le bonbon est parfaitement sphérique comme indiqué précédemment ;
- finalement, la relation gouvernant l'évolution de la concentration en composés d'arôme dans la salive au cours du temps est la suivante :

$$\frac{dC_S(t)}{dt} = \frac{k_M \times A_0}{V_S} \times \left[1 - \left(\frac{V_S \times C_S(t)}{C_M \times V_M} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \times [K_{SM} \times C_M - C_S(t)] \quad (3.35)$$

avec A_0 la surface du bonbon initiale, et V_M et V_S les volumes respectifs de bonbon et de salive en bouche.

Les modèles de Hills et Harrison (1995) et Wright et Hills (2003) sont toutefois limitants puisqu'ils ne prennent pas en compte la respiration. Par ailleurs, l'hypothèse de sphéricité considérée ici reste discutable pour la généralisation du modèle à d'autres produits que des bonbons. Par ailleurs, dans le cas de produits mastiqués, le lien entre le transfert de matière et la géométrie du produit n'est plus valable (contrairement aux comportements de consommation de type succion présentés ici). En effet, lors de la mastication, la loi d'évolution de la surface d'échange entre la matrice et le produit dépend du phénomène de fragmentation générant des particules de tailles variables.

Enfin, l'hypothèse que le transfert de composés d'arôme de la salive vers l'air est très rapide comparé au transfert entre le bol et la salive peut être critiquable sur des temps de consommation très courts (quelques secondes).

3.3.2 Les modèles empiriques modélisant la persistance aromatique

D'autres modèles non mécanistiques - dits empiriques - ont également été développés afin de modéliser que la persistance aromatique. Ces modèles sont beaucoup plus limitants. En effet, ils consistent à effectuer un **ajustement des données de libération *in vivo*, en utilisant des fonctions mathématiques arbitraires (c'est-à-dire sans lien particulier avec le phénomène physique étudié)**. Plusieurs méthodes d'ajustement ont été proposées dans la littérature, dont voici quelques exemples.

3.3.2.1 Les régressions linéaires multiples, effectuées sur des ratios d'intensités, modélisant la persistance aromatique

Linforth et Taylor (2000) ainsi que Buffo et al. (2005) ont étudié la persistance des composés volatils *in vivo* suite à l'ingestion de solutions aqueuses aromatisées. Pour cela, la concentration en composés d'arôme des deux premières expirations a été relevée par MS Nose ou APCI-MS. Puis, le ratio $\frac{\text{Concentration 1ère expiration}}{\text{Concentration 2ère expiration}}$ a servi d'indicateur de la persistance aromatique pour chaque molécule étudiée. Les auteurs ont ensuite cherché à relier cet indicateur à des paramètres physico-chimiques, tels que l'hydrophobicité ou la pression de vapeur saturante de la molécule étudiée. Ainsi :

- à l'aide d'un programme de modélisation chemométrique, Linforth et Taylor (2000) obtiennent une fonction polynomiale ($R^2=0.83$) permettant de prédire la persistance aromatique des solutions étudiées. **Cette fonction dépend du coefficient de partage octanol-eau de la molécule $\text{Log}P$ (décrivant le caractère hydrophobe/hydrophile) et d'une estimation de la pression de vapeur saturante des molécules, $\text{Log}p_L$;**

- Buffo et al. (2005) ont quant à eux testé différents modèles reliant la persistance aromatique à la concentration et/ou à la pression de vapeur saturante de la molécule étudiée et/ou à l'individu considéré. **Le modèle présentant le meilleur coefficient de régression ($R^2=0.71$) est celui reliant la persistance à la pression de vapeur saturante de la molécule étudiée.**

3.3.2.2 Les lois puissances modélisant la persistance aromatique

Hodgson et al. (2004; 2005) ont également étudié la persistance aromatique au cours de la consommation de solutions aqueuses aromatisées (suivi de la libération des composés volatils dans l'haleine des sujets par APCI-MS). Les résultats de ces études ont mis en évidence que le coefficient de partage air/eau influence la persistance aromatique pour des temps de libération courts. En revanche, après 1 minute, la concentration en composés volatils dans l'haleine du sujet suit une loi puissance ($R^2>0.96$) de type :

$$C = C_1 \times t^{*-P} \quad (3.36)$$

où C_1 est la concentration du composé volatile dans l'haleine du sujet après 1 minute, P la vitesse de décroissance du composé volatil dans l'haleine du sujet et t^* le temps adimensionnalisé. **Sur des temps longs, la persistance ne dépendrait donc pas des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme.**

Nous venons de voir que différents types de modèles ont été construits afin de décrire et de prédire la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'aliments liquides, semi-liquides ou solides. Les derniers modèles mécanistiques développés sont particulièrement réalistes puisqu'ils prennent en considération les phénomènes physiologiques tels que l'apport de salive au cours de la consommation et la respiration cyclique des individus. En outre, les mesures de libération *in vivo* effectuées à l'aide d'appareils puissants (APCI-MS et PTR-MS notamment) permettent d'apporter des données de qualité pour valider les modèles.

Les produits solides ont été moins étudiés que les produits liquides et semi-liquides, car ils sont plus complexes à appréhender. La déstructuration de l'aliment au cours de la consommation aura pour conséquence majeure de devoir formaliser mathématiquement la création d'une surface d'échange produit/salive dynamique au cours du temps. Nous allons voir à présent comment cette problématique a été abordée dans la littérature.

3.4 La modélisation de la fragmentation des matrices solides au cours de la consommation

Les aliments solides mis en bouche sont fragmentés sous l'action de la mastication. Le degré de fragmentation d'un aliment peut être déterminé par différents types de mesures expérimentales telles que des analyses de la distribution de la taille des particules dans le bol. On retrouve notamment des méthodes d'analyse d'images et de pesées sur différents tamis (Olthoff et al., 1984; Peyron et al., 2004). Ces analyses peuvent permettre de déterminer des lois de fragmentation en fonction du type d'aliment. **Dans la littérature, on distingue 2 grands types de modélisation de la fragmentation d'un produit solide :**

- les lois analytiques de fragmentation du produit au cours du temps;
- les lois de distribution de la taille des particules (lois probabilistes).

3.4.1 Lois analytiques de fragmentation du produit au cours du temps (type loi exponentielle, loi puissance etc...)

Hills et Harrison (1995) proposent une théorie de multi-fragmentation pour représenter la mastication d'un bonbon (assimilé à un cube). Cette approche permet d'obtenir une **loi d'évolution de la surface d'échange entre le produit et la salive à l'aide de deux paramètres seulement : le nombre de coups de dents et la durée de mastication** (cf. figure 3.9). Après n coups de dents, la surface d'échange $A(n)$ est obtenue par la relation suivante :

$$A(n) = 6 \times L^2 \times 2^n \quad (3.37)$$

avec L la longueur du côté du cube.

En substituant n par $\frac{t}{t_e}$ (t_e étant le temps moyen entre chaque coup de dents) nous obtenons la loi suivante :

$$A(t) = 6 \times L^2 \times \exp\left[\left(\frac{t}{t_e}\right) \times \log 2\right] \quad (3.38)$$

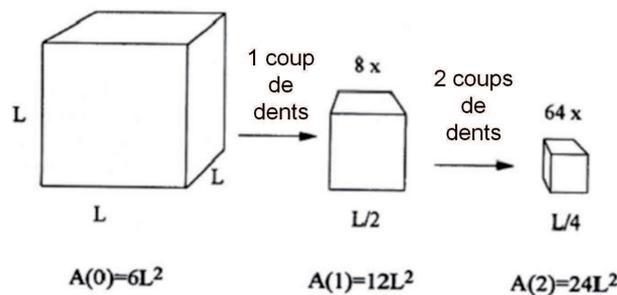


FIGURE 3.9 – Diagramme illustrant la théorie de la multi-fragmentation d'un produit solide (assimilé à un cube) de Hills et Harrison (1995)

3.4.2 Lois probabilistes de distribution de taille des particules

Ces lois ont été utilisées dans de nombreux travaux afin de déterminer la distribution de la taille des particules ou encore la distribution de la perte de masse au cours de la mastication. Voici quelques illustrations.

3.4.2.1 Lois probabilistes de distribution de taille des particules de type lognormale

Kobayahsi et al. (2006; 2007; 2010) ont comparé des distributions expérimentales et théoriques de la taille de particules d'expectorats de carottes ou de poissons crus mastiqués. Ils ont mis en évidence que :

- les fragments les plus petits suivent une loi probabiliste de distribution de type lognormale :

$$N(s) = \frac{N_T}{2} \times \left(1 - \operatorname{erf}\left(\left[\frac{\log\left(\frac{s}{\bar{s}}\right)}{\sqrt{2} \times \sigma}\right]\right)\right) \quad (3.39)$$

avec s la taille du fragment, N_T le nombre total de fragments, et $\operatorname{erf}(x)$ la fonction erreur définie comme $\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy$. σ et \bar{s} sont les paramètres d'ajustement de la loi donnant respectivement la dispersion et la moyenne de la distribution.

- les fragments les plus gros suivent une loi de distribution de type exponentielle :

$$N(s) = A \times e^{-\frac{s}{B}} \quad (3.40)$$

avec A et B des paramètres d'ajustement de la loi.

Cette approche présente l'avantage d'obtenir une loi de distribution précise de la taille des particules, mais elle ne peut pas être exploitée s'il n'y a pas eu d'expectorats au cours de l'étude, ce qui est très limitant.

3.4.2.2 Lois probabilistes de distribution de la perte de masse de Pearson

Des lois probabilistes de Pearson de type IV ont été appliquées à des données expérimentales *in vivo* (étude de Wright et al. (2003b) sur des expectorats de bonbons gélifiés). La figure 3.10 nous montre un exemple de distribution de la perte de masse du bonbon au cours de la mastication. Ces distributions probabilistes peuvent permettre de simuler un comportement masticatoire propre à chaque juge.

Toutefois, tout comme pour les lois probabilistes détaillées précédemment, cette approche nécessite la réalisation de mesures sur les expectorats à différents moments de la consommation.

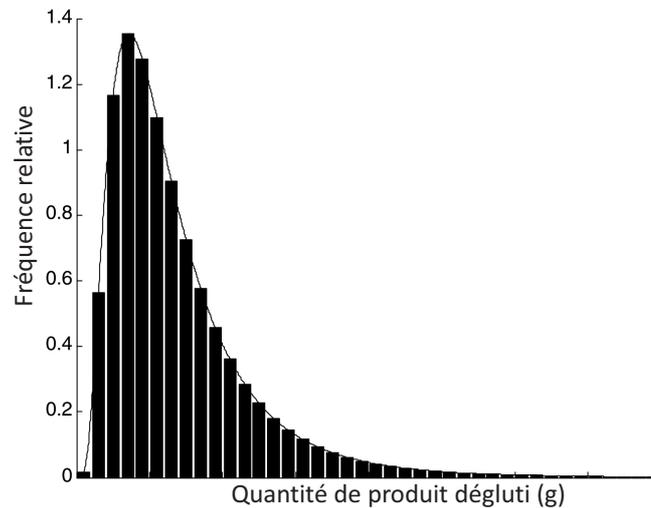


FIGURE 3.10 – Exemple de distribution de la quantité de produit dégluti (perte de masse du produit consommé au cours de la mastication) pour un individu donné (sujet AB) et ajustement par une loi de Pearson de type IV (Wright et al., 2003b)

3.4.2.3 Lois de sélection et de fragmentation

Plusieurs auteurs (van der Bilt et al., 1987; Prinz et Lucas, 1997; Harrison et al., 1998) décrivent le phénomène de mastication comme étant la résultante de deux procédés physiques : la sélection d'une particule puis sa fragmentation. La sélection est la probabilité qu'une particule individuelle soit placée entre les dents, et la fragmentation est le procédé par lequel les particules sont fragmentées en fragments de taille et de forme variables. En pratique :

- la fonction de sélection $S(x)$, est définie comme étant le poids des particules endommagées ou coupées par rapport au poids total des particules de taille initiale X ;
- la fonction de fragmentation $B(X, Y)$ est définie comme la fraction de poids des particules sélectionnées de taille X qui se fragmentent en particules plus petites de taille Y .

Pour déterminer ces deux fonctions, des modèles mathématiques ont été développés et appliqués à des aliments tels que des carottes ou des noix du Brésil. **Cette approche peut s'avérer très complète mais nécessite la détermination de nombreux paramètres, a priori inconnus, et pouvant dépendre du produit et/ou de l'individu considéré (cf. figure 3.11). Cette méthode nécessite donc beaucoup d'ajustements s'il n'y a pas eu les caractérisations expérimentales adéquates effectuées.**

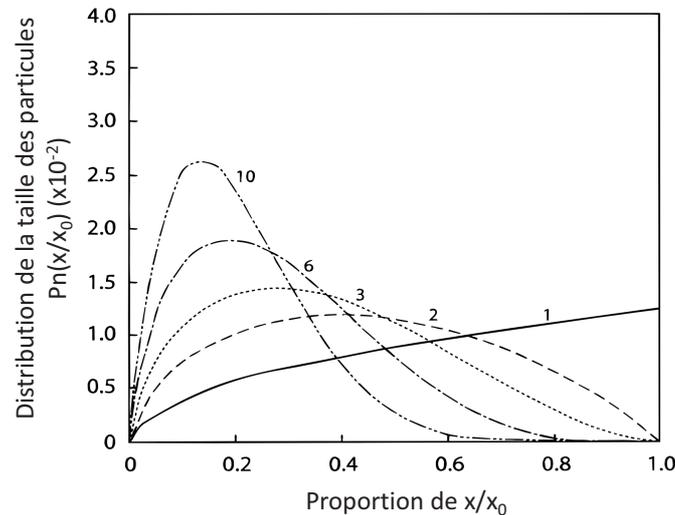


FIGURE 3.11 – Exemple de lois probabilistes permettant de déterminer la distribution de la taille des particules en fonction du nombre de coups de dents (Harrison et al., 1998)

L'analyse de la littérature nous permet de constater qu'il est possible de déterminer la loi de distribution de la taille des particules lors de la fragmentation d'un produit solide en conditions *in vivo*. Toutefois, ces lois sont dépendantes du produit consommé et de l'individu considéré, et les protocoles expérimentaux nécessaires sont lourds et difficiles à mettre en œuvre. Il est donc difficile d'extrapoler les résultats des études citées à d'autres conditions expérimentales.

Tableau 3.1 – Récapitulatif des modèles proposés pour la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire

Type de modèle	Loi(s) utilisée(s)	Validation expérimentale	Type d'aliment	Spécificité du modèle	Références
Modèles mécanistiques	Théorie de la pénétration interfaciale	aucune	liquide		Harrison et Hills (1997a,b); Harrison (1998)
			liquide	Paramètres physiologiques + déglutition	Harrison et al. (1997) Wright et Hills (2003); Normand et al. (2004)
		<i>in vivo</i>	liquide	Paramètres physiologiques + ouverture vélopharyngienne + déglutition	Trelea et al. (2008)
		validation partielle <i>in vivo</i>	solide		Hills et Harrison (1995); de Roos et Wolswinkel (1994); Harrison et al. (1998)
Modèles empiriques	Régressions ajustées sur des données de libération <i>in vivo</i>	<i>in vivo</i>	liquide	Régression linéaire en lien avec des paramètres physico-chimiques	Linforth et Taylor (2000); Buffo et al. (2005)
			liquide	Régression avec loi puissance	Hodgson et al. (2004)
			liquide	Régression avec loi exponentielle décroissante	Hodgson et al. (2005)

3.5 Conclusions sur les différents types de modèles de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit (liquide, semi-liquide ou solide)

L'analyse de la littérature nous a permis de constater que de nombreux modèles de libération des composés d'arôme à partir d'une matrice alimentaire (liquide, semi-liquide ou solide) ont été développés. Le tableau 3.1 récapitule les différents types de modèles proposés :

- **afin de modéliser la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment, il est possible d'utiliser des modèles empiriques, s'ajustant aux données expérimentales. Ces modèles présentent l'avantage de ne pas nécessiter une compréhension globale des phénomènes étudiés. En revanche, ils ne permettent pas non plus d'expliquer ni de comprendre ces phénomènes ;**
- **afin d'établir un modèle phénoménologique robuste (démarche de modélisation mécanistique), il est nécessaire de connaître les lois physiques régissant la libération des composés d'arôme. Il est également important de connaître les volumes des compartiments physiologiques et du produit au cours de la consommation, ainsi que le déroulement temporel du scénario de la consommation.**

La validation des modèles proposés est désormais possible grâce au suivi de la quantité de composés d'arôme expirée lors de la consommation d'un aliment par des techniques performantes de spectrométrie de masse en temps réel (APCI-MS ou PTR-MS).

Concernant l'étude d'aliments solides, il est nécessaire de pouvoir appréhender l'évolution de la surface d'échange entre le produit et la salive suite à l'action de la mastication. Différentes lois de fragmentation, en fonction du type d'aliment consommé, ont été proposées dans la littérature, mais elles nécessitent la mise en place d'expériences longues et fastidieuses, et sont donc difficilement transposables à d'autres études.

Chapitre 4

Conclusions tirées de l'analyse bibliographique et démarche adoptée

Cette synthèse bibliographique nous a permis de mettre en évidence que la libération des stimuli aromatiques dépend de l'individu, du produit et de leur interaction.

Rôle de l'individu

Lors de la consommation d'un aliment, de nombreuses adaptations physiologiques sont effectuées par l'individu en fonction des caractéristiques du produit afin de former un bol alimentaire qui puisse être dégluti. Au cours de leur séjour en bouche, les aliments liquides et semi-liquides ne subissent que peu de modifications (mélange avec la salive, cisaillement). En revanche, les aliments solides vont être soumis à une manipulation intra-orale complexe qui va notamment permettre la fragmentation du produit et l'hydratation par la salive des particules formées, afin de former un bol cohésif et bien lubrifié. Enfin, la déglutition, coordonnée avec la respiration, va permettre l'expulsion du bol vers le tube digestif.

L'ensemble de ces phénomènes physiologiques vont gouverner l'acheminement des composés d'arôme vers la cavité nasale :

- apport régulier de composés d'arôme au cours de la mastication des aliments solides ;
- apport bref et intense de composés d'arôme lors la déglutition ;
- relargage progressif de composés d'arôme suite à la déglutition, à partir du dépôt de produit tapissant les muqueuses pharyngées.

Rôle du produit et des interactions produit-individu

Les modifications de la composition ou de la rhéologie du produit ne permettent pas à elles seules d'expliquer la libération et la perception aromatiques. **Il est nécessaire de prendre en considération la déstructuration de l'aliment en bouche qui, par la génération de nouvelles surfaces d'échanges par exemple, augmente la libération des composés d'arôme. Cette déstructuration est adaptée au produit consommé, et résulte d'une interaction produit-individu.** Par ailleurs, la perception multi-sensorielle de l'aliment peut également moduler la manipulation intra orale de l'individu, ce qui va modifier la libération.

La démarche de modélisation appliquée à la libération des composés d'arôme présente l'avantage de pouvoir découpler les différents phénomènes gouvernant cette libération. L'ensemble des modèles mécanistiques précédemment développés contribuent à apporter de la connaissance afin de mieux comprendre les parts relatives de l'individu et du produit dans le mécanisme de libération des composés d'arôme (cf. figure 4.1).

Toutefois, pour pouvoir obtenir des modèles représentatifs des conditions de consommation *in vivo*, il est nécessaire de déterminer avec précision :

- les paramètres physico-chimiques liés à la matrice et aux composés d'arôme étudiés. Ils sont souvent déterminés à l'aide de systèmes expérimentaux *in vitro* maîtrisés ;
- les paramètres physiologiques des individus étudiés. Jusqu'à présent, peu de modèles ont intégré de façon exhaustive les différentes grandeurs physiologiques impliquées dans la libération des composés d'arôme. De plus, les validations expérimentales ne sont pas systématiques, et lorsqu'elles le sont, un nombre restreint d'individus est utilisé.

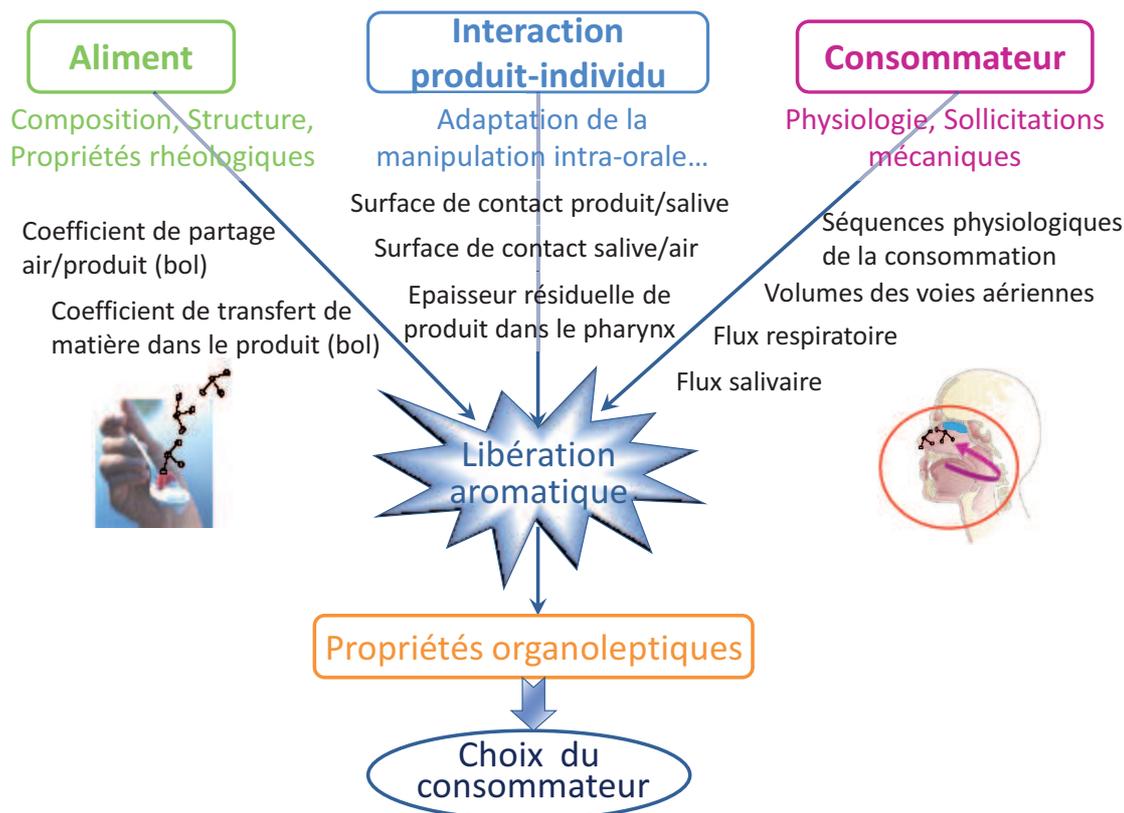


FIGURE 4.1 – Synthèse des principaux mécanismes gouvernant la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit alimentaire

Le développement récent de nouveaux appareils de mesure permet à présent d'acquérir en simultané différentes grandeurs physiologiques, telles que les fréquences respiratoire et masticatoire au cours de la consommation. La réalisation d'études complètes (suivi en parallèle et en temps réel d'une multitude de paramètres) permettrait d'obtenir des données dynamiques et de les relier à la libération des composés d'arôme. De plus, intégrer ces données à des modèles mécanistiques permettrait de mieux décrire la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire et d'identifier les paramètres clés affectant cette libération.

Pour cela, nous proposons d'utiliser une approche de modélisation mécanistique, couplée à des systèmes expérimentaux et des aliments modèles simples. Cette démarche nous permettra de déterminer les phénomènes et paramètres fondamentaux gouvernant la libération des composés d'arôme lors de la mastication et de l'enduction des muqueuses pharyngées.

La démarche de modélisation mécanistique de la libération des composés d'arôme sera effectuée en deux étapes :

- la première étape permettra la construction d'un modèle de libération concernant les aliments liquides ou semi-liquides, et sera appliqué à la consommation de fluides newtoniens. L'objectif de cette partie est de comprendre le rôle du résidu post-pharyngé et de la viscosité des aliments liquides ou semi-liquides sur la cinétique de libération des composés d'arôme ;
- la seconde étape intégrera dans le modèle précédemment développé les mécanismes relatifs à la manipulation intra-orale complexe ayant lieu lors de la consommation de produits solides. Ce modèle sera ensuite appliqué à la consommation de matrices fromagères modèles.

L'ensemble des paramètres physico-chimiques et physiologiques nécessaires à chacune des modélisations sera déterminé expérimentalement. Les protocoles de mesure utilisés seront décrits dans la partie Matériels et Méthodes.

Afin de valider nos deux modèles et de répondre à nos deux problématiques de recherche, les simulations seront comparées à des données de libération acquises *in vivo*. Ces résultats sont présentés dans la partie Résultats et Discussion de ce manuscrit.

Deuxième partie
Modélisation

Introduction

Cette partie est consacrée à la modélisation des phénomènes physiques gouvernant la libération des composés d'arôme lors de la consommation de différentes matrices alimentaires. Elle présente dans un premier temps quelques définitions concernant la modélisation. Puis elle décrit la démarche de modélisation adoptée et qui sera effectuée en deux étapes :

1. **dans un premier temps, un modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un simple (aliment liquide ou semi-liquide) a été construit.** Ce travail est basé sur le modèle mathématique élaboré par Atlan au cours de sa thèse (Atlan, 2007). Des évolutions de ce modèle ont été proposées afin de simplifier ce précédent modèle dans la mesure du possible. Pour cela, les paramètres mal connus (ou difficiles à mesurer) et qui ne présentent pas beaucoup d'effets sur la cinétique de libération ont été éliminés. Ce modèle sera présenté dans le chapitre 6.
2. **dans un second temps, la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment solide nécessitant une manipulation intra-orale complexe a été explorée.** Cette étape de modélisation a donc pour but d'intégrer la mastication au sein du modèle de libération précédemment développé. Ce modèle sera présenté dans le chapitre 7.

Nomenclature

Tableau 4.1 – Liste des variables et paramètres utilisées pour la modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire. Dans cette notation, le mot « bol » fait référence à la partie liquide du bol, c'est-à-dire :

1. le bol dans sa totalité (salive + produit) lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide,
2. la phase liquide du bol (salive + produit dissout) lors de la consommation d'un aliment solide.

Paramètre/variable	Symbole	Unité
Aire de l'interface air/bol dans le pharynx	A_{FAB}	cm^2
Aire de l'interface air/bol dans la cavité orale	A_{OAB}	cm^2
Aire de l'interface bol/produit dans la cavité orale (cas d'un produit solide)	A_{OBP}	cm^2
Concentration en composés d'arôme présents dans l'air ambiant	$C_{ambient}$	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents dans l'air du pharynx	C_{FA}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents côté air à l'interface air/bol dans le pharynx	C_{FA}^*	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans le bol présent dans le pharynx	C_{FB}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents côté bol à l'interface air/bol dans le pharynx	C_{FB}^*	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents dans l'air de la cavité nasale	C_{NA}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents dans l'air de la cavité orale	C_{OA}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents côté air à l'interface air/bol dans la cavité orale	C_{OA}^*	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents côté bol à l'interface air/bol dans l'air de la cavité orale (cas d'un produit solide)	C_{OAB}^*	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans le bol présent dans la cavité orale	C_{OB}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme présents côté bol à l'interface air/bol dans la cavité orale (cas d'un produit liquide)	C_{OB}^*	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans le produit présent dans la cavité orale (cas d'un produit solide)	C_{OP}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans l'air de la trachée	C_{TA}	g/cm^3
Épaisseur de la couche de bol résiduel dans le pharynx	e	cm
Fréquence masticatoire	$f_{r_{mastication}}$	Nb coups de dents/s
Fréquence d'ouverture du vélopharynx	$f_{r_{ouverture}}$	Nb de fois/s
Fréquence respiratoire	F_R	Nb cycles/s
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{FAB}	
Coefficient de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}	
Coefficient de transfert de matière dans l'air de la cavité orale	k_{OA}	cm/s
...

Paramètre/variable	Symbole	Unité
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans le pharynx	k_{FB}	cm/s
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans la cavité orale	k_{OB}	cm/s
Flux d'air provenant de la cavité nasale	Q_{NA}	cm ³ /s
Flux d'air provenant de la cavité trachée	Q_{TA}	cm ³ /s
Flux d'air provenant de la bouche (ouverture du vélopharynx, cas d'un produit solide)	Q_{OA}	cm ³ /s
Flux salivaire (cas d'un produit liquide)/ Vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation (cas d'un produit solide)	Q_{OS}	cm ³ /s
Flux de composés d'arôme venant du bol vers l'air dans la cavité orale	ϕ_{OAB}	g/s
Flux de composés d'arôme venant du produit vers le bol dans la cavité orale	ϕ_{OBP}	g/s
Flux de composés d'arôme venant du bol vers l'air dans le pharynx	ϕ_{FAB}	g/s
Fraction de bol restant en bouche (cas d'un produit solide)	r_{BB}	g/g
Instant de la déglutition	t_{deglu}	s
Instant de mise en bouche du produit	$t_{mise\ en\ bouche}$	s
Vitesse de dissolution du produit (cas d'un produit solide)	v	cm/s
Volume d'air dans le pharynx	V_{FA}	cm ³
Volume de bol dans le pharynx	V_{FB}	cm ³
Volume d'air dans la cavité nasale	V_{NA}	cm ³
Volume d'air dans la cavité orale	V_{OA}	cm ³
Volume d'air moyen dans la cavité orale	V_{OAmoy}	cm ³
Variation de volume lors de la mastication (cas d'un produit solide)	ΔV_{OA}	cm ³
Volume de bol dans la cavité orale	V_{OB}	cm ³
Volume de produit dans la cavité orale (cas d'un produit solide)	V_{OP}	cm ³
Volume de produit dissout dans la cavité orale (cas d'un produit solide)	V_{OPD}	cm ³
Volume de salive dans la cavité orale (cas d'un produit solide)	V_{OS}	cm ³
Volume de salive résiduel dans la cavité orale après la déglutition	V_{OSres}	cm ³
Volume des poumons	$V_{Poumons}$	cm ³
Volume courant	V_C	cm ³

Chapitre 5

La modélisation mécanistique appliquée à ce travail

5.1 Généralités

Un modèle est une représentation synthétique et quantitative d'un objet, d'un phénomène ou d'un processus, construite avec une finalité donnée. Cette représentation permet de résumer, sous forme mathématique concise, une grande quantité d'informations théorique, empirique et expérimentale relatives à un phénomène.

5.1.1 Finalité des modèles

Un modèle peut apporter des réponses variées. Certains modèles sont construits pour apporter de la connaissance (compréhension de mécanismes de manière quantitative, validation d'hypothèses). D'autres modèles sont construits pour l'action (prédiction d'un comportement ; aide au dimensionnement d'un système, à la mesure de propriétés ou à la formulation d'un produit).

5.1.2 Typologies des modèles

Selon la nature des éléments qui constituent le modèle, ce dernier peut être statistique (également dit empirique) ou mécanistique (également dit explicatif) :

- la modélisation empirique propose des lois qui vérifient des faits expérimentaux, sans pour autant expliquer les phénomènes sous-jacents ;
- le type de formalisation mécanistique est conçu à partir de la connaissance des mécanismes mis en jeu, et il est très dépendant du domaine et de l'objet de l'étude.

Ces deux types de formalisation ne sont pas exclusifs ; ils peuvent au contraire être complémentaires. Par exemple, les méthodes statistiques ont un rôle important à jouer dans le cadre des modèles mécanistiques, quand il s'agit notamment d'estimer certains paramètres difficilement accessibles. Ils peuvent également donner de précieuses indications sur les relations entre les variables, leur linéarité ou leur dynamique lorsque la connaissance d'un processus est parcellaire.

5.1.2.1 Le processus de modélisation

Le processus de modélisation consiste à mobiliser les connaissances dont on dispose (relations fonctionnelles, mesures) pour atteindre les objectifs fixés. Il se découpe en plusieurs phases :

- **clarification des objectifs** : avant de commencer une démarche de modélisation, il est impératif de préciser l'objectif que l'on se propose d'atteindre. En d'autres termes, il s'agit de commencer par préciser la question à laquelle on souhaite répondre ;
- **représentation des connaissances** : une fois la question établie, il faut chercher quels sont les moyens disponibles et pertinents pour y répondre. Pour cela, il faut :
 1. définir le système à étudier ;
 2. préciser les hypothèses et mécanismes qui seront mis en avant ;
 3. définir les variables du modèle ;
 4. traduire sous une forme mathématique les équations du comportement du système ;
 5. et enfin, traduire les équations mathématiques en programmation informatique et choisir les méthodes de résolution ;
- **détermination des paramètres du modèle** (par analyse de la bibliographie, par la mise en place des systèmes expérimentaux *in vitro* ou par ajustement du modèle sur les données expérimentales, lorsque ces dernières sont disponibles) ;
- **phase de simulation** : cette étape permet de vérifier que le modèle conceptuel a été traduit correctement sous forme mathématique. Elle permet de faire des prédictions quantitatives ;
- **analyse de sensibilité du modèle et compréhension des propriétés** : on fait varier les paramètres du modèle puis on observe les changements afin de voir quels sont leur rôle sur la prédiction ;
- **validation, et délimitation éventuelle d'un domaine de validité du modèle** : la confrontation du modèle à la réalité peut éventuellement conduire à revoir les hypothèses. Inversement, le modèle devient aussi un outil pour guider l'expérimentation vers des questions pertinentes et permet de prédire des états et des comportements non accessibles à l'expérimentation. Il devient alors un moyen précieux de faire avancer la connaissance scientifique par le biais d'expériences plus rapides et moins coûteuses.

5.2 Démarche de modélisation adoptée

Dans le cadre de ce travail, notre démarche de modélisation se base sur une approche mécanistique qui vise à intégrer, synthétiser et formaliser des connaissances sur les mécanismes mis en jeu lors du processus de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment (liquide/semi-liquide ou solide).

L'objectif final de cette démarche est d'identifier les mécanismes qui conduisent à la libération des stimuli responsables de la perception olfactive et de comprendre l'importance relative des différents paramètres intervenant au cours de cette dynamique.

Les informations nécessaires à la construction du modèle sont issues de divers domaines : biologiques, physiques, mathématiques, etc., et peuvent être disponibles sous différentes formes (qualitatives, quantitatives, données expérimentales, etc.).

L'évaluation des quantités de composés d'arôme transférées au cours du temps dans chaque compartiment impliqué lors de la consommation et la déglutition de l'aliment (bouche, nez, pharynx) nécessite de connaître :

- l'anatomie des compartiments physiologiques et l'évolution physique du bol alimentaire ;
- la physiologie de l'individu (flux salivaire, fréquence respiratoire, etc.) ;
- les paramètres physico-chimiques des composés d'arôme dans les matrices considérées (coefficients de partage entre les différentes phases présentes et de transfert de matière dans les différentes phases, etc.) ;

- le déroulement temporel de la consommation (mise en bouche du produit, formation du bol alimentaire, déglutition...).

Notre démarche de modélisation comporte donc un certain nombre de paramètres et de variables qu'il convient de définir :

1. **les variables d'état du modèle**, qui traduisent l'accumulation de matière au cours du temps (concentrations ou quantités de composés d'arôme) dans les différents compartiments, ainsi que les variations de volumes ;
2. **les variables de sortie du modèle**, qui sont souvent un sous-ensemble des variables d'état du modèle. Ce sont l'ensemble des grandeurs mesurables (concentrations ou quantités de composés d'arôme) au cours du temps dans les différents compartiments du système expérimental qui nous intéresse. Avec ce formalisme, il n'y a qu'une variable de sortie : la concentration en composés d'arôme dans l'air de la cavité nasale ;
3. **les variables d'entrée du modèle**, qui correspondent aux actions du milieu extérieur sur le système choisi et qui varient d'une répétition à l'autre. Dans le cadre de notre système, il s'agit des instants de déglutition ;
4. **les paramètres du système**, qui sont toutes les grandeurs constantes dans les équations du comportement du système. Par exemple, on y retrouve les volumes des compartiments qui ne sont pas variables dans le temps, certaines surfaces d'échanges entre deux phases, ou des paramètres physico-chimiques tels que le coefficient de partage air/bol ou le coefficient de transfert de matière au sein du bol.

L'ensemble de ces paramètres et variables seront définis plus précisément dans la suite de cette partie, lors de la présentation des deux modèles de libération des composés d'arôme (chapitres 6 et 7).

5.3 Compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée

La géométrie de notre système a été définie comme représenté sur la figure 5.1. La sphère oro-naso-pharyngée est considérée comme un réacteur compartimenté, dont chaque compartiment se réfère à une entité anatomique de l'individu : **la bouche, le pharynx, le nez, la trachée ou les poumons**.

Au sein de chaque compartiment, différents sous-compartiments comportant des composés d'arôme peuvent être identifiés : **l'air, le produit et le bol** :

- dans le cas des produits liquides ou semi-liquides, le bol est assimilé à un mélange de produit et de salive (le sous-compartiment « produit » n'existe donc pas) ;
- dans le cas des produits solides, le bol est assimilé à un mélange de produit dissout et de la salive. La part de produit qui reste intègre constitue donc le sous-compartiment produit.

Sur la base de cette représentation, les différents mécanismes permettant la libération des composés d'arôme depuis la matrice alimentaire jusque la cavité nasale au cours de la consommation seront décrits dans les prochains chapitres. En fonction du type de produit étudié (produit liquide/semi-liquide ou produit solide), les étapes successives de la consommation seront considérées et les échanges des composés d'arôme entre les différents compartiments du système seront formalisés mathématiquement.

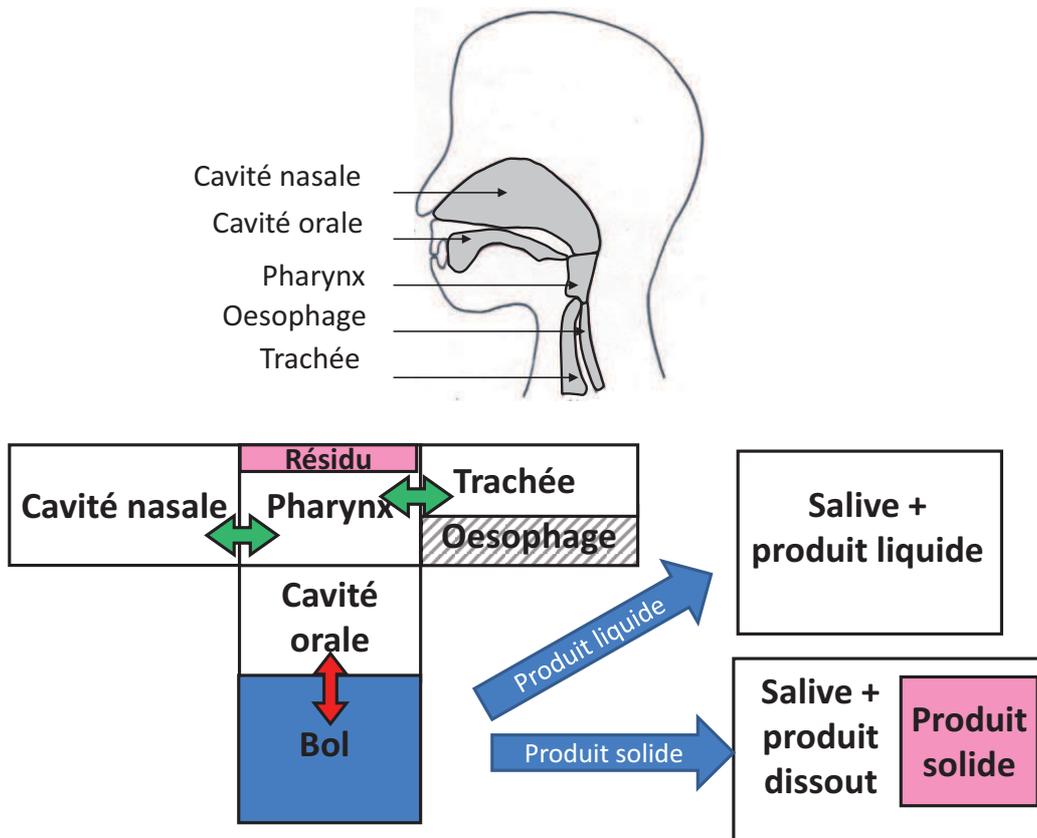


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des différents compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée (cavités buccale, pharyngée et nasale, trachée et oesophage) et de leurs connexions pour les besoins de la modélisation

Chapitre 6

Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation de produits non mastiqués (liquides ou semi-liquides)

L'objectif de ce premier travail de modélisation est d'étudier le rôle du dépôt de produit enduisant les muqueuses pharyngées dans la libération des composés d'arôme, suite à la consommation de fluides newtoniens présentant des niveaux de viscosités variables.

L'épaisseur du dépôt pharyngé est en effet une grandeur difficilement mesurable *in situ*. Par conséquent, peu de données sur cette grandeur sont disponibles dans la littérature (et notamment sur son lien avec la viscosité du produit consommé). Afin de mieux caractériser ce dépôt sans avoir à effectuer des mesures expérimentales, nous avons choisi de développer une approche de modélisation.

Le modèle mathématique proposé dans cette partie a été élaboré sur la base de celui proposé par Atlan (2007) (décrit dans Trelea et al., 2008) pour des aliments liquides ou semi-liquides. Différentes étapes de simplification ont été effectuées ; elles seront présentées au cours de la description du modèle.

6.1 Description du système étudié

Le processus de libération des composés d'arôme proposé ici se décompose en trois étapes comme présenté sur la figure 6.1 :

1. **le temps de séjour du produit en bouche (~ 2 à 3 s)**. Durant cette étape, nous supposons que la cavité orale est hermétiquement fermée (pas d'ouverture vélopharyngienne, et donc pas d'échanges de composés d'arôme entre l'air de la bouche et l'air du pharynx) ;
2. **la déglutition (~ 1 s)**, qui permet l'apport d'un flux d'air aromatisé au niveau de la cavité nasale. Cette étape est considérée comme instantanée par rapport aux deux autres étapes. Dans notre modèle, elle est décrite par la succession d'une contraction puis d'une détente du système {bouche+pharynx} (cf. section 6.3.2) ;
3. **la libération post-déglutition (~ 1 min)**, qui est engendrée par l'entraînement des composés d'arôme par la respiration à partir du film de bol tapissant sur les parois pharyngées.

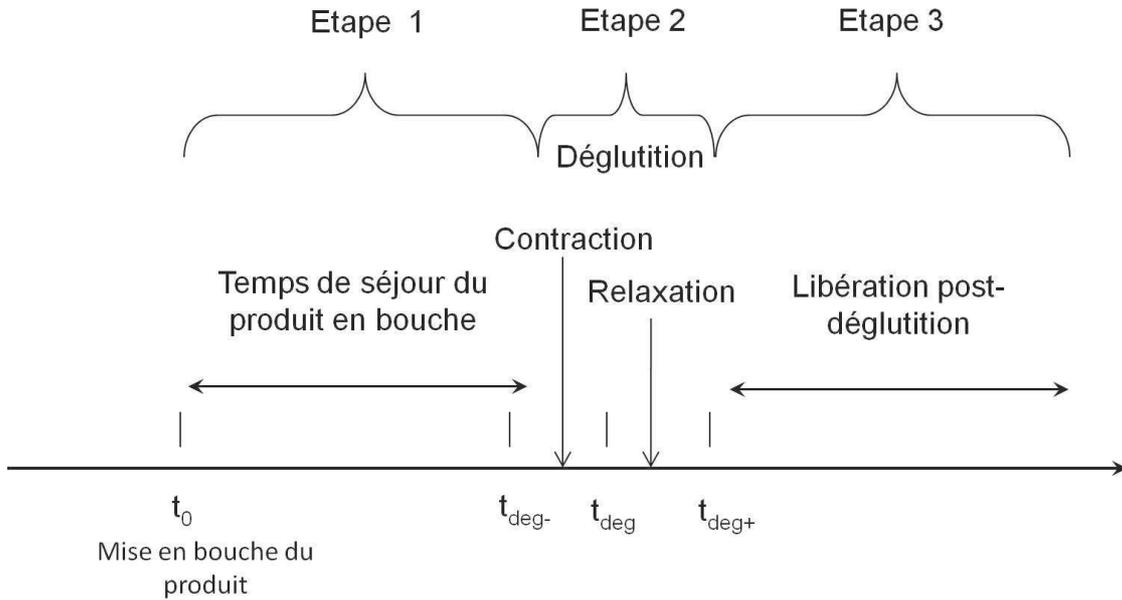


FIGURE 6.1 – Schéma représentant les étapes chronologiques de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide

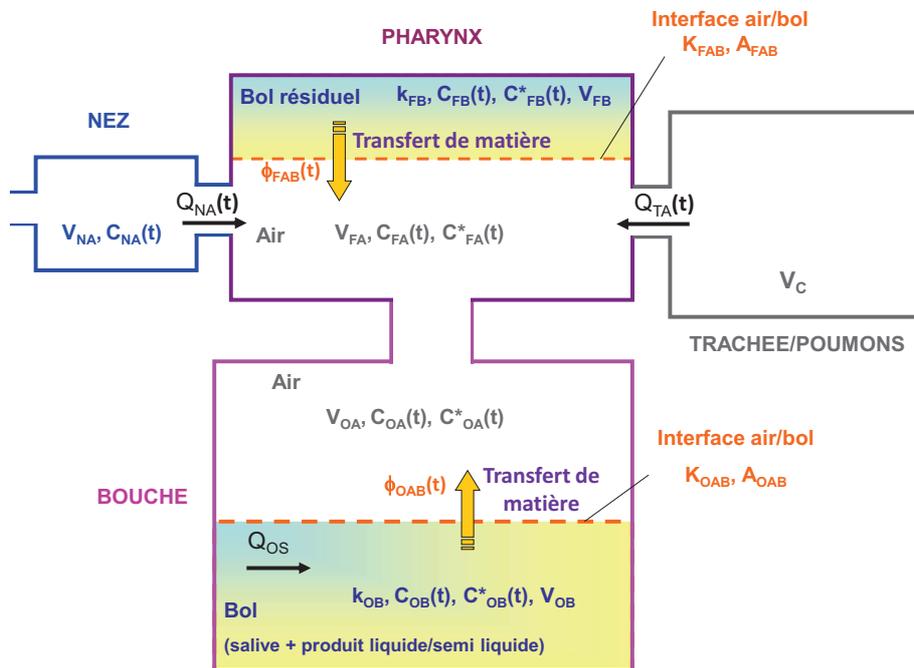


FIGURE 6.2 – Représentation schématique de la sphère oro-naso-pharyngée et de ses paramètres et variables (cas de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide). Par convention, le sens des flèches indique un débit positif.

C'est l'étape clé permettant un apport continu de composés d'arôme dans la cavité nasale des individus bien qu'il n'y ait plus de produit présent en bouche.

En raison du type de produits étudié dans cette partie (liquide ou semi-liquide), nous supposons que lors de sa mise en bouche, le produit est instantanément mélangé avec la salive pour former un bol liquide.

6.2 Représentation de la sphère oro-naso-pharyngée et de ses variables et paramètres

La figure 6.2 permet de visualiser l'ensemble des paramètres et variables nécessaires à la modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide. Les notations des différentes variables et paramètres de cette figure sont expliqués dans le tableau 4.1 page 100.

La sphère oro-naso-pharyngée est considérée comme un ensemble de compartiments pouvant échanger de la matière au cours du temps : la bouche, le pharynx, la trachée et les poumons, et enfin le nez. Chaque compartiment présente un ensemble de sous-compartiments pouvant contenir des composés d'arôme :

- la bouche est composée de 2 sous-compartiments :
 - l'air de la cavité buccale ;
 - le bol (mélange de produit liquide et de salive) ;
- le pharynx est composé de 2 sous-compartiments :
 - l'air du pharynx ;
 - le bol (assimilé ici à de la salive enrichie en composés d'arôme) ;
- le compartiment « trachée+poumons » ne comporte que de l'air ;
- le nez ne comporte que de l'air, tantôt dépourvu de composés d'arôme (inspiration), tantôt enrichi en composés d'arôme (expiration).

Nous allons à présent voir la description du modèle, basée sur des bilans de matière prenant en compte des mécanismes de transfert entre certains sous-compartiments du système, les équilibres aux interfaces ainsi que les conditions spécifiques aux différentes étapes de la consommation.

6.3 Description du modèle mathématique

6.3.1 Étape 1 : Résidence du produit en bouche

6.3.1.1 Produit dans la cavité orale

Durant cette étape, la bouche est fermée et aucun échange n'a lieu avec les autres compartiments. Le volume de bol dans la cavité orale V_{OB} augmente en raison de la dilution par le flux salivaire Q_{OS} :

$$\frac{dV_{OB}(t)}{dt} = Q_{OS} \quad (6.1)$$

Le flux de composés d'arôme entre le bol et l'air ϕ_{OAB} est donné par la différence de concentrations en composés d'arôme entre le produit C_{OB} et l'interface C_{OB}^* :

$$\phi_{OAB}(t) = A_{OAB} \times k_{OB} \times (C_{OB}(t) - C_{OB}^*(t)) \quad (6.2)$$

où A_{OAB} est l'interface air/bol dans la cavité orale et k_{OB} est le coefficient de transfert de matière du composé d'arôme dans le bol présent en bouche.

L'évolution de la concentration en composés d'arôme dans le bol C_{OB} est due au flux de composés d'arôme entre le bol et l'air de la bouche, à travers l'interface air/bol A_{OAB} et à la dilution du bol par le flux salivaire Q_{OS} :

$$V_{OB}(t) \times \frac{dC_{OB}(t)}{dt} = -\phi_{OAB}(t) - Q_{OS} \times C_{OB}(t) \quad (6.3)$$

6.3.1.2 Air dans la cavité orale

L'évolution de la concentration en composés d'arôme dans l'air de la cavité orale C_{OA} est due au flux de composés d'arôme venant du bol ϕ_{OAB} :

$$V_{OA}(t) \times \frac{dC_{OA}(t)}{dt} = \phi_{OAB}(t) \quad (6.4)$$

avec $V_{OA}(t) = V_{OAmoy} = \text{constante}$ (dans le cas du modèle de libération concernant les aliments solides, $V_{OA}(t)$ sera variable à cause des mouvements masticatoires).

6.3.1.3 Conditions interfaciales

Une des simplifications du modèle actuel, par rapport à celui d'Atlan (2007), est de négliger la résistance du transfert dans l'air par rapport à la résistance du transfert dans le bol (cf. Annexe C, p.249 pour le détail de cette simplification). Dans ce cas, l'équilibre à l'interface entre le produit et l'air en bouche donne la relation suivante :

$$K_{OAB} = \frac{C_{OA}(t)}{C_{OB}^*(t)} \quad (6.5)$$

où K_{OAB} est le coefficient de partage air/bol en bouche.

6.3.1.4 Conditions initiales pour l'étape 1

Lors de la mise en bouche (au début de l'étape 1, à $t = t_0$), seul le bol (assimilé au produit pur) contient des composés d'arôme (C_{OPini}).

De plus, le protocole expérimental de consommation des aliments liquides que nous avons suivi spécifiait que les individus devaient déglutir leur salive avant d'introduire le produit en bouche (cf. partie Matériels et Méthodes, section 10.1.4). Donc la quantité de salive initiale V_{OSini} a été supposée négligeable devant la quantité de produit mise en bouche V_{OPini} . Ainsi, les conditions initiales de l'étape 1 sont :

$$C_{OB}(t_0) = C_{OPini} \quad (6.6)$$

$$C_{OA}(t_0) = C_{FB}(t_0) = C_{FA}(t_0) = C_{NA}(t_0) = 0 \quad (6.7)$$

avec C_{FB} et C_{FA} les concentrations en composés d'arôme respectivement dans le bol résiduel et dans l'air du pharynx, et C_{NA} la concentration en composés d'arôme dans l'air de la cavité nasale.

Les valeurs initiales des différentes variables du système sont récapitulées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 – Valeurs initiales des variables du système (consommation d’un produit liquide ou sem-liquide)

Variable	Symbole	Mesure / Référence bibliographique	Unité
Concentration initiale en composés d’arôme dans le produit	C_{OPini}	Calcul de la concentration des solutions aromatisées préparées	g/cm^3
Concentration initiale en composés d’arôme dans l’air de la bouche, du pharynx et du nez	C_{OAini} C_{FAini} C_{NAini}	0	g/cm^3
Concentration initiale en composés d’arôme dans le bol de la bouche et du pharynx	C_{OBini} C_{FBini}	0	g/cm^3
Volume initial de salive dans la cavité orale	V_{OSini}	Valeur issue de Lagerlof et Dawes (1984)	cm^3
Volume initial de bol dans la cavité orale	V_{OBini}	Quantité de produit ingéré	cm^3

6.3.2 Étape 2 : Déglutition

La déglutition est considérée comme étant très rapide comparée aux deux autres étapes décrites dans la figure 6.1. Elle dure en effet moins d’une seconde en moyenne chez des individus sains et pour des aliments liquides (Hiss et al., 2001 ; Martin-Harris, 2006). **La simplification de cette étape constitue une nouveauté par rapport au modèle Atlan (2007) et permet de s’affranchir de la détermination d’instantants très courts** relatifs à la contraction la bouche et du pharynx, puis à la détente simultanée de ces deux compartiments. Par conséquent, **le transfert vers la phase gazeuse est considéré comme négligeable au cours de cette étape** (phénomène déjà observé avec le modèle d’Atlan (2007)).

Afin de définir les différents instants de la déglutition, nous utilisons les notations suivantes (cf. Figure 6.1) :

- t_{deg-} correspond au temps juste avant la déglutition (fin de l’étape 1) ;
- t_{deg} correspond à la fin de la contraction de la bouche et du pharynx ;
- t_{deg+} correspond au moment où la bouche et le pharynx se relâchent (début de l’étape 3).

Puis, pour décrire la séquence de déglutition, deux courtes étapes sont considérées :

- *début de la déglutition* ($<0,3s$, entre t_{deg-} et t_{deg} , cf. figure 6.1) : il y a dans un premier temps contraction simultanée de la bouche et du pharynx. Cette étape va ainsi mélanger et expulser la quantité totale de composés d’arôme présente dans le système {bouche+pharynx+nez} vers l’extérieur. A ce stade, le seul compartiment contenant encore des composés d’arôme est alors le nez ;
- *fin de la déglutition* ($<0,2s$, entre t_{deg} et t_{deg+} , cf. figure 6.1) : il y a détente de la bouche et du pharynx, en interconnexion avec le nez. Les trois compartiments vont de nouveau se remplir d’air. Les composés d’arôme du nez vont alors se répartir uniformément dans le système {bouche+pharynx+nez}, créant une dilution des composés d’arôme présents dans le nez.

Nous allons voir à présent l’évolution des différentes variables du système au cours de cette étape de déglutition.

6.3.2.1 Bol dans la cavité orale

Après la contraction de la cavité orale, la quantité résiduelle de bol $V_{OB}(t_{deg})$ est supposée égale à la quantité usuelle de salive en bouche V_{OSres} :

$$V_{OB}(t_{deg}) = V_{OSres} \quad (6.8)$$

Étant donné que l'étape de déglutition est très courte, la concentration en composés d'arôme dans le bol de la cavité orale reste constante (dilution par la salive et transfert dans l'air négligeables) :

$$C_{OB}(t_{deg+}) = C_{OB}(t_{deg}) = C_{OB}(t_{deg-}) \quad (6.9)$$

6.3.2.2 Produit dans le pharynx

A la fin de la déglutition (à t_{deg+}), un film de bol issu de la bouche va tapisser les muqueuses du pharynx. Nous supposons que sa concentration C_{FB} est égale à celle en bouche C_{OB} , soit :

$$C_{FB}(t_{deg+}) = C_{OB}(t_{deg-}) \quad (6.10)$$

Au vu des résultats qui seront présentés dans la partie Résultats et Discussion (chapitre 14 page 167), nous serons amenés à remettre en cause cette hypothèse ultérieurement.

6.3.2.3 Air dans les cavités orale, pharyngée et nasale

On fait ici l'hypothèse que, durant la phase de contraction des cavités orale et pharyngée lors de la déglutition, le volume d'air expulsé de la bouche V_{OA} est parfaitement mélangé avec celui du nez V_{NA} et du pharynx V_{FA} . Ainsi, la concentration dans le nez C_{NA} est donnée par la quantité totale de composés d'arôme contenue dans l'air des trois compartiments, divisée par le volume total des compartiments, soit :

$$C_{NA}(t_{deg}) = \frac{\text{Quantité totale de composés d'arôme présente dans les 3 compartiments}}{\text{Volume total}}$$

ou encore :

$$C_{NA}(t_{deg}) = \frac{V_{OA} \times C_{OA}(t_{deg-}) + V_{FA} \times C_{FA}(t_{deg-}) + V_{NA} \times C_{NA}(t_{deg-})}{V_{OA} + V_{FA} + V_{NA}} \quad (6.11)$$

A la fin de la déglutition, les cavités orale et pharyngée se relâchent à nouveau. Les composés d'arôme du nez $C_{NA}(t_{deg})$ vont alors se répartir uniformément dans le système {bouche+pharynx+nez}, créant une dilution des composés d'arôme initialement présents dans le nez, soit :

$$C_{OA}(t_{deg+}) = C_{FA}(t_{deg+}) = C_{NA}(t_{deg+}) = \frac{C_{NA}(t_{deg}) \times V_{NA}}{V_{FA} + V_{NA} + V_{OA}} \quad (6.12)$$

6.3.3 Étape 3 : Libération post-déglutition

6.3.3.1 Conditions initiales pour l'étape 3

Les conditions initiales de l'étape 3 sont données par la fin de l'étape 2 (à t_{deg+}).

6.3.3.2 Produit dans le pharynx

De façon similaire au transfert de matière ayant lieu entre l'air et le bol en bouche (cf. équation 6.2 page 109), le flux de composés d'arôme provenant de la quantité résiduelle de bol dans le pharynx ϕ_{FAB} est donné par :

$$\phi_{FAB}(t) = A_{FAB} \times k_{FB} \times (C_{FB}(t) - C_{FB}^*(t)) \quad (6.13)$$

où A_{FAB} est la surface de contact entre le bol résiduel et l'air dans le pharynx, k_{FB} le coefficient de transfert de matière dans le bol résiduel dans le pharynx, et C_{FB}^* et C_{FB} les concentrations respectives à l'interface air/bol et dans le bol résiduel tapissant les parois du pharynx.

Un bilan de matière dans le bol donne :

$$V_{FB} \times \frac{dC_{FB}(t)}{dt} = -\phi_{FAB}(t) \quad (6.14)$$

Le volume résiduel de bol dans le pharynx V_{FB} peut être exprimé comme le produit de l'épaisseur de bol e avec la surface d'échange, soit :

$$V_{FB} = A_{FAB} \times e \quad (6.15)$$

Ainsi, en intégrant les équations 6.14 et 6.15 dans l'équation 6.13, on obtient :

$$\frac{dC_{FB}(t)}{dt} = -\frac{k_{FB}}{e} \times (C_{FB}(t) - C_{FB}^*(t)) \quad (6.16)$$

En faisant l'hypothèse que le dépôt de produit tapissant les muqueuses suite à la déglutition est identique au bol formé en bouche (cf. équation 6.10 page précédente), on a l'égalité $k_{OB} = k_{FB}$.

6.3.3.3 Air dans le pharynx

L'air du pharynx est dilué par le flux respiratoire Q_{NA} venant de la cavité nasale (lors de l'inhalation) ou de la trachée Q_{TA} (lors de l'expiration). L'absence d'ouverture vélopharyngienne nous donne l'égalité des flux lors de l'inspiration et de l'expiration : $Q_{NA} = -Q_{TA}$.

L'évolution de la concentration en composés d'arôme dans l'air du pharynx C_{FA} est donc donnée par la relation suivante :

$$V_{FA} \times \frac{dC_{FA}(t)}{dt} = \phi_{FAB}(t) + \begin{cases} Q_{NA}(t) \times (C_{NA}(t) - C_{FA}(t)) & \text{si } Q_{NA}(t) \geq 0 \quad (\text{inspiration}) \\ -Q_{NA}(t) \times (C_{TA}(t) - C_{FA}(t)) & \text{si } Q_{NA}(t) < 0 \quad (\text{expiration}) \end{cases} \quad (6.17)$$

Les composés d'arôme possèdent une forte préférence pour la phase aqueuse (par rapport à la phase gazeuse), et la surface de contact entre l'air et les poumons est très grande ($\sim 100\text{m}^2$ d'après Menache et al. (1997)). Par conséquent, il semble raisonnable de faire l'hypothèse que les composés d'arôme sont rapidement absorbés au niveau des poumons, et qu'ainsi, l'air provenant de la trachée et des poumons est dépourvu de composés d'arôme, soit $C_{TA}(t) = 0$.

6.3.3.4 Air dans la cavité nasale

La concentration en composés d'arôme de l'air dans la cavité nasale provient d'une dilution avec l'air ambiant (lors de l'inspiration), ou avec l'air du pharynx (lors de l'expiration) :

$$V_{NA} \times \frac{dC_{NA}(t)}{dt} = \begin{cases} Q_{NA}(t) \times (C_{ambiant}(t) - C_{NA}(t)) & \text{si } Q_{NA}(t) \geq 0 \quad (\text{inspiration}) \\ -Q_{NA}(t) \times (C_{FA}(t) - C_{NA}(t)) & \text{si } Q_{NA}(t) < 0 \quad (\text{expiration}) \end{cases} \quad (6.18)$$

avec $C_{ambiant}(t) = 0$ (on suppose que l'air ambiant est dépourvu du composé d'arôme à étudier).

6.3.3.5 Conditions interfaciales

Tout comme dans la cavité orale, l'hypothèse de simplification négligeant la résistance du transfert dans l'air par rapport à la résistance du transfert dans le bol (cf. Annexe C, p.249) nous permet d'écrire le coefficient de partage à l'interface air/produit dans le pharynx de la façon suivante :

$$K_{FAB} = \frac{C_{FA}(t)}{C_{FB}^*(t)} \quad (6.19)$$

En faisant l'hypothèse que le dépôt de produit tapissant les muqueuses suite à la déglutition est identique au bol formé en bouche (cf. équation 6.10 page 112), on a l'égalité $K_{OAB} = K_{FAB}$.

6.3.3.6 Calcul du flux respiratoire

Le calcul du flux respiratoire Q_{NA} est basé sur le fait que le volume d'air inhalé et expiré par un individu a une allure approximativement sinusoïdale. Le volume courant V_C et la fréquence respiratoire F_R sont nécessaires pour ce calcul. Un temps de décalage ($t-t_{deg}$) est introduit afin de s'assurer que la déglutition est toujours suivie d'une expiration, comme observé physiologiquement dans la majeure partie de la population (Hiss et al., 2001; Dozier et al., 2006; Martin-Harris, 2006). Nous supposons que le volume des poumons $V_{Poumons}$ suit la loi de variation cyclique suivante :

$$V_{Poumons}(t) = Const + \frac{V_C}{2} \times \cos(\pi \times 2 \times F_R \times (t - t_{deg})) \quad (6.20)$$

où la constante $Const$ représente le volume moyen des poumons.

L'expression du flux respiratoire Q_{NA} est donc donnée par la relation :

$$Q_{NA}(t) = \frac{dV_{Poumons}}{dt} = -\pi \times F_R \times V_C \times \sin(\pi \times 2 \times F_R \times (t - t_{deg})) \quad (6.21)$$

6.4 Liste des paramètres du modèle

Ce paragraphe récapitule l'ensemble des grandeurs qu'il est nécessaire de déterminer afin de permettre au modèle d'effectuer des simulations qui puissent être comparables aux données *in vivo*. Grâce à la reformulation du modèle existant de Trelea et al. (2008), le nombre de paramètres physico-chimiques et physiologiques devant être connus a pu être réduit de 24 à 13, dont 2 couples de paramètres sont identiques entre les compartiments bouche et pharynx, soit 11 paramètres indépendants. L'ensemble de ces paramètres sont présentés dans le tableau 6.2.

Les caractéristiques physiologiques des individus nécessaires au modèle (c'est-à-dire les volumes et surfaces des différents compartiments anatomiques, le flux salivaire, la fréquence respiratoire ainsi que le volume courant) ont été mesurées expérimentalement.

De même, les propriétés physico-chimiques nécessaires au modèle (le coefficient de partage air/bol du composé d'arôme étudié et le coefficient de transfert de matière du composé d'arôme au sein du bol), ont été déterminés *in vitro*.

Seule l'épaisseur de produit résiduel dans le pharynx n'a pas pu être déterminée expérimentalement (nous n'avons trouvé à ce jour aucune méthode de mesure non invasive de cette grandeur). Elle constituera le degré de liberté de ce modèle.

L'ensemble des équipements et des protocoles spécifiques utilisés sera présenté dans la partie Matériels et Méthodes (cf. partie III).

Une fois ce modèle construit, une étape d'analyse de sensibilité a été effectuée afin d'identifier les paramètres ayant un rôle clé sur les cinétiques de libération des composés d'arôme.

Tableau 6.2 – Liste des paramètres nécessaires au modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide

Paramètre	Symbole	Unité	Paramètre lié à...	Compartiment concerné
Volume d'air de la cavité orale	V_{OA}	cm^3	individu	bouche
Aire de l'interface air/bol dans la cavité orale	A_{OAB}	cm^2	individu	bouche
Flux salivaire	Q_{OS}	cm^3/s	individu	bouche
Volume d'air dans la cavité nasale	V_{NA}	cm^3	individu	nez
Volume d'air dans le pharynx	V_{FA}	cm^3	individu	pharynx
Aire de l'interface air/bol dans le pharynx	A_{FAB}	cm^2	individu	pharynx
Flux respiratoire	Q_{NA}	cm^3/s	individu	nez/pharynx/poumons
Fréquence respiratoire	F_R	Nb cycles/s	individu	nez/pharynx/poumons
Volume courant	V_C	cm^3	individu	poumons
Coefficient de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}		produit	bouche
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{FAB}		produit	pharynx
Coefficient de transfert de matière dans le bol de la cavité orale	k_{OB}	cm/s	produit	bouche
Coefficient de transfert de matière dans le bol du pharynx	k_{FB}	cm/s	produit	pharynx
Epaisseur de la couche de bol résiduel dans le pharynx	$e = \frac{A_{FAB}}{V_{FB}}$	cm	produit - individu	pharynx

Puis, les simulations de libération réalisées à l'aide du modèle ont été confrontées à des données de libération expérimentales obtenues *in vivo* lors de la consommation des produits simples et de comportement mécanique newtonien : des solutions de sirop de glucose. Pour cette étape, deux composés d'arôme présentant des propriétés physico-chimiques différentes ont été sélectionnés : le diacétyl et l'hexanoate d'éthyle. Certaines hypothèses du modèle ont dû être revues à cette occasion. L'ensemble de ces résultats sera présenté dans la partie Résultats et Discussion (chapitre 14).

6.5 Résolution numérique des systèmes d'équations

6.5.1 L'outil de résolution numérique

Le modèle présenté dans ce chapitre a été développé à l'aide de MatLab[®] 2007a puis 2010b (The MathWorks, MA). Ce logiciel contient une boîte à outils permettant la résolution des équations algébriques et différentielles. Il a également permis de réaliser, pour l'observation des données de libération expérimentales *in vivo*, une visionneuse interactive.

6.5.2 L'adimensionnalisation

Numériquement, la résolution du système d'équations différentielles ordinaires peut poser problème, car les concentrations en composés d'arôme ont des ordres de grandeur très différents selon la phase dans laquelle on les considère. Par exemple, les quantités peuvent être inférieures à 10^{-9} g.cm⁻³ dans une matrice, et comprises entre 10^{-10} g.cm⁻³ et 10^{-15} g.cm⁻³ dans une phase gazeuse. Afin de pallier à ce problème, une étape d'adimensionnalisation a été effectuée. Pour cela, chaque concentration a été divisée par une concentration de référence constante, choisie de façon à ce que les valeurs numériques des concentrations adimensionnalisées soient de l'ordre de grandeur de l'unité.

Chapitre 7

Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation de produits mastiqués

Ce second travail de modélisation a pour but d'étendre le modèle de libération précédemment développé à des produits solides. Nous allons voir comment l'intégration de la mastication dans le modèle modifie les mécanismes de transfert entre les différents sous-compartiments du système.

7.1 Description du système étudié

Afin de modéliser la libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit solide, plusieurs étapes sont à considérer suite à la mise en bouche du produit (cf. figure 7.1) :

- **la manipulation intra-orale du produit, constituée de plusieurs cycles masticatoires** (étapes 1 et 3 de la figure 7.1). Cette période dure de quelques secondes à 1 minute selon l'individu et le produit considéré et peut se prolonger au-delà de la première déglutition. Chez la plupart des individus (Buettner et al., 2001; Matsuo et al., 2005, 2010), l'ouverture vélopharyngienne au cours de cette étape permet le passage de composés d'arôme vers le pharynx (puis vers le nez),
- **la première déglutition** (étape 2 de la figure 7.1, de durée inférieure à 1 seconde),
- **les déglutitions secondaires** (étape 4 de la figure 7.1),
- **et l'étape de libération après la manipulation intra-orale** (étape 5 sur la figure 7.1) dont la durée varie de plusieurs secondes à plusieurs minutes selon l'individu et le produit considéré. Cette phase de « repos » correspond à la période où l'individu n'a plus de produit en bouche, et pendant laquelle la libération aromatique se fait uniquement grâce au film de bol résiduel tapissant les muqueuses buccale et pharyngée.

Les étapes de déglutition (décrites comme pour le précédent modèle) vont provoquer l'expulsion du bol alimentaire formé en bouche vers le pharynx. Suite à cela :

- une petite partie de bol peut rester en bouche. Cette quantité résiduelle pourra être mastiquée de nouveau pour former un nouveau bol alimentaire (nouveau par rapport au modèle pour les aliments liquides et semi-liquides) ;
- les parois du pharynx vont être tapissées de bol issu de la bouche.

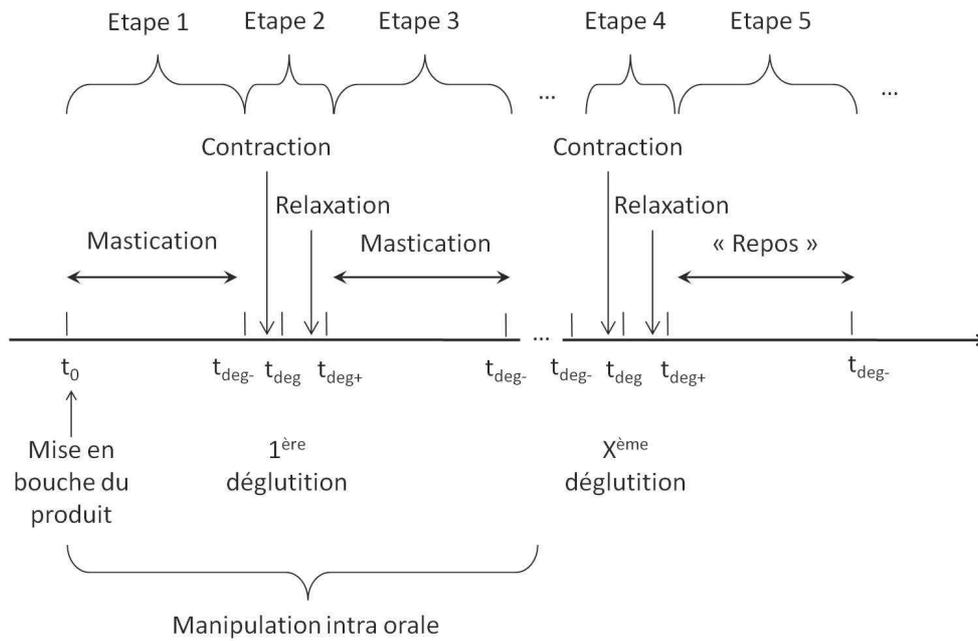


FIGURE 7.1 – Schéma représentant les étapes chronologiques de la consommation d'un produit alimentaire solide. Selon le produit consommé, les étapes de mastication peuvent être plus ou moins nombreuses avant l'apparition de la phase de « repos »

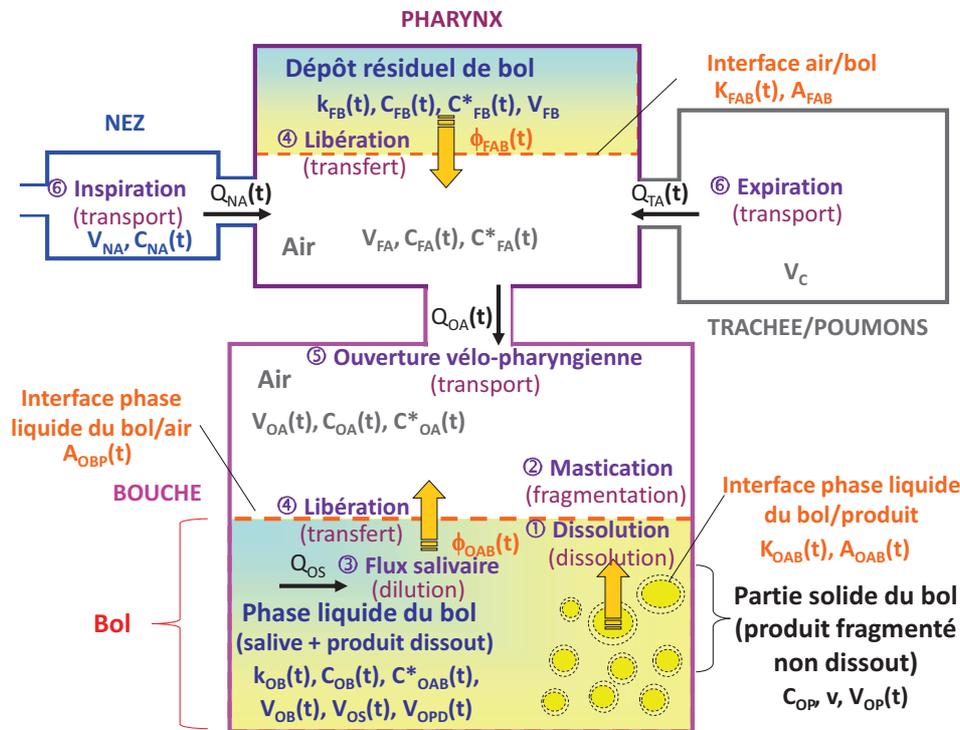


FIGURE 7.2 – Représentation schématique de la sphère oro-naso-pharyngée et de ses paramètres et variables (cas de la consommation d'un produit solide). Par convention, le sens des flèches indique un débit positif.

7.2 Représentation de la sphère oro-naso-pharyngée et de ses variables et paramètres

La figure 7.2 permet de visualiser l'ensemble des paramètres et variables nécessaires à la modélisation de la libération des composés d'arômes lors de la consommation d'un aliment solide (masticqué). Les différentes grandeurs décrites ici sont rassemblées dans le tableau 4.1 page 100. Nous allons à présent rappeler la structure du système considéré.

Tout comme pour le précédent modèle, la sphère oro-naso-pharyngée est considérée comme un ensemble de compartiments pouvant échanger des flux d'air et/ou de la matière au cours du temps : la bouche, le pharynx, la trachée/les poumons, et le nez. Chaque compartiment présente un ensemble de sous-compartiments pouvant contenir des composés d'arôme :

- la bouche est composée de 3 sous-compartiments (un sous-compartiment supplémentaire par rapport au précédent modèle) :
 - l'air de la cavité buccale ;
 - **le phase solide du bol (c'est-à-dire le produit fragmenté et non dissout) ;**
 - **la phase liquide du bol (composée d'un mélange de salive et de produit dissout).**
- le pharynx est composé de 2 sous-compartiments :
 - l'air du pharynx ;
 - le bol, assimilé à de la salive enrichie en composés d'arôme et à du produit dissout ;
- le compartiment « trachée+poumons » ne comporte que de l'air ;
- le nez ne comporte que de l'air tantôt dépourvu de composés d'arôme (inspiration), tantôt enrichi en composés d'arôme (expiration).

7.3 Description du modèle mathématique

7.3.1 Le compartiment « bouche »

Le produit mis en bouche va être déstructuré au cours de la manipulation intra-orale par la mastication. La fragmentation du produit va avoir lieu, induisant la formation de morceaux de petites tailles et augmentant ainsi la surface d'échange entre le produit et la phase liquide du bol (mélange de salive et de produit dissout). **Deux autres phénomènes concomitants vont également avoir lieu :**

- **le transfert des composés d'arôme du produit non dissout vers la phase liquide du bol ;**
- **la fonte (dissolution) du produit** dans la phase liquide du bol due à l'action de la salive et au réchauffement du produit en bouche, modifiant ainsi le volume du produit.

Dans la pratique, avec les mesures dont nous disposons, il est très difficile de discerner la part relative de chaque mécanisme. De plus, les phénomènes de transfert et de dissolution peuvent être décrits par des équations très similaires (cf. Annexe D p.251 pour le détail de ces deux mécanismes). Compte tenu des produits que nous allons étudier par la suite (matrices fromagères), nous avons arbitrairement choisi d'attribuer la libération des composés d'arôme dans la phase liquide du bol à un seul mécanisme (la dissolution), tout en étant conscient que le transfert de composés d'arôme du produit solide vers la phase liquide du bol y contribue également.

7.3.1.1 Hypothèses sur les échanges de matière entre les différents compartiments de la bouche

Au cours du temps, l'air, la phase liquide du bol et le produit présents en bouche échangent entre eux des composés d'arôme.

- **le produit** : il échange des composés d'arôme et de la matière avec la phase liquide du bol. Le volume de ce sous-compartiment diminue au cours du temps (phénomène de dissolution et de déglutition), tandis que sa surface d'échange avec le bol augmente jusqu'à un certain point (phénomène de fragmentation par la mastication), puis diminue suite à la déglutition ;
- **la phase liquide du bol** : initialement composée de salive pure, elle s'enrichit petit à petit de produit aromatisé (phénomène de dissolution). Ce sous-compartiment a donc une composition salive/produit dissout qui évolue au cours du temps. Il échange des composés d'arôme avec le produit et l'air de la bouche. Le volume de ce sous-compartiment augmente par apport de salive pure et par apport de produit dissout, puis diminue suite à la déglutition ;
- **l'air** : il échange des composés d'arôme avec la phase liquide du bol. De plus, il peut également échanger des composés d'arôme avec l'air du pharynx dans le cas d'une ouverture du vélopharynx (phénomène pouvant avoir lieu au cours de la mastication, ce qui constitue donc une nouveauté par rapport au précédent modèle). En raison des mouvements masticatoires, le volume de ce sous-compartiment varie autour d'une valeur moyenne. Sa surface d'échange avec la phase liquide du bol est supposée constante.

7.3.1.2 Équations à l'interface air/phase liquide du bol

Tout comme pour le cas du modèle concernant les aliments liquides (cf. 6.3.1.3), l'hypothèse négligeant la résistance au transfert côté air est appliquée ici. On a alors la relation suivante :

$$K_{OAB}(t) = \frac{C_{OA}(t)}{C_{OAB}^*(t)} \quad (7.1)$$

Le flux de transfert de matière entre l'air et la phase liquide du bol est donné par la résistance au transfert du côté « bol » selon la relation suivante :

$$\phi_{OAB}(t) = k_{OB}(t) \times A_{OAB}(t) \times (C_{OB}(t) - C_{OAB}^*(t)) \quad (7.2)$$

7.3.1.3 Bilan de matière dans l'air de la bouche

L'air dans la bouche échange des composés d'arôme avec la phase liquide du bol (terme ϕ_{OAB}) et avec l'air du pharynx (s'il y a ouverture vélopharyngienne, donc si $Q_{OA}(t) \geq 0$) :

$$V_{OA}(t) \times \frac{dC_{OA}(t)}{dt} = \phi_{OAB}(t) + \begin{cases} Q_{OA}(t) \times (C_{FA}(t) - C_{OA}(t)) & \text{si } Q_{OA}(t) \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (7.3)$$

Il existe peu d'information sur la véritable loi de variation de $V_{OA}(t)$. On suppose qu'elle varie cycliquement autour d'une valeur moyenne V_{OAmoy} :

$$V_{OA}(t) = V_{OAmoy} + \Delta V_{OA} \times \sin(2 \times \pi \times f_{r_{ouverture}} \times t) \quad (7.4)$$

avec $f_{r_{ouverture}}$ la fréquence d'ouverture du vélopharynx. Dans un premier temps, nous avons synchronisé cette fréquence d'ouverture avec la fréquence masticatoire de l'individu (on suppose en effet que les mouvements de joues et de dents liés à la mastication engendrent les variations de volume d'air en bouche tout comme cela est décrit par Matsuo et al. (2005)). On a donc :

$$V_{OA}(t) = V_{OAmoy} + \Delta V_{OA} \times \sin(2 \times \pi \times f_{r_{mastication}} \times t) \quad (7.5)$$

où ΔV_{OA} correspond à la variation d'ouverture de la bouche lors de la mastication, et

$$Q_{OA}(t) = \frac{dV_{OA}(t)}{dt} = 2 \times \pi \times fr_{mastication} \times \Delta V_{OA} \times \cos(2 \times \pi \times fr_{mastication} \times t) \quad (7.6)$$

Toutefois, cette hypothèse sur la loi de variation de $Q_{OA}(t)$ sera remise en cause dans la partie Résultats et Discussion de ce manuscrit (chapitre 15 page 185).

7.3.1.4 Bilan de matière dans le produit en bouche

L'hypothèse de dissolution du produit dans la phase liquide du bol nous permet de considérer que la concentration dans le produit reste constante. On suppose en effet que seule une très fine couche de produit se dissout, et que la concentration au cœur du produit n'est pas affectée par ce phénomène, ce qui nous donne :

$$\frac{dC_{OP}(t)}{dt} = 0 \quad (7.7)$$

Par ailleurs, la fonte du produit à la vitesse v nous donne la relation suivante :

$$\frac{dV_{OP}(t)}{dt} = -v \times A_{OBP}(t) \quad (7.8)$$

Par souci de simplicité, nous avons supposé que la surface d'échange entre le bol et le produit A_{OBP} évoluait de façon linéaire, soit :

$$\frac{dA_{OBP}(t)}{dt} = \begin{cases} \frac{A_{OBPdeglu} - A_{OBPini}}{t_{deglu} - t_{mise\ en\ bouche}} & \text{si } V_{OP}(t) \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (7.9)$$

avec A_{OBPini} , la surface d'échange entre le produit non dissout et la phase liquide du bol lors de la mise en bouche, et $A_{OBPdeglu}$ cette même surface juste avant la déglutition. $t_{mise\ en\ bouche}$ et t_{deglu} sont les instants respectifs de la mise en bouche du produit et de la première déglutition.

Afin de déterminer $A_{OBPdeglu}$, nous avons voulu dans un premier temps adopter une démarche similaire à celle proposée par de Loubens (2010). Les travaux de cet auteur montrent que la surface d'échange entre le produit non dissout et la phase liquide du bol juste avant la déglutition (déterminée par ajustement d'un modèle de libération du sel sur des mesures expérimentales *in vivo*) dépend de deux fonctions F et G dépendant respectivement du produit et de l'individu considérés. Dans le cadre de son étude, de Loubens (2010) a relié la fonction G à l'efficacité masticatoire (EM) du sujet considéré par la relation suivante : $G = 0.03 \times e^{4.2 \times EM}$.

Dans le présent travail, l'efficacité masticatoire des sujets recrutés pour cette étude n'a pas été déterminée sur l'ensemble du panel, ni avec la même méthodologie que celle utilisée par de Loubens (2010). Toutefois, différents essais de construction de modèles prédictifs reliant $\log(A_{OBPdeglu})$ ou $\log(\frac{dA_{OBP}(t)}{dt})$ aux données physiologiques des individus (efficacité ou normalité masticatoire, surface ou volume de bouche etc...) ont été effectués. Pour cela, une régression linéaire ascendante et descendante a été utilisée. Ces essais n'ont pas été concluants (aucun modèle testé n'avait un coefficient de détermination R^2 dépassant 0.5 ou 0.6). Nous n'avons donc pas pu obtenir de modèle prédictif permettant de déterminer $A_{OBPdeglu}$ en fonction des données physiologiques qui ont été déterminées.

Finalement, afin de pouvoir obtenir la surface d'échange entre la phase liquide du bol et le produit au moment de la déglutition ($A_{OBPdeglu}$), nous avons supposé que les particules de produit non dissout présentes dans le bol étaient sphériques. Dans ce cas, le volume d'une particule $V_{particule}$ est donné par la relation suivante :

$$V_{particule} = \frac{4}{3} \times \pi \times R^3 \quad (7.10)$$

avec R le rayon de la particule considérée, et la surface d'une particule $A_{particule}$ est donné par la relation :

$$A_{particule} = 4 \times \pi \times R^2 \quad (7.11)$$

Le nombre total de particules présent dans le bol au moment de la déglutition est défini par :

$$Nb_{particules} = \frac{V_{OPdeglu}}{V_{particule}} \quad (7.12)$$

avec $V_{OPdeglu}$ le volume de produit en bouche au moment de la déglutition.

Finalement, la surface d'échange entre la salive et le bol au moment de la déglutition $A_{OBPdeglu}$ est donnée par la relation suivante :

$$A_{OBPdeglu} = Nb_{particules} \times A_{particule} = \frac{3 \times V_{OPdeglu}}{R} \quad (7.13)$$

en posant $h_{part} = 2 \times R$, on obtient finalement :

$$A_{OBPdeglu} = \frac{6 \times V_{OPdeglu}}{h_{part}} \quad (7.14)$$

avec h_{part} déterminé par un test de compression sur des expectorats (cf. partie Matériel et Méthodes, section 12.3).

7.3.1.5 Bilan de matière dans la phase liquide du bol en bouche

Le volume de la phase liquide du bol $V_{OB}(t)$ peut être divisé en deux parties :

$$V_{OB}(t) = V_{OS}(t) + V_{OPD}(t) \quad (7.15)$$

où $V_{OS}(t)$ est le volume de salive présent dans le bol et $V_{OPD}(t)$ est le volume de produit dissout dans le bol. On a alors :

$$\frac{dV_{OS}(t)}{dt} = Q_{OS} \quad (7.16)$$

avec Q_{OS} la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation, et

$$\frac{dV_{OPD}(t)}{dt} = v \times A_{OBP}(t) \quad (7.17)$$

Le bilan de matière pour les composés d'arôme dans la phase liquide du bol nous donne la relation suivante :

$$\frac{dV_{OB}(t) \times C_{OB}(t)}{dt} = \phi_{OBP}(t) - \phi_{OAB}(t) \quad (7.18)$$

avec

$$\phi_{OBP}(t) = v \times A_{OBP}(t) \times C_{OP} \quad (7.19)$$

le flux de composés d'arôme apporté par la dissolution du produit, et ϕ_{OAB} le flux de transfert de matière entre l'air et la phase liquide du bol (cf. équation 7.2 page 120. Or :

$$\frac{dV_{OB}(t) \times C_{OB}(t)}{dt} = C_{OB}(t) \times \frac{dV_{OB}(t)}{dt} + V_{OB}(t) \times \frac{dC_{OB}(t)}{dt} \quad (7.20)$$

En combinant les équations 6.2, 7.16, 7.8, 7.18 et 7.20, on obtient l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} V_{OB}(t) \times \frac{dC_{OB}(t)}{dt} &= v \times A_{OBP}(t) \times (C_{OP} - C_{OB}(t)) \dots \\ &\dots - k_{OB}(t) \times A_{OAB}(t) \times (C_{OB}(t) - C_{OAB}^*(t)) - C_{OB}(t) \times Q_{OS} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Le premier terme de la partie droite de cette équation correspond à l'apport de composés d'arôme par dissolution du produit, le second correspond au transfert de composés d'arôme vers l'air, et le dernier terme correspond à la dilution par la salive.

7.3.2 Le compartiment « pharynx »

7.3.2.1 Hypothèses sur les échanges de matière

Le pharynx est la zone « carrefour » de ce modèle. Il est en effet en contact avec la bouche (lors d'une ouverture du vélopharynx et lors de la déglutition), la trachée (et les poumons), et le nez. Tout comme pour le modèle pour les aliments liquides et semi-liquides, il comporte 2 sous-compartiments :

- **l'air** : il échange des composés d'arôme avec le bol tapissant les parois du pharynx, avec l'air de la bouche (lors d'une ouverture vélopharyngienne et de la déglutition), avec le nez lors de l'expiration et avec la trachée et les poumons lors de l'inspiration.
- **le bol** : il est assimilé ici à la phase liquide du bol issu de la bouche. Il est donc composé de salive et de produit dissout. Il échange des composés d'arôme avec l'air du pharynx.

7.3.2.2 Équations à l'interface air/bol dans le pharynx

Tout comme pour l'interface air/bol en bouche (cf. 7.3.1.2), le partage à l'interface air/bol dans le pharynx nous donne la relation suivante :

$$C_{FB}^*(t) = \frac{C_{FA}(t)}{K_{FAB}(t)} \quad (7.22)$$

En outre, le flux de composés d'arôme à l'interface air/bol dans le pharynx est donné par la relation suivante :

$$\phi_{FAB}(t) = k_{FB}(t) \times A_{FAB}(t) \times (C_{FB}(t) - C_{FB}^*(t)) \quad (7.23)$$

7.3.2.3 Bilan de matière dans le bol tapissant les parois du pharynx

De manière similaire au bilan de matière établi dans le modèle pour les aliments liquides et semi-liquides (cf. équation 6.14), on a :

$$V_{FB}(t) \times \frac{dC_{FB}(t)}{dt} = -k_{FB}(t) \times A_{FAB}(t) \times (C_{FB}(t) - C_{FB}^*(t)) \quad (7.24)$$

avec V_{FB} le volume résiduel de bol dans le pharynx qui peut être exprimé comme le produit de l'épaisseur de bol e avec la surface d'échange soit : $V_{FB} = A_{FAB} \times e$.

7.3.2.4 Bilan de matière dans l'air du pharynx

L'air dans le pharynx échange des composés d'arôme avec le bol résiduel tapissant les parois du pharynx, la bouche (débit d'air $Q_{OA}(t)$), le nez (débit d'air $Q_{NA}(t)$) et la trachée (débit d'air $Q_{TA}(t)$).

Par convention, les débits d'air indiqués sur la figure 7.2 sont positifs s'ils suivent le sens de la flèche. Le bilan de quantité d'air dans le pharynx à tout instant donne donc :

$$Q_{NA}(t) = -Q_{TA}(t) + Q_{OA}(t) \quad (7.25)$$

Le bilan de matière des composés d'arôme dans l'air du pharynx nous donne la relation suivante :

$$V_{FA}(t) \times \frac{dC_{FA}(t)}{dt} = \phi_{FAB}(t) + \begin{cases} -Q_{OA}(t) \times (C_{OA}(t) - C_{FA}(t)) & \text{si } Q_{OA}(t) < 0 \\ Q_{NA}(t) \times (C_{NA}(t) - C_{FA}(t)) & \text{si } Q_{NA}(t) \geq 0 \\ Q_{TA}(t) \times (C_{TA}(t) - C_{FA}(t)) & \text{si } Q_{TA}(t) \geq 0 \end{cases} \quad (7.26)$$

avec $\phi_{FAB}(t)$ donné par l'équation 7.23.

Tout comme précédemment (cf. paragraphe 6.3.3.3 page 113), l'air provenant de la trachée est considéré comme dépourvu de composés d'arôme, soit $C_{TA}(t) = 0$.

Ce bilan de matière est identique à celui trouvé pour le modèle pour les aliments liquides (cf. équation 6.17) à la différence qu'ici un flux supplémentaire est ajouté, du fait de l'ouverture possible du vélopharynx lors de la mastication.

7.3.2.5 Détermination du flux respiratoire Q_{NA}

Tout comme pour le précédent modèle construit (cf. partie 6.3.3.6), nous avons basé notre calcul du flux respiratoire d'un individu Q_{NA} sur l'hypothèse que le volume d'air inspiré et expiré a une forme sinusoïdale. L'expression du flux respiratoire Q_{NA} est alors donné par l'équation 6.21.

7.3.3 Le compartiment « cavité nasale »

Les hypothèses et les bilans de matière pour ce compartiment restent les mêmes que pour le modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide et semi-liquide (voir section 6.3.3.4)

7.3.4 Conditions initiales du système (mise en bouche du produit)

Lors de la mise en bouche, seul le produit consommé comporte des composés d'arôme. L'ensemble des valeurs des variables à l'état initial du système sont récapitulées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 – Valeurs initiales des variables du système (consommation d'un produit solide)

Variable	Symbole	Mesure	Unité
Concentration initiale en composés d'arôme dans le produit	C_{OPini}	Mesures effectuées sur les différents lots de production utilisés au cours de l'étude	g/cm^3
Concentration initiale en composés d'arôme dans l'air de la bouche, du pharynx et du nez	C_{OAini} C_{FAini} C_{NAini}	0	g/cm^3
Concentration initiale en composés d'arôme dans la phase liquide du bol de la bouche et du pharynx	C_{OBini} C_{FBini}	0	g/cm^3
Volume initial de produit dans la cavité orale	V_{OPini}	Dimensions de la portion ingérée	cm^3
Volume initial de salive dans la cavité orale	V_{OSini}	Valeur issue de Lagerlof et Dawes (1984)	cm^3
Volume initial de la phase liquide du bol dans la cavité orale	V_{OBini}	V_{OSini}	cm^3
Volume initial de produit dissout dans la cavité orale	V_{OPDini}	0	cm^3
Aire de l'interface bol/produit initiale dans la cavité orale	A_{OBPini}	Dimensions de la portion ingérée	cm^2

7.3.5 Conditions du système après chaque déglutition

La description du phénomène de déglutition est la même que pour le modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide (cf. 6.3.2). Toutefois, selon la variable du système considéré, les hypothèses du précédent modèle peuvent être conservées ou modifiées comme cela est détaillé ci-dessous et récapitulé dans le tableau 7.2.

7.3.5.1 Produit non dissout et phase liquide du bol dans la cavité orale après déglutition

- Tout comme pour le précédent modèle, la *concentration en composés d'arôme dans la phase liquide du bol restant en bouche après déglutition* est supposée inchangée (dilution par la salive et transfert dans l'air négligeables) : $C_{OBdeg+} = C_{OBdeg-}$.
- La *concentration en composés d'arôme dans le produit* C_{OP} étant constante, sa valeur après déglutition C_{OPdeg+} reste la même.
- Le *volume de produit dans la cavité orale après déglutition* V_{OPdeg+} diminue et correspond au volume de produit juste avant la déglutition (V_{OPdeg-}) multiplié par la fraction de bol restant dans la bouche après déglutition r_{BB} .
- La *surface d'échange entre le produit et la phase liquide du bol en bouche après déglutition* $A_{OBPdeg+}$ est calculée de la même façon que V_{OPdeg+} , c'est-à-dire en multipliant la valeur de cette surface avant déglutition ($A_{OBPdeg-}$) par la fraction de bol restant dans la bouche après déglutition r_{BB} .
- Le *volume de salive dans la cavité orale après déglutition* V_{OSdeg+} diminue. On suppose que l'on déglutit uniformément la phase liquide du bol (donc la salive et le produit dissout). La proportion de volume de salive restant en bouche après déglutition dépend du ratio suivant :

$$\frac{V_{OSres}}{V_{OSdeg-} + V_{OPDdeg-}} \quad (7.27)$$

avec V_{OSres} , la quantité normalement présente en bouche suite à une déglutition (cf. travaux de Lagerlof et Dawes (1984))

- *Le volume de produit dissout dans la cavité orale après déglutition $V_{OPDdeg+}$ diminue également et se calcule de la même façon que V_{OSdeg+} .*

Une autre alternative dans le calcul de V_{OSdeg+} et $V_{OPDdeg+}$ aurait été d'utiliser la fraction de bol restante dans la bouche r_{BB} après déglutition. Toutefois, on suppose ici qu'on ne déglutit pas de la même façon la fraction du bol liquide et les particules restant en bouche (les particules devant atteindre une valeur seuil avant de pouvoir être dégluties (Prinz et Lucas, 1995; Peyron et al., 2004)). Par conséquent, le ratio décrit à l'équation 7.27 nous paraît plus adapté pour le calcul de V_{OSdeg+} et $V_{OPDdeg+}$.

Tableau 7.2 – Valeurs des variables du système après chaque déglutition pour le modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide. Les index t_{deg-} , t_{deg} et t_{deg+} se réfèrent aux différents instants de la déglutition (cf. figure 7.1)

Variable	Symbole	Valeur	Unité
Concentration en composés d'arôme dans le produit après déglutition	C_{OPdeg+}	C_{OPdeg-} (= C_{OPini} , constante)	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans l'air de la bouche, du pharynx et du nez après déglutition	C_{OAdeg+} C_{FAdeg+} C_{NAdeg+}	$\frac{C_{NA}(t_{deg}) \times V_{NA}}{V_{FA} + V_{NA} + V_{OAmoy}}$	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans la phase liquide du bol de la bouche après déglutition	C_{OBdeg+}	C_{OBdeg-}	g/cm^3
Concentration en composés d'arôme dans le bol dans le pharynx après déglutition	C_{FBdeg+}	C_{OBdeg-}	g/cm^3
Volume de produit dans la cavité orale après déglutition	V_{OPdeg+}	$V_{OPdeg-} \times r_{BB}$	cm^3
Volume de salive dans la cavité orale après déglutition	V_{OSdeg+}	$V_{OSdeg-} \times \frac{V_{OSres}}{V_{OSdeg-} + V_{OPDdeg-}}$	cm^3
Volume de produit dissout dans la cavité orale après déglutition	$V_{OPDdeg+}$	$V_{OPDdeg-} \times \frac{V_{OSres}}{V_{OSdeg-} + V_{OPDdeg-}}$	cm^3
Volume de la phase liquide du bol dans la cavité orale après la déglutition	V_{OBdeg+}	$V_{OSdeg+} + V_{OPDdeg+}$	cm^3
Surface d'échange produit/phase liquide du bol dans la cavité orale après déglutition	$A_{OBPdeg+}$	$A_{OBPdeg-} \times r_{BB}$	cm^2

7.3.5.2 Bol dans le pharynx après déglutition

Tout comme pour le modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide, *la concentration en composés d'arôme dans le bol du pharynx après déglutition C_{FBdeg+} est égale à la concentration en composés d'arôme dans la phase liquide bol de la bouche avant la déglutition C_{OBdeg-} (renouvellement de la couche de bol du pharynx par la phase*

liquide bol issue de la bouche).

7.3.5.3 Air dans les cavités orale, nasale et pharyngée après déglutition

Les équations permettant de décrire l'évolution de la concentration en composés d'arôme dans l'air des différents compartiments reste inchangées par rapport au modèle précédent (cf. 6.3.2.3). *Les concentrations en composés d'arôme dans l'air de la bouche C_{OAdeg+} , du pharynx C_{FAdeg+} et du nez C_{NAdeg+} après déglutition* sont donc identiques (voir équation 6.12).

7.4 Liste des paramètres du système

L'ensemble des paramètres physico-chimiques et physiologiques devant être connus pour effectuer une simulation du modèle sont présentés dans le tableau 7.3.

Tout comme pour le modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide, les caractéristiques physiologiques des individus ont été mesurées expérimentalement.

De même, les propriétés physico-chimiques nécessaires au modèle (le coefficient de partage air/bol de chaque composé d'arôme étudié et le coefficient de transfert de matière au sein du bol alimentaire) ont été déterminés *in vitro*. **Seuls les paramètres « épaisseur de bol résiduel » et « variation de volume lors de la mastication » n'ont pu bénéficier de mesure expérimentale (nous n'avons pas trouvé à ce jour pas de méthode de mesure non invasive pour ces grandeurs) : ils constitueront des degrés de liberté de ce modèle.**

L'ensemble des équipements et des protocoles spécifiques utilisés sera présenté dans la partie Matériels et Méthodes (cf. partie III).

Une fois ce modèle construit, une étape d'analyse de sensibilité a été effectuée afin d'identifier les paramètres ayant un rôle clé sur les cinétiques de libération. **Les simulations de libération réalisées à l'aide du modèle ont été confrontées à des données de libération expérimentales obtenues *in vivo* lors de la consommation des matrices fromagères de composition et de textures différentes.** Deux molécules d'arôme présentant des propriétés physico-chimiques différentes ont également été sélectionnées, afin de pouvoir discuter de la présence de mécanismes tels que l'adsorption des molécules sur les muqueuses : le propanoate d'éthyle et la 2-nonanone.

L'ensemble de ces résultats sera présenté dans la partie Résultats et Discussion de cette thèse (chapitre 15).

7.5 Résolution numérique des systèmes d'équations

La même méthode de résolution numérique que celle présentée pour de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide a été utilisée ici (cf. section 6.5).

Tableau 7.3 – Liste des paramètres nécessaires au modèle de libération des composés d’arôme lors de la consommation d’un aliment solide

Paramètre	Symbole	Unité	Paramètre lié à...	Compartiment concerné
Volume d’air moyen dans la cavité orale	V_{OAmoy}	cm ³	individu	bouche
Surface d’échange air/phase liquide du bol dans la cavité orale	A_{OAB}	cm ²	individu	bouche
Variation de volume lors de la mastication	ΔV_{OA}	cm ³	individu	bouche
Vitesse d’incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation	Q_{OS}	cm ³ /s	individu	bouche
Durée de la mastication initiale		s	individu	bouche
Fréquence masticatoire	$fr_{mastication}$	nb coups dents/s	individu	bouche
Fréquence respiratoire	F_R	nb cycles/s	individu	bouche/pharynx/nez
Volume courant	V_C	cm ³	individu	bouche/pharynx/nez
Volume d’air dans le pharynx	V_{FA}	cm ³	individu	pharynx
Surface d’échange air/bol dans le pharynx	A_{FAB}	cm ³	individu	pharynx
Volume d’air dans la cavité nasale	V_{NA}	cm ³	individu	nez
Vitesse de dissolution	v	cm/s	produit	bouche
Coefficient de transfert de matière dans la phase liquide du bol dans la cavité orale	k_{OB}	cm/s	produit	bouche
Coefficient de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}		produit	bouche
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans le pharynx	k_{FB}	cm/s	produit	pharynx
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{FAB}		produit	pharynx
Fraction de bol restant en bouche suite à la déglutition	r_{BB}	g/g	individu - produit	bouche
Épaisseur	e	cm	individu - produit	pharynx

Troisième partie

Matériels et Méthodes

Introduction

Dans cette partie, nous présenterons les méthodes expérimentales et les modèles associés permettant de déterminer l'ensemble des grandeurs nécessaires à la réalisation des travaux de modélisation exposés dans la partie précédente.

Tout d'abord, les produits de l'étude seront décrits :

- des solutions de sirop de glucose newtoniens ont été utilisées pour représenter les fluides liquides et semi-liquides,
- des matrices fromagères modèles, induisant des comportements de mastication différents, ont été utilisées pour représenter les produits solides.

Puis, les différentes méthodes de mesure employées seront présentées dans la suite de cette partie. Nous verrons successivement les protocoles pour :

- la caractérisation des produits au cours de la consommation et des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme de l'étude. Dans le cas de l'étude sur les produits solides, deux niveaux de caractérisation ont été effectués :
 - une caractérisation des matrices fromagères consommées par le panel de l'étude ;
 - une caractérisation de bols modèles composés de matrice fromagère et de salive artificielle ;
- l'acquisition des données de libération des composés d'arôme *in vivo* ;
- la caractérisation des individus de l'étude (au repos et/ou au cours de la consommation) ;
- la caractérisation de l'interaction produit-individu au cours de la consommation.

Pour l'étude sur les produits liquides et semi-liquides, l'ensemble des mesures expérimentales ont été effectuées au LGMPA.

Pour l'étude sur les produits solides mastiqués (matrices fromagères du projet SensInMouth), la majeure partie des mesures a été effectuée par les partenaires du projet SensInMouth.

Afin d'aider le lecteur à la compréhension des grandeurs nécessaires à la modélisation, l'ensemble des déterminations expérimentales sera rappelée dans les prochaines sections. Toutefois, seules les mesures effectuées au LGMPA seront détaillées, les autres protocoles expérimentaux seront brièvement décrits et des références bibliographiques seront fournies.

Chapitre 8

Les produits étudiés

8.1 Produits liquides Newtoniens : solutions de sirop de glucose aromatisées

8.1.1 Caractérisation des solutions

Des solutions de sirop de glucose ont été choisies comme fluides tests pour comprendre les phénomènes d'enduction des muqueuses pharyngées. Ces solutions présentent l'avantage :

- d'avoir un comportement newtonien, ce qui signifie que la viscosité des solutions est constante quel que soit le taux de cisaillement appliqué ;
- d'être comestibles.

Sept solutions ont été préparées avec du sirop de glucose (C*Sweet M01623, Cerestar, Europe) et de l'eau minérale (Evian). Les extraits secs des solutions finales varient entre 0 et 70 g/100g. Les solutions ont été nommées en fonction de leur pourcentage de matière sèche approximatif (par exemple, G60 a une matière sèche de 59,92%).

Les viscosités des solutions ont été mesurées avec un rhéomètre Physica MCR301 (Anton Paar) équipé d'une géométrie Couette, en régime permanent et sur une plage de taux de cisaillement variant de 0.1 à 1000 s⁻¹. Durant ces tests, la température de la géométrie de mesure était maintenue à 35°C avec un système Peltier. Les viscosités des solutions mesurées varient entre 0.7 et 405 mPa.s à 35°C.

Les caractéristiques rhéologiques des solutions sont résumées dans le tableau 8.1.

8.1.2 Les composés d'arôme

Deux composés d'arôme présentant des différences en terme de propriétés physico-chimiques ont été choisis pour cette étude : le diacétyl, qui est un composé hydrophile, et l'hexanoate d'éthyle, qui est un composé hydrophobe. Le tableau 8.2 récapitule les propriétés physico-chimiques de ces deux composés d'arôme.

Des solutions mères concentrées contenant ces deux composés d'arôme (Aldrich, France) ont été préalablement préparées dans du propylène glycol (Sigma Aldrich, France). Puis, les solutions de sirop de glucose ont été aromatisées à partir de cette solution mère. Les concentrations finales de diacétyl et d'hexanoate d'éthyle dans les solutions étudiées étaient approximativement :

- 20 mg/L et 88 mg/L, respectivement, pour les expériences *in vivo*,
- 140 mg/L et 8.3 mg/L, respectivement, pour la détermination *in vitro* des coefficients de partage air/produit de chaque composé d'arôme,
- et 1.5 mg/L et 0.85 mg/L, respectivement, pour la détermination *in vitro* des coefficients de transfert de matière de chaque composé d'arôme.

Tableau 8.1 – Paramètres rhéologiques des solutions de sirop de glucose utilisées. Les solutions ont été ordonnées par rapport à leur extrait sec.

	Matière sèche (%)	Viscosité à 35°C (mPa.s)
G_0	0.00	0.7
G_5	4.95	0.8
G_{10}	8.64	1.1
G_{20}	19.46	1.5
G_{40}	44.32	7.6
G_{60}	57.96	25.0
G_{70}	72.86	405.0

Tableau 8.2 – Propriétés physico-chimiques des composés d'arôme utilisés pour l'aromatation des solutions de sirop de glucose

	Diacétyl	Hexanoate d'éthyle
Formule chimique	$C_4H_6O_2$	$C_8H_{16}O_2$
Famille chimique	cétone	ester
rapport masse/charge (m/z)	87	145
N° CAS	431-03-8	123-66-0
Masse molaire (g/mol)	86.1	144.2
LogP (a)	-1.34	2.83
Coefficient de partage air / eau $\times 10^{-3}$ (25°C)	0.54	25.8
Densité	0.985	0.865
Odeur caractéristique	note beurrée	note fruitée

(a) valeur calculée (EPI, 2000, estimation Programs Interface V3,10 : database)

Tableau 8.3 – Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme utilisés pour l'aromatation des quatre matrices fromagères utilisées (issues du projet SensInMouth)

	propanoate d'éthyle	2-nonanone
Formule chimique	$C_5H_{10}O_2$	$C_9H_{18}O$
Famille chimique	ester	cétone
rapport masse/charge (m/z)	103	143
N° CAS	105-37-3	821-55-6
Masse molaire (g/mol)	102.13	142.24
LogP (a)	1.21	2.9
Coefficient de partage air / eau $\times 10^{-3}$ (25°C)	9.13	12.9
Densité (g/cm ³)	0.892	0.816 ± 0.06
Odeur caractéristique	note bleu, roquefort	note fruitée

(a) valeur calculée (EPI, 2000, estimation Programs Interface V3,10 : database)

Ces différentes valeurs de concentration ont été calculées de façon à obtenir des quantités de composés d'arôme libérées satisfaisantes pour chaque type de mesure citée.

8.2 Produits solides : matrices fromagères

En raison de leur manipulation intra-orale, les matrices fromagères modèles que nous avons étudiées vont être progressivement transformées en un bol alimentaire (mélange avec la salive). Nous avons donc caractérisé à la fois les produits solides initiaux et le bol à différents stades de sa formation.

8.2.1 Caractérisation des produits solides

Quatre des six matrices fromagères développées et produites dans le cadre du projet SensInMouth ont été utilisées dans ce travail de thèse. Ces matrices fromagères (FFm, Mm, Fg et MMg) ont été sélectionnées de façon à avoir deux niveaux de fermeté et de matière grasse. Leurs propriétés texturales ont été caractérisées par les partenaires du projet, en déterminant la contrainte et la déformation critique à la rupture, comme décrit dans (Yven et al., 2010b). Ces données sont récapitulées dans le tableau 8.4 et sur la figure 8.1. Nous pouvons observer qu'elles présentent des textures et des compositions différentes :

- la **matrice fromagère MMg** présente une texture molle et collante, de type « crème de fromage fondu », et un fort taux de matière grasse (50 % rapporté à l'extrait sec) ;
- la **matrice fromagère FFm** présente une texture très ferme et gélifiée, du type « pâte pressée », et un faible taux de matière grasse (25 % rapporté à l'extrait sec) ;
- la **matrice fromagère Mm** présente un caractère de type « gel » et un faible taux de matière grasse (25 % rapporté à l'extrait sec) ;
- tandis que la **matrice fromagère Fg** présente un caractère de type « pâteux » et un fort taux de matière grasse (50 % rapporté à l'extrait sec).

Les matrices fromagères grasses présentent une plus faible déformation critique à la rupture que les matrices fromagères maigres. Les matrices fromagères fermes présentent quant à elles une forte contrainte à la rupture.

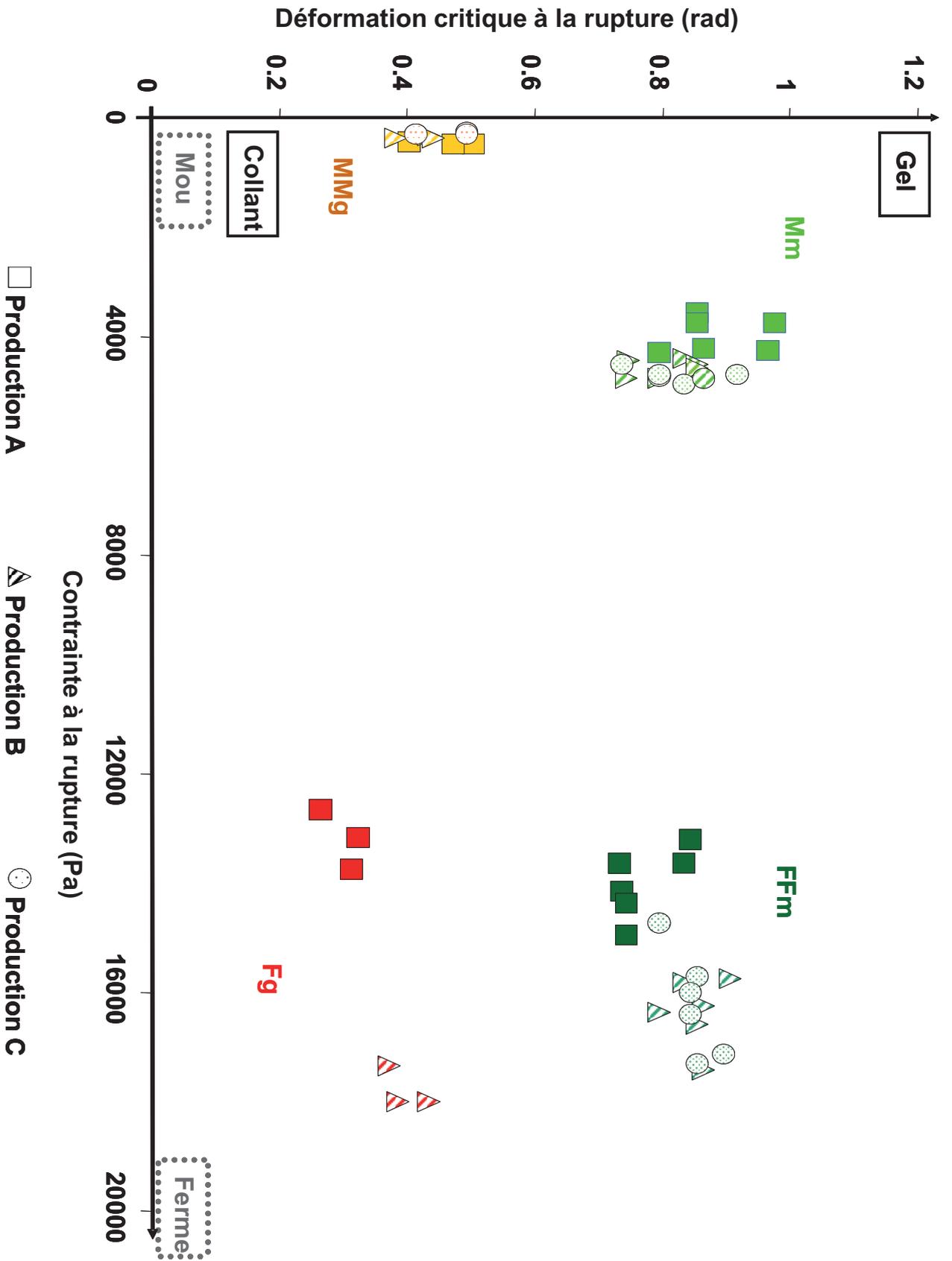
8.2.2 Les composés d'arôme

Deux molécules d'arôme ont été sélectionnées sur la base de leurs propriétés physico-chimiques différentes (en terme de volatilité et d'hydrophobicité) et de leur acceptabilité sensorielle par le panel (nature et intensité aromatiques). Les molécules retenues sont le propanoate d'éthyle et la 2-nonanone. Les valeurs cibles de concentration finale dans le produit pour chacune de ces molécules étaient de 25 mg/L et de 8 mg/L respectivement. Les concentrations réelles en composés d'arôme ont été contrôlées par la méthode Likens Nickerson (extraction avec de l'éthanol pour solvant, puis analyse par chromatographie en phase gazeuse) par les partenaires industriels et par l'équipe FLAVI, CGSA.

L'ensemble des propriétés physico-chimiques de ces deux composés d'arôme sont récapitulées dans le tableau 8.3.

8.2.3 Composition de la salive artificielle

Afin de pouvoir étudier l'évolution des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme au cours de la manipulation intra-orale des matrices fromagères, des bols modèles ont été préparés *in vitro*. Pour cela, différentes quantités de matrice fromagère et de salive ont été mélangées ensemble. Il



N.B. : 3 productions (A, B et C) ont été faites tout au long du projet.

FIGURE 8.1 – Caractérisation texturale des quatre matrices fromagères de l'étude SensInMouth utilisées dans le cadre de cette thèse. Productions A (symboles carrés), B (symboles triangulaires) et C (symboles ronds).

Tableau 8.4 – Récapitulatif des propriétés rhéologiques des matrices fromagères utilisées dans le cas de l'étude sur les produits solides

Code	Description	Matière grasse (en % de matière sèche)	Contrainte à la rupture (Pa)	Déformation critique à la rupture (rad)
FFm	Très ferme, maigre	25	15250 ± 1230	0.836 ± 0.048
Mm	Mou, maigre	25	4345 ± 475	0.814 ± 0.076
Fg	Ferme, gras	50	15560 ± 2310	0.348 ± 0.061
MMg	Très mou, gras	50	363 ± 89	0.448 ± 0.025

n'a pas été possible d'utiliser de la salive réelle pour la formation de ces bols artificiels. En effet, nos conditions expérimentales *in vitro* rendaient la manipulation de salive réelle extrêmement difficile sans en altérer sa composition ou ses propriétés (nécessité d'interrompre les réactions enzymatiques après des moments précis, utilisation de traitements chimiques ou thermiques pour limiter l'évolution microbiologique, etc.).

Sur la base d'une analyse bibliographique (van Ruth et al., 1996; Odake et al., 1998; van Ruth et al., 2001; Friel et Taylor, 2001; Genovese et al., 2009), trois ingrédients ont été inclus dans notre salive artificielle : de l'eau, de la mucine (pour son effet sur la viscosité de la salive et son interaction possible avec les composés d'arôme) et du sel (pour son effet sur l'état conformationnel de la mucine). Par souci de simplicité, seul du NaCl a été utilisé. Toutefois, la concentration de ce sel a été ajustée afin d'avoir une conductivité globale de la salive artificielle similaire à celle de la salive réelle.

Les proportions suivantes ont été utilisées : 0.185 g de NaCl (GRP Rectapur, VWR International), 0.216 g de mucine (mucine de type II extraite d'estomac de porc, Sigma-Aldrich) et 99.599 g d'eau milli Q.

La salive a ensuite été agitée pendant 30 minutes, afin de permettre la dissolution complète de la mucine. Le pH a ensuite été ajusté à 7.0 avec de la soude (NaOH 35% , VWR Prolabo).

Lors des mesures de conductimétrie, une salive artificielle dépourvue de NaCl (eau + mucine selon les proportions décrites ci-dessus) a été utilisée pour des raisons de problèmes expérimentaux en présence du NaCl.

8.2.4 Protocole de formation des bols modèles

Les quatre matrices fromagères précédemment décrites, et la salive artificielle ont été utilisées pour fabriquer des bols modèles. L'évolution des paramètres physico-chimiques des bols à différents stades de la consommation (coefficient de partage air/bol et coefficient de transfert de matière au sein du bol) a été étudiée en changeant le ratio « salive : matrice fromagère ». Cinq rapports ont été choisis afin de couvrir la gamme des dilutions se produisant lorsque l'aliment est consommé :

- 100 % de matrice fromagère ;
- 90 % de matrice fromagère + 10 % de salive artificielle (dilution proche de celle ayant lieu en bouche) ;
- 50 % de matrice fromagère + 50 % de salive artificielle (dilution intermédiaire, proche de la composition de bols composés de matrices fromagères trouvée par Drago et al. (2011)) ;
- 10 % de matrice fromagère + 90 % de salive artificielle (dilution proche de celle ayant lieu dans le pharynx) ;
- 100 % de salive artificielle.

Pour chaque ratio étudié, 70 g de bols ont été préparés. La quantité de matrice fromagère requise a été déterminée à chaque fois, en découpant avec un emporte pièce cylindrique (diamètre 24 mm) des petits morceaux dont le poids était ajusté à 6 g chacun. Les morceaux de matrice fromagère ont

ensuite été placés dans un récipient pendant 30 minutes pour assurer l'équilibre thermique avec la température ambiante. Puis, selon le ratio « salive : matrice fromagère » ciblé, la quantité nécessaire de salive a été ajoutée.

Afin de simuler la mastication, les morceaux de matrice fromagère ont été écrasés dans la salive avec un pilon à dents pendant une période déterminée sur la base de deux études (Tarrega et al., 2008; de Loubens et al., 2011). Tarrega et al. (2008) ont montré que les matrices fromagères à pâte dure et à faible teneur en matière grasse nécessitent un temps de mastication plus long que des matrices fromagères molles et riches en matière grasse. Dans le cas de notre étude, nous avons choisi deux temps spécifiques, en fonction de la teneur en matière grasse de la matrice fromagère, et sur la base des données de consommation réelle issues d'une étude de de Loubens et al. (2011) et de données internes au projet SensInMouth :

- 30 secondes par morceau de matrice fromagère maigre,
- 15 secondes par morceau de matrice fromagère grasse.

Chapitre 9

Détermination des caractéristiques physico-chimiques des produits et des composés d'arôme au cours de la consommation (mesures *in vitro*)

9.1 Détermination de la densité des produits solides

La détermination des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme nécessite de pouvoir convertir les poids des matrices fromagères (ou des bols modèles) introduits dans les flacons de mesures en volumes équivalents. Par conséquent, la densité de chaque matrice fromagère a été mesurée. Cette mesure a été effectuée à 4°C, afin de pouvoir manipuler aisément ces produits.

Une quantité connue de chaque matrice fromagère a été plongée dans un bécher d'eau de volume connu. Les volumes initial V_i (sans la matrice fromagère) et final V_f (suite à l'immersion de la matrice fromagère) du bécher ont été relevés. La densité est obtenue par la relation suivante :

$$\text{densité} = \frac{\text{masse}_{\text{fromage}}}{V_f - V_i} \quad (9.1)$$

avec la masse en kg et le volume d'eau déplacé ($V_f - V_i$) en L.

Le tableau 9.1 résume les densités trouvées pour chaque matrice fromagère. L'ensemble des matrices fromagères présente des densités très proches de 1.

Tableau 9.1 – Densité des matrices fromagères FFm, Mm, Fg et MMg à 4°C

matrices fromagères de l'étude SensInMouth	densité
FFm	1.13
Mm	1.04
Fg	1.16
MMg	1.04

9.2 Détermination du coefficient de partage air/produit des composés d'arôme

Parmi les méthodes statiques référencées pour la détermination du coefficient de partage entre deux phases des composés d'arôme, celle qui semble la plus fiable et la plus simple à mettre en œuvre selon Athes et al. (2004) est la **méthode de variation du rapport des volumes de phases (Phase Ratio Variation, PRV) de Ettre et al. (1993), optimisée par Atlan et al. (2006)**. Elle a donc été employée dans ce travail, afin de déterminer le coefficient de partage des composés d'arôme étudiés, entre l'air et le produit, ce dernier pouvant être une solution de sirop de glucose, une matrice fromagère, de la salive artificielle ou encore un bol modèle).

9.2.1 Mise en oeuvre expérimentale

Une quantité connue de solution (50 mg, 200 mg, 500 mg et 2000 mg) est placée dans des vials (22.4 cm³, Chromacol, France) et incubée à 35°C pendant 5h pour l'étude des solutions de sirop de glucose (respectivement 2h30 pour l'étude sur les produits solides) sur un portoir thermostaté (CombiPal, CTC Analytics, Suisse) afin que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Ces temps nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique ont été mesurés au cours d'études préliminaires. L'espace de tête contenu au-dessus de l'échantillon est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une seringue « gaz » de 2.5 mL (Hamilton, Suisse) qui prélève puis injecte dans la colonne de chromatographie un volume défini de l'espace de tête en équilibre avec le produit (2 cm³ dans notre cas). Afin d'éviter la condensation sur le corps de la seringue, celle-ci est maintenue à 37°C.

Le chromatographe en phase gazeuse est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (CPG – FID, HP 6890, Allemagne). Les conditions opératoires sont les suivantes :

- colonne chromatographique semi-capillaire en polyéthylène glycol HP-INNOWax (longueur 30 m, diamètre interne 0.53 mm et épaisseur du film 1 mm) (BP 20, Interchim, France),
- débit d'hélium (gaz vecteur) de 8.4 mL/min,
- débit d'azote de 20 mL/min,
- débit d'air de 450 mL/min,
- débit d'hélium pour le nettoyage de la seringue de 33 mL/min,
- température de l'injecteur et du détecteur (GC-FID HP6890, Germany) : 250°C,
- programme de température de la colonne : température initiale du four à 40°C, 5°C/min jusqu'à 60°C puis 10°C/min jusqu'à 120°C, puis 2min à 120°C.

Les temps de rétention théoriques des 4 composés aromatiques étudiés avec cette programmation de four sont :

Pics	Temps (min)
propanoate d'éthyle	3.2
diacétyl	3.4-3.5
hexanoate d'éthyle	7.5
2-nonanone	9.8

La durée totale de l'analyse est de 12 min. Les chromatogrammes sont traités à l'aide du logiciel HP GC ChemStation (HP, Allemagne). Puis la surface de chaque pic identifié est mesurée en utilisant le logiciel Hewlett-Packard intégration Chemstation. Les valeurs des coefficients de partage air/matrice sont déterminées par une régression non-linéaire, suivant la méthode décrite par Atlan et al. (2006) (cf. figure 9.1). Un minimum de trois répétitions a été effectué pour chaque solution testée.

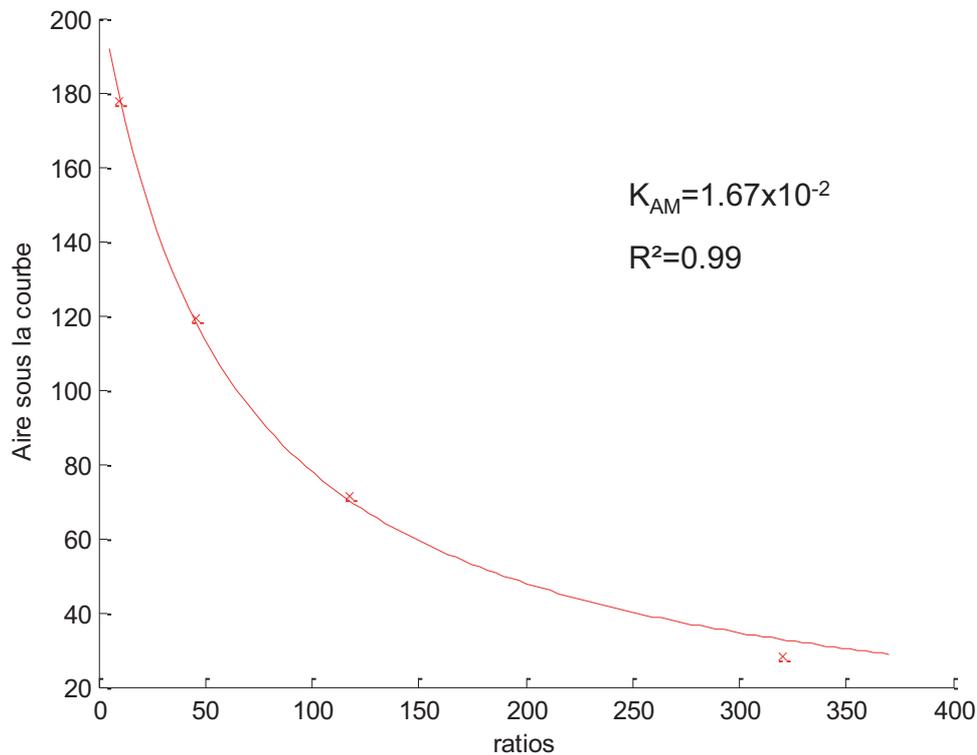


FIGURE 9.1 – Exemple de régression non linéaire sous MatLab[®] pour la détermination du coefficient de partage air/produit du propanoate d'éthyle (croix : points expérimentaux, ligne : régression). Cas d'un bol composé de 90% de salive et de 10% de matrice fromagère Mm mis à l'équilibre à 35 °C.

9.3 Détermination du coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dans le produit

Le coefficient de transfert de matière des composés d'arôme a été mesuré au sein de différents produits : solutions de sirop de glucose, matrices fromagères, salive artificielle ou encore bols modèles.

9.3.1 Mise en oeuvre expérimentale

La figure 9.2 représente le système expérimental mis en œuvre pour permettre le suivi en temps réel par PTR-MS des cinétiques de libération *in vitro* des composés d'arôme à partir de la matrice étudiée (liquide ou solide).

Un filtre à charbon actif (Supelco, USA) est placé à l'entrée du dispositif expérimental afin de s'assurer qu'aucune impureté ne pénètre dans le système. L'air ambiant est aspiré en continu. Deux circuits sont montés en parallèle (tuyaux en Téflon, Interchim, France) :

- le premier sert à réaliser une mesure de référence (signal correspondant au «bruit de fond»);
- le second circuit permet le passage de l'air dans un flacon Schott contenant l'échantillon à analyser. Le flacon est équipé d'un bouchon muni de deux vannes d'arrêt (Interchim SCAT ou Interchim Omnifit, Angleterre). Un débit de balayage fixe est appliqué et permet de prélever la phase gazeuse au dessus du produit. Un débitmètre massique (Brooks Instrument série 5860S) permet de connaître la valeur de ce débit en temps réel.

Le passage de l'air dans l'un ou l'autre des circuits est commandé par des électrovannes automatiques. L'ensemble du système est placé dans une étuve (Memmert ICP 500) régulant la température des essais à 35°C.

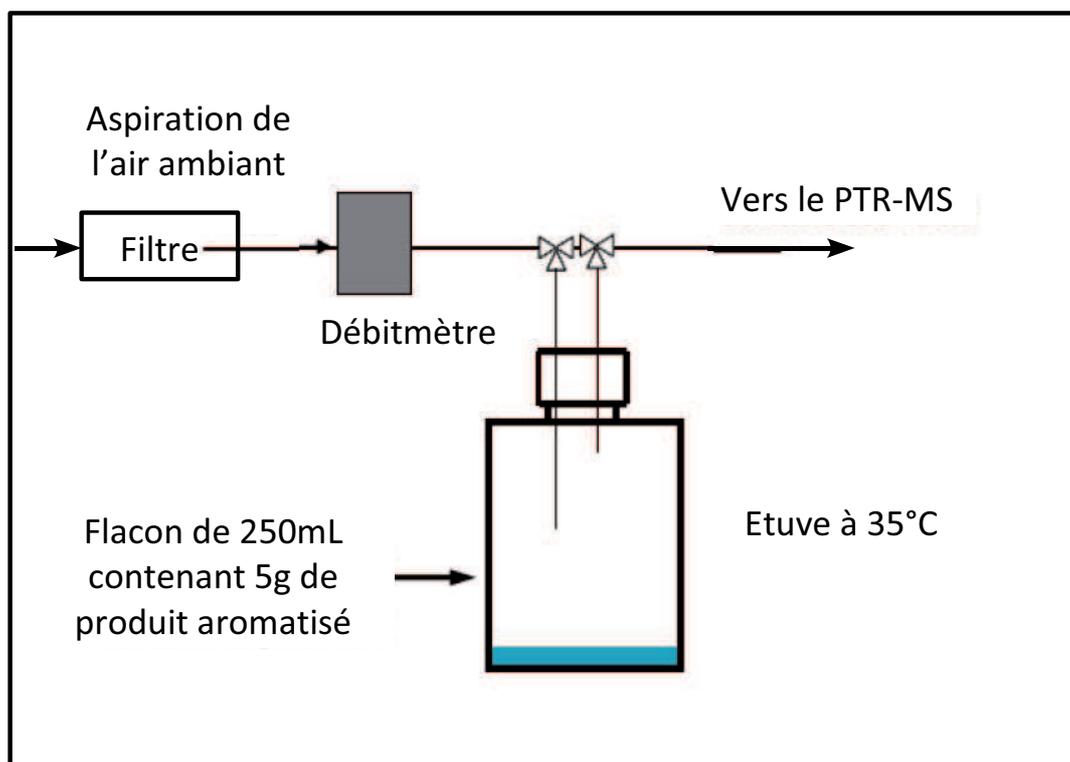


FIGURE 9.2 – Système expérimental mis en œuvre permettant le suivi en temps réel par PTR-MS des cinétiques de libération *in vitro* des composés d'arôme à partir d'une matrice alimentaire

9.3.2 Description de la méthode utilisée

La méthode utilisée pour déterminer les coefficients de transfert de matière des composés d'arôme au sein du produit étudié est basée sur deux études utilisant des méthodes de dilution de l'espace de tête :

- l'étude « Static Equilibrium and Headspace Dilution Analysis » de Marin et al. (1999) ;
- et l'étude de Lauverjat et al. (2009) décrivant la méthode « Volatile Air Stripping Kinetic » dite VASK.

5 g de produit sont introduits dans un flacon Schott de 134.8 cm³. L'échantillon est ensuite laissé à 35°C afin qu'il atteigne l'équilibre thermodynamique (un minimum de 12h pour les solutions de sirop de glucose, et 2h30 pour les produits solides -matrices fromagères et bols modèles-). L'espace de tête de l'échantillon est ensuite prélevé et dilué par un flux d'air (débit de 80 mL/min, Brooks Digital Mass Flow Meter, Brooks Instrument 5860s).

La durée de l'expérience devait être suffisamment longue (au moins 4 fois plus longue) comparée au temps caractéristique de la dilution de l'espace de tête de l'échantillon. En effet, si la durée de

l'expérience est inférieure à ce temps caractéristique, l'évolution de la concentration en composés d'arôme dans l'espace de tête est principalement gouvernée par le phénomène de dilution de l'espace de tête et non par les phénomènes de transfert du produit vers l'air que nous souhaitons étudier. Ce temps caractéristique est donné par le ratio $\frac{V}{Q}$ (avec V le volume du flacon et Q le débit de prélèvement).

L'évolution de la concentration en composés d'arôme de l'espace de tête est mesurée par réaction de transfert de proton, PTR-MS (25 minutes pour les solutions de sirop de glucose, et 40 minutes pour les matrices fromagères et les bols modèles). Trois répétitions par échantillon ont été réalisées.

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites au 10.1.1 pour la détermination de la libération de composés d'arôme durant les expérimentations *in vivo* :

- dans le cas de l'étude sur les produits liquides et semi-liquides, les ions m/z 87 pour le diacétyl et m/z 145 pour l'hexanoate d'éthyle ont été étudiés ;
- dans le cas de l'étude sur les produits solides les ions m/z 103 pour le propanoate d'éthyle et m/z 143 pour la 2-nonanone ont été étudiés.

Enfin, les ions m/z 21 (ion H_3O^+) et m/z 37 (clusters d'eau $H_2O - H_3O^+$) ont été enregistrés avec un temps de balayage de 100ms afin de vérifier les performances de l'appareil. L'intensité de l'ion m/z 21 était de $(1.34 \pm 0.51) \times 10^4$ cps (counts per second) pour les expériences *in vitro* des produits liquides (respectivement $(3.81 \pm 0.71) \times 10^4$ cps pour l'étude sur les produits solides).

Dans les deux types d'expériences, le ratio des intensités m/z 21 (resp. 37) était inférieur à 5 % (resp. 6 %). Ces différences sont suffisamment faibles pour s'assurer de la performance de l'appareil (recommandations du constructeur).

Le tableau 9.2 récapitule l'ensemble des conditions expérimentales pour les mesures de libération *in vitro* par PTR-MS pour les deux types d'études (produits liquides et produits solides).

Tableau 9.2 – Comparaison des conditions expérimentales pour les mesures de libération *in vitro* par PTR-MS pour l'étude sur les produits liquides et pour l'étude sur les produits solides

	Etude sur les produits liquides	Etude sur les produits solides
Temps de mise à l'équilibre	12h	2h30
Durée de l'expérience	20 minutes	40 minutes
Intensité de l'ion m/z 21	$(1.34 \pm 0.51) \times 10^4$ cps	$(3.81 \pm 0.71) \times 10^4$ cps

Selon les résultats des travaux de Sinha et al. (2009), l'intensité du signal brut a été normalisée lors du traitement des données pour l'étude sur les produits solides en utilisant la formule suivante :

$$I_{norm} = \frac{I_{brut} \times 10^6 \times 2 \times T_{drift}}{(I_{21} + I_{37}) \times P_{drift} \times 298.15} \quad (9.2)$$

avec T_{drift} in °C, P_{drift} in Pa.

La détermination du coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dans les produits étudiés a ensuite été réalisée en ajustant un modèle mécanistique aux données expérimentales mesurées par PTR-MS. Les mécanismes de transfert de matière considérés pour le modèle sont représentés sur la figure 9.3.

À $t = 0s$, l'espace de tête de l'échantillon, de volume V_A (m^3), est dilué par un flux d'air Q (m^3/s). Des bilans de matière dans l'air et dans la matrice conduisent aux deux équations suivantes :

$$V_M \times \frac{dC_M(t)}{dt} = -A \times k_M \times (C_M(t) - \frac{C_A(t)}{K_{AM}}) \quad (9.3)$$

$$V_A \times \frac{dC_A(t)}{dt} = A \times k_M \times (C_M(t) - \frac{C_A(t)}{K_{AM}}) - C_A(t) \times Q \quad (9.4)$$

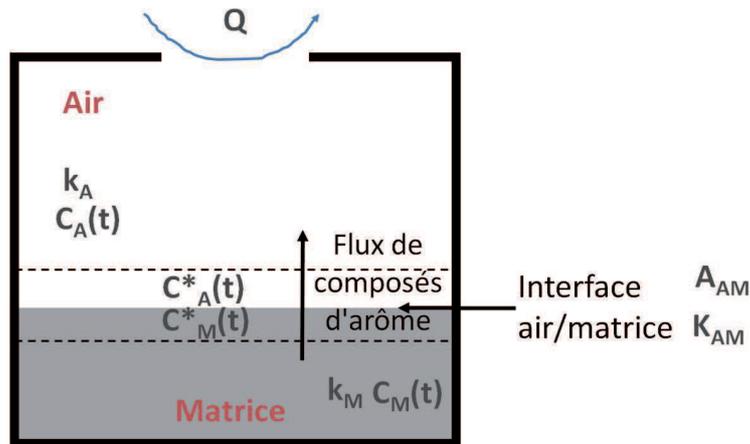


FIGURE 9.3 – Représentation schématique des mécanismes de transfert considérés pour la détermination du coefficient de transfert de matière des composés d'arôme au sein d'une matrice

avec

k_M le coefficient de transfert de matière du composé d'arôme dans la matrice (m/s),

A la surface de contact entre la matrice et l'air (m^2),

V_A et V_M les volumes d'air et de matrice respectivement (m^3),

C_A et C_M les concentrations en composés d'arôme dans l'air et la matrice respectivement ($kg \cdot m^{-3}$);

et K_{AM} le coefficient de partage du composé d'arôme entre l'air et la matrice ($K_{AM} = \frac{C_A^{eq}}{C_M^{eq}}$ avec, $C_A^{eq} = C_A^0$ dans les conditions expérimentales).

Les conditions initiales sont :

$$C_A(t = 0) = C_A^0 \quad (9.5)$$

$$C_M(t = 0) = \frac{C_A^0}{K_{AM}} \quad (9.6)$$

Connaissant le coefficient de partage air/matrice K_{AM} (cf. section 9.2), et étant donné que le système d'équation détaillé ci-dessus est linéaire par rapport à la concentration, le coefficient de transfert k_M dans la matrice peut être déterminé en ajustant le modèle décrit précédemment sur les données expérimentales sans étalonnage de l'appareil, comme cela est présenté dans la figure 9.4.

Cette méthode de détermination présente une limite lorsque le composé d'arôme est très volatil et que le coefficient de transfert de matière est très faible. Le signal peut alors se trouver du même ordre de grandeur que le bruit de fond de l'appareil.

9.4 Détermination de la vitesse de dissolution du produit dans la salive artificielle (cas des produits solides)

Des mesures de conductimétrie ont été effectuées afin d'estimer une vitesse de dissolution des matrices fromagères dans de la salive artificielle. Le principe de cette méthode est de suivre la libération du sel, grâce à l'enregistrement de l'évolution de la conductivité, dans la salive artificielle à $35^\circ C$, sur plusieurs minutes.

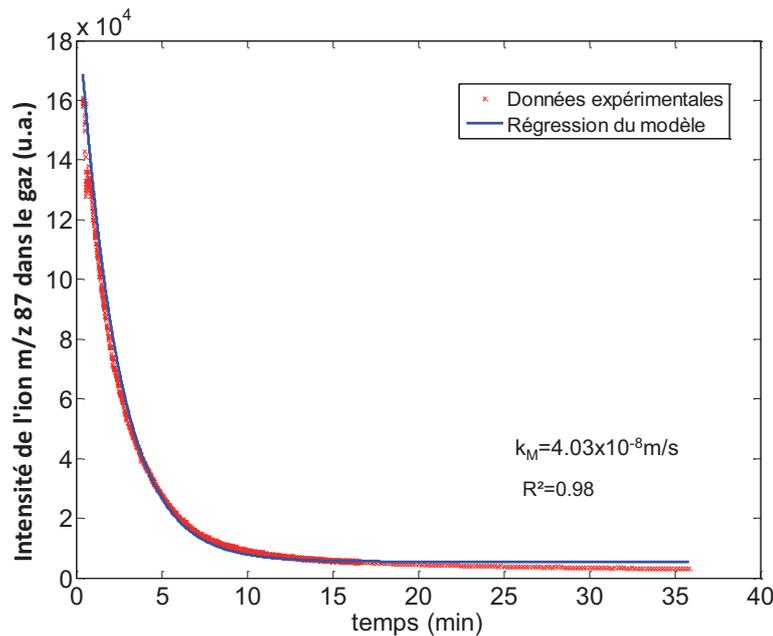


FIGURE 9.4 – Exemple de régression non linéaire sous MatLab[®] pour la détermination du coefficient de transfert de matière du diacétyle k_M dans la solution G_{70} . Points (en rouge) : données expérimentales obtenues dans les conditions opératoires précisées au paragraphe 10.1.1. Trait continu (en bleu) : régression du modèle.

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 9.5. Un cylindre de matrice fromagère d'environ 6 g, découpé avec un emporte pièce de 24 mm de diamètre, est déposé dans un cristallisateur contenant 400 mL de salive artificielle sans sel, agitée à l'aide d'un barreau aimanté (cf. paragraphe 8.2.3 pour la composition).

Le suivi de la libération du sel est effectué sur 2 minutes à l'aide d'un conductimètre (HEITOLAB MPC 350) et d'une sonde de mesure (DCP 4).

La méthode de calcul utilisée pour la détermination de la vitesse de dissolution du produit dans la salive nécessite de connaître la valeur en sel initiale dans le produit. Pour cela, les produits sont déstructurés et laissés dans la salive artificielle un long moment après la période de mesure de 2 minutes. Puis la valeur de conductimétrie à l'équilibre est relevée, et convertie en concentration (g/L d'équivalent NaCl) grâce à la droite d'étalonnage effectuée avec l'appareil de mesure.

La vitesse de dissolution du produit est déterminée par régression non linéaire sous MatLab[®]. Les hypothèses utilisées pour la régression sont les suivantes :

- sur des temps courts, on considère que la concentration en sel au coeur de la matrice C_M est constante, soit :

$$\frac{dC_M}{dt} = 0 \quad (9.7)$$

- la variation de volume de salive artificielle V_S au cours du temps est due à l'apport de produit dissout, et à la perte éventuelle d'eau par évaporation Q_{evap} :

$$\frac{dV_S(t)}{dt} = v \times A - Q_{evap} \quad (9.8)$$

Avec v la vitesse de dissolution de la matrice, et A la surface d'échange entre le produit et la salive artificielle. Cette surface d'échange est la somme de la surface d'un cylindre, et de la surface d'un disque (surface au de contact de l'eau), soit :

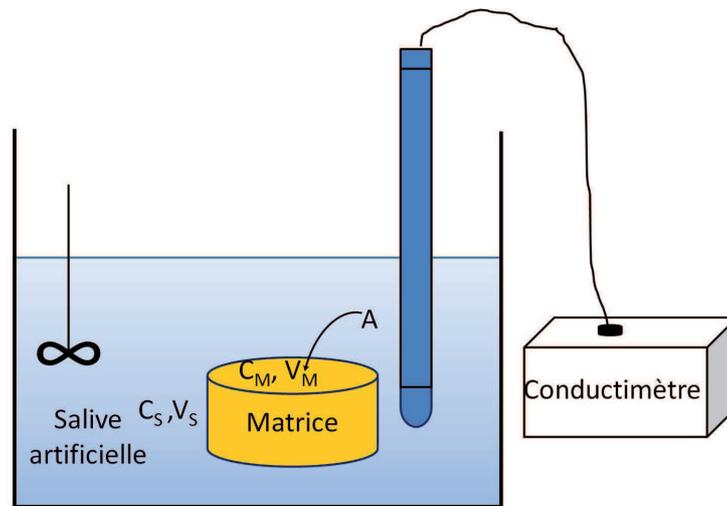


FIGURE 9.5 – Schéma de l'installation expérimentale pour les mesures de conductimétrie

$$S_{tot} = S_{cylindre} + S_{disque} = \pi \times D \times H + \pi \times r^2 \quad (9.9)$$

avec D le diamètre du cylindre, H sa hauteur, et r le rayon du disque.

– enfin, l'évolution de la concentration en sel dans la salive artificielle est donnée par le bilan de matière suivant :

$$\frac{dC_S(t)}{dt} = \frac{v \times A \times (C_M - C_S(t)) + Q_{evap} \times C_S(t)}{V_S} \quad (9.10)$$

avec C_S la concentration en sel dans la salive artificielle.

Un exemple de régression s'ajustant aux données expérimentales est illustré sur la figure 9.6.

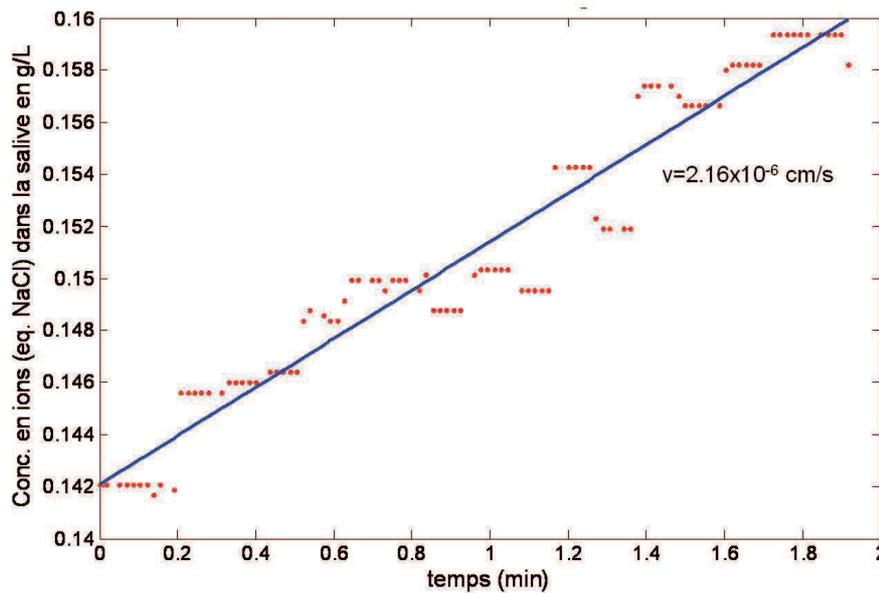


FIGURE 9.6 – Exemple de détermination de la vitesse de dissolution de la matrice fromagère FFM dans de la salive artificielle par régression non linéaire sous MatLab®

Chapitre 10

Acquisition des données de libération *in vivo*

10.1 Mesure par spectrométrie de masse (par réaction de transfert de proton, PTR-MS) de la libération des composés d'arôme *in vivo* (produits liquides et semi-liquides)

10.1.1 Conditions opératoires générales

Dans le cas de l'étude sur les produits liquides et semi-liquides, les dynamiques de libération *in vivo* des composés d'arôme durant les expérimentations ont été mesurées en ligne par un spectromètre de masse par réaction de transfert de proton (High sensitivity PTR-MS, Ionicon, Innsbruck, Austria).

L'air de la cavité nasale du sujet était prélevé à un débit de 35 cm³/min *via* un tube PEEK (1/16") maintenu à 60°C afin d'éviter les problèmes de condensation. Le dispositif de prélèvement utilisé était composé de deux tuyaux en inox à positionner dans chacune des narines, permettant un prélèvement en continu de l'air expiré. Pour des questions d'hygiène, des embouts en Téflon à usage unique viennent s'adapter sur les tubes en inox et sont changés après le passage de chaque individu. L'inox et le Téflon ont été choisis pour fabriquer cet embout nasal car ils sont inertes vis-à-vis des composés d'arôme. En outre, ce dispositif, peu invasif, ne perturbe pas la respiration des sujets et laisse une certaine liberté de mouvement à ces derniers.

Le signal fourni par l'appareil dépend des conditions d'utilisation (pression et tension de la chambre d'ionisation), ainsi que des conditions environnementales (humidité, niveau de CO₂). Ainsi, les conditions d'utilisation de l'appareil ont été gardées constantes durant les différents essais afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, à savoir :

- température de la chambre de réaction : 60°C ;
- pression de la chambre de réaction : 200 Pa ;
- voltage de tension de la chambre de réaction 600 V ;
- mesures en mode Multiple Ion Detection (MID) permettant le suivi de plusieurs molécules simultanément, avec un temps de balayage de 50 ms sur chaque ion suivi.

Les ions associés aux molécules étudiées ont été identifiés par la réalisation d'un spectre d'analyse et sont les suivants : m/z 87 pour le diacétyle, m/z 145 pour l'hexanoate d'éthyle, et m/z 59 pour l'acétone suivi en tant que marqueur de la respiration, comme cela a déjà été fait dans des études précédentes (Normand et al., 2004; Trelea et al., 2008).

Enfin, les ions m/z 21 (ion H₃O⁺) et m/z 37 (clusters d'eau H₂O – H₃O⁺) ont été enregistrés avec un temps de balayage de 100ms afin de vérifier les performances de l'appareil (nécessité d'avoir une quantité d'ions H₃O⁺ constante au cours des mesures). L'intensité de l'ion m/z 21 était de

$(9.46 \pm 0.03) \times 10^3$ cps et le ratio des intensités m/z 21 (resp. 37) était inférieur à 6 %. Ces différences sont suffisamment faibles pour s'assurer de la performance de l'appareil (recommandations du constructeur).

Dans cette étude, l'intensité du signal de l'appareil, proportionnelle à la concentration dans la cavité nasale, a été mesurée en unités arbitraires.

10.1.2 Temps de réponse du dispositif {ligne de transfert + PTR-MS}

Le temps de réponse de l'ensemble {ligne de transfert + PTR-MS} a été mesuré afin de vérifier que celui-ci était suffisamment faible par rapport à la période du cycle respiratoire d'un individu ($\sim 4-5$ s au cours de la consommation) (Palmer et Hiimae, 2003). En effet, si le volume du système {ligne de transfert + PTR-MS} est trop important et le débit de prélèvement trop faible, le gaz prélevé peut stagner dans le système et engendrer une filtration du signal.

Pour mesurer le temps de réponse de l'appareil, de l'eau aromatisée avec du diacétyl et de l'hexanoate d'éthyle a été préparée (voir section 8.1 pour la préparation de la solution). Le PTR-MS a ensuite été connecté durant quelques secondes à un flacon contenant cette solution, puis débranché et placé à l'air libre afin de réaliser un créneau de concentration. La figure 10.1 montre l'évolution du signal pour les ions correspondants à ces deux molécules au cours du temps. Avant la déconnexion, le signal est constant. Après la déconnexion, le signal chute. Le temps de réponse du système a été évalué en traçant la pente à l'origine après la déconnexion et est inférieur à 0.5 s, ce qui est bien inférieur à la période d'un cycle respiratoire moyen et ne devrait donc pas perturber les manipulations expérimentales.

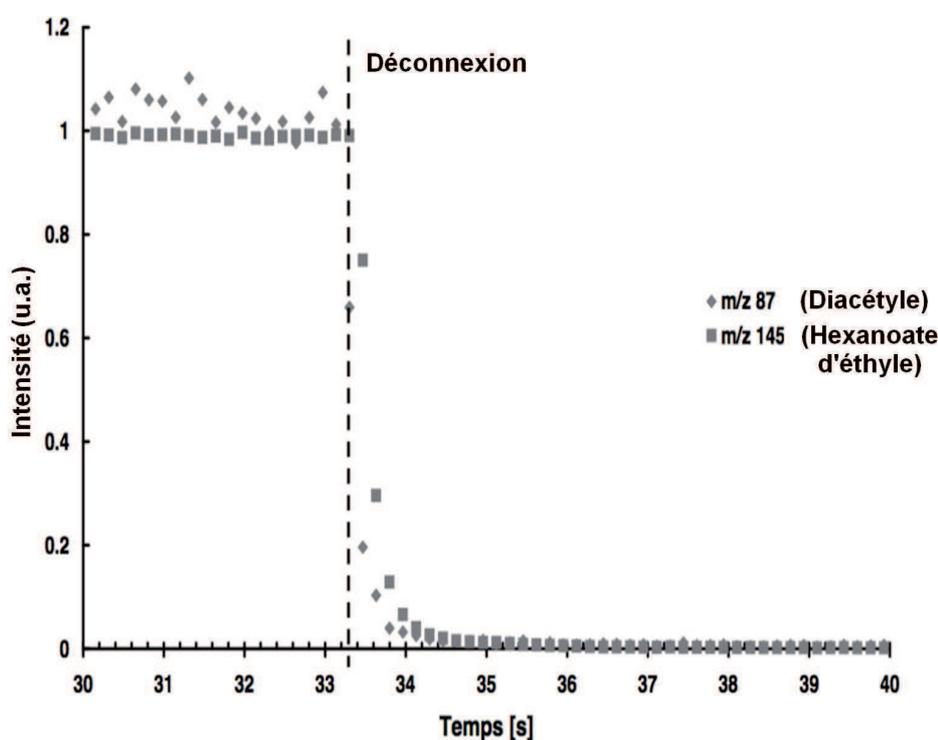


FIGURE 10.1 – Réponse du PTR-MS à un créneau de concentration pour évaluer le temps de réponse du système {PTR-MS et ligne de transfert}. Eau aromatisée avec du diacétyl et de l'hexanoate d'éthyle. Mesure effectuée dans les conditions opératoires précisées au paragraphe 10.1.1.

10.1.3 Linéarité de réponse du dispositif {ligne de transfert + PTR-MS}

La linéarité de réponse du dispositif {ligne de transfert + PTR-MS} a été vérifiée en mesurant les intensités obtenues lors du dosage de l'espace de tête au dessus de solutions de différentes concentrations. Pour cela, des solutions aromatisées avec du diacétyl et de l'hexanoate d'éthyle ont été préparées. La solution G_0 a servi de solution mère (cf. paragraphe 8.1 pour le détail de l'aromatisation), puis des solutions diluées deux fois et quatre fois ont été préparées. 5 g de chaque solution ont été placés dans un flacon Schott et portés à l'équilibre pendant au moins 12h. L'espace de tête du flacon a ensuite été balayé par un flux d'air et analysé par le PTR-MS dans les mêmes conditions opératoires que décrites au paragraphe 10.1.1. La valeur du signal obtenu en début de cinétique a été relevée. Trois répétitions pour chaque solution ont été effectuées.

Les résultats nous permettent de conclure que le signal mesuré évolue bien linéairement en fonction de la concentration dans la solution (régressions avec $R^2 > 0.97$ dans la gamme des concentrations étudiées).

10.1.4 Protocole de mesure de la libération des composés d'arôme *in vivo*

Quatre solutions présentant la plus large gamme de viscosité (G_0 , G_{40} , G_{60} and G_{70}) ont été étudiées *in vivo*. Pour cela, 10mL de chaque solution ont été mis 2h à 35°C afin d'atteindre l'équilibre thermique. Ce volume de solution a été choisi car il correspond à un volume de consommation réaliste par rapport à une gorgée.

Les individus recrutés pour cette étude avaient pour consigne de déglutir leur salive, puis d'introduire l'échantillon dans leur bouche, de se connecter au PTR-MS (soit 1 à 2 secondes) et d'avaler le produit. Les sujets devaient ensuite continuer de respirer tranquillement par le nez (avec leur bouche fermée) pendant approximativement une minute, temps au cours duquel l'air de la cavité nasale du sujet était prélevé et analysé par le PTR-MS. Chaque expérience a été répétée 3 fois.

Un protocole supplémentaire a été mis en oeuvre sur la solution G_0 : tout en étant connecté au PTR-MS, les sujets devaient aspirer, à l'aide d'une paille, de l'air aromatisé (espace de tête d'un flacon contenant de la solution G_0), puis déglutir et continuer de respirer normalement par le nez durant approximativement 1 minute. L'objectif de cette expérience était de voir quelle cinétique de libération des composés d'arôme était observée en l'absence de produit alimentaire en bouche, et plus particulièrement de voir si les molécules s'adsorbaient sur les muqueuses. Une expérience similaire a été effectuée avec de l'eau aromatisée contenant les composés d'arôme de l'étude des produits solides (5 mg/L de propanoate d'éthyle et 5 mg/L de 2-nonanone).

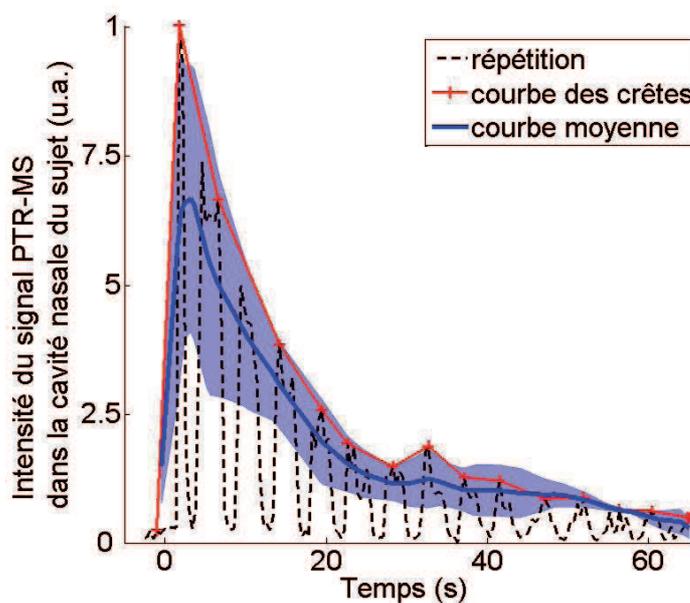


FIGURE 10.2 – Exemple de traitement des cinétiques de libération *in vivo* des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit liquide ou semi-liquide (acquisition des données par PTR-MS) : signal brut (- -), courbe des crêtes reliant les maxima (trait fin), courbe moyenne des trois répétitions (trait épais) et courbes enveloppes (grisé) représentant l'écart type sur les trois répétitions. Le temps zéro correspond à l'instant de la déglutition.

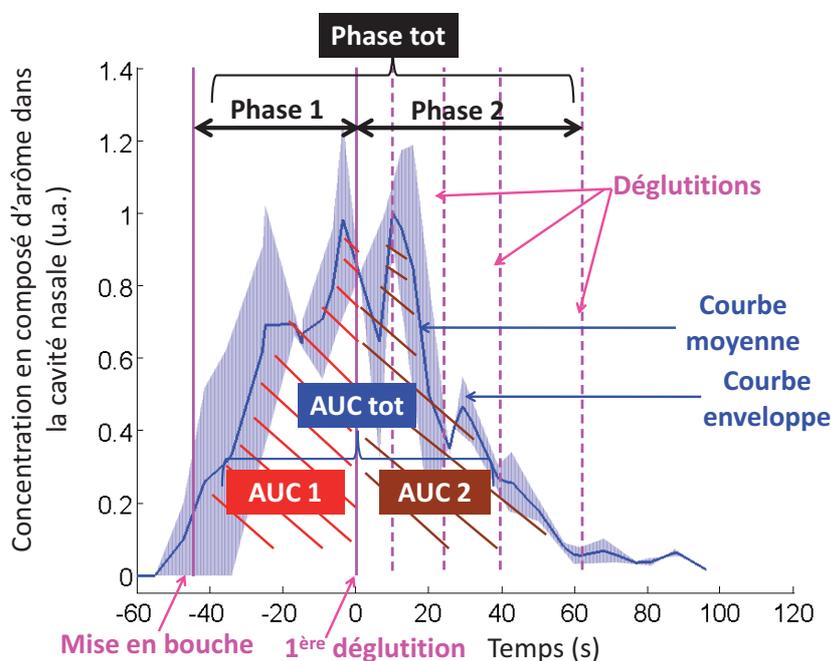


FIGURE 10.3 – Exemple de traitement des cinétiques de libération *in vivo* des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit solide (acquisition des données par APCI-MS) : courbe moyenne des trois répétitions (trait épais) et courbes enveloppes représentant l'écart type sur les trois répétitions (partie grisée), instants caractéristiques de la consommation (traits verticaux) : mise en bouche du produit et déglutitions successives.

10.2 Mesure par spectrométrie de masse (par ionisation chimique à pression atmosphérique, APCI-MS) de la libération des composés d'arôme *in vivo* (produits solides) faite par l'équipe FLAVI, CSGA

Au cours des mesures de la libération des composés d'arôme *in vivo* effectuées sur le panel de l'étude SensInMouth, des morceaux de matrices fromagères cubiques de 6 g ont été préparés (± 0.2 g) (dimension des morceaux : 2.25x2.25 cm et ajustement de la hauteur à ≈ 1.1 cm). Les matrices fromagères ont ensuite été consommées en protocole libre, dans un ordre aléatoire. Trois répétitions pour chaque matrice fromagère ont été effectuées. Le suivi de la libération des composés d'arôme dans la cavité nasale des individus a été suivi par APCI-MS, comme précisé dans l'étude de Gierczynski et al. (2007).

10.3 Traitement des données de libération des composés d'arôme *in vivo*

Les mesures de libération des composés d'arôme *in vivo* effectuées par PTR-MS ou par APCI-MS nous permettent d'obtenir, pour chaque répétition, une courbe de libération donnant l'intensité du signal mesuré par le système {ligne de transfert + appareil} en fonction du temps et en unité arbitraire (u.a.).

En raison de la variabilité intra-individuelle observée sur les trois répétitions effectuées, nous avons décidé de développer un traitement de données original, comme présenté sur la figure 10.2 pour des cinétiques de libération *in vivo* lors de la consommation de solutions de sirop de glucose. Comme nous pouvons l'observer, chaque cinétique présente un motif cyclique dû à la respiration (courbe « répétition » sur la figure 10.2). Une courbe reliant les maxima de chaque cycle a été construite et appelée « courbe des crêtes ». Pour chaque sujet et chaque produit, une courbe moyenne et une courbe enveloppe ont été construites sur la base des 3 répétitions :

- la courbe moyenne est une moyenne des 3 courbes des crêtes,
- tandis que la courbe enveloppe représente l'écart-type des trois répétitions.

Afin d'effectuer ce traitement, les courbes ont été recalées sur le temps zéro, défini comme l'instant de déglutition.

Ce type de représentation des données de libération *in vivo* permet d'obtenir une bonne illustration du profil de libération de chaque individu, tout en prenant en compte sa propre variabilité au cours des différentes répétitions.

Dans le cadre de l'étude sur les produits solides, en plus de ce traitement des données, différents paramètres ont été extraits de chaque courbe moyennée afin de caractériser la cinétique de libération des composés d'arôme, comme cela est souvent fait pour des études similaires (Lethuaut et al., 2004; Mestres et al., 2005; Gierczynski et al., 2007, 2008). Pour cela, différentes phases ont été identifiées sur les courbes de libération :

- la phase 1, qui correspond à la phase de mastication ayant lieu avant la première déglutition
- la phase 2, qui correspond au reste de la durée de consommation du produit solide. La fin de la phase 2 a été établie au moment où la courbe atteint 10 % de l'intensité maximale.
- la totalité de la courbe (phase tot), qui correspond à la durée totale de la consommation (c'est la somme de la phase 1 et de la phase 2).

L'aire sous la courbe de libération (AUC) a été déterminée pour chacune de ces phases, ce qui donne respectivement AUC1, AUC2 et AUC_{tot}. Une illustration de ce traitement des données est proposée dans la figure 10.3.

Chapitre 11

Caractérisation des paramètres physiologiques des individus (mesures *in vivo*)

11.1 Présentation des panels de chaque étude

11.1.1 Panel de l'étude sur les produits liquides

Cinq personnes (3 femmes et 2 hommes), âgées de 25 à 38 ans, ont été recrutées au sein du LGMPA. Elles ont été informées du déroulement de l'étude et ont signé un formulaire de consentement pour la participation à cette étude.

11.1.2 Panel de l'étude sur les produits solides (recrutement effectué par l'équipe FLAVI, CSGA)

Une pré-sélection de 100 sujets a été effectuée sur questionnaire (GOHAI) et examen bucco-dentaire par l'équipe FLAVI, CSGA. Parmi ces 100 sujets, une seconde sélection restreinte de 50 individus a été effectuée sur la base de mesures physiologiques et de mesures de libération des composés d'arôme lors de la fonte en bouche d'une pastille de menthe, ainsi que sur la base d'acceptabilité des produits. Les sujets « atypiques », ainsi que ceux présentant des coefficients de variation élevés sur les paramètres mesurés ont été exclus du panel.

11.2 Détermination des volumes des cavités orale, pharyngée et nasale

Les volumes des cavités orale, pharyngée et nasale de chaque individu des deux études ont été mesurés avec un rhinopharyngomètre (Eccovision, Sleep Group Solutions, North Miami Beach, FL 33162) (cf. figure 11.1). Le principe de la mesure réside sur l'envoi d'ondes sonores dans la cavité orale (pharyngométrie) ou nasale (rhinométrie). La surface moyenne en coupe transversale du compartiment anatomique considéré est mesurée à des intervalles définis (entre la bouche/le nez et la glotte). Ces données sont enregistrées par le logiciel informatique Eccovision Software, et permettent ensuite de calculer le volume de la cavité anatomique correspondante (Mishellany-Dutour et al., 2011).

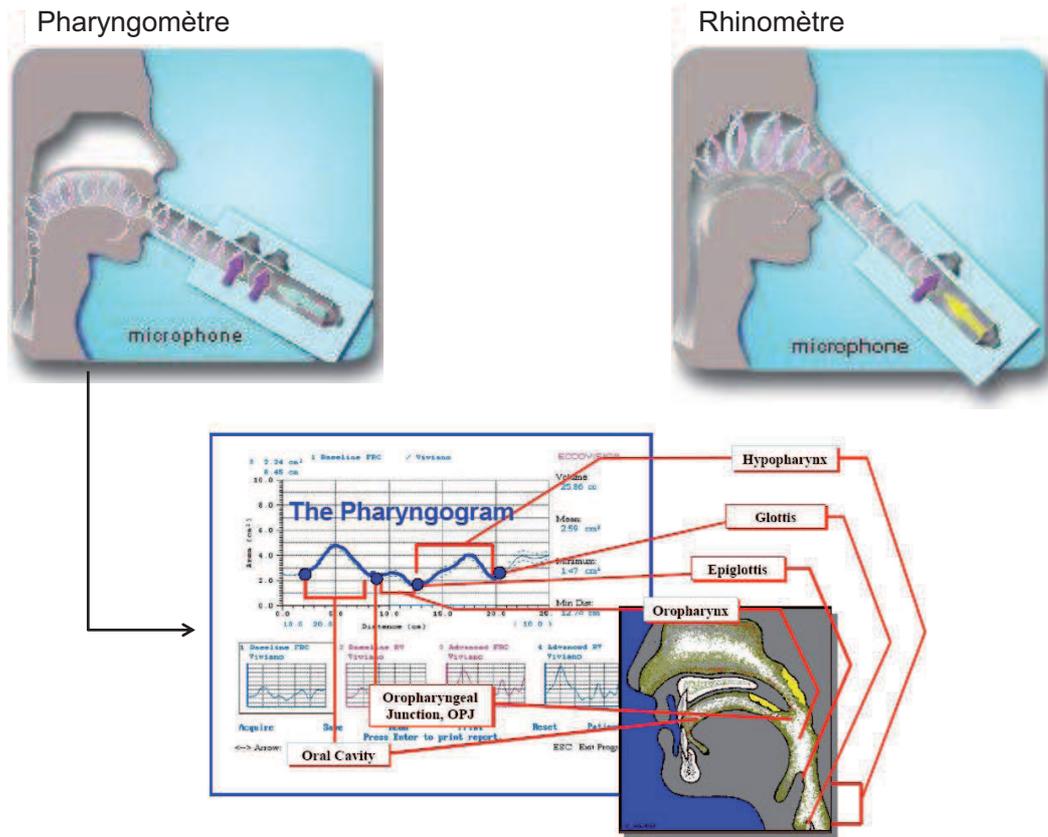


FIGURE 11.1 – Principe de fonctionnement du pharyngomètre et du rhinomètre (images issues des sites www.sleeptherapyclinic.com et <http://sleepdisordersdentistry.com/>)

11.3 Détermination des surfaces des cavités orale et pharyngée

Comme nous l’avons vu au paragraphe 11.2, le pharyngomètre est un appareil acoustique donnant une série de surfaces transversales de l’appareil respiratoire, à différentes profondeurs Δh , depuis la dentition comme présenté sur la figure 11.2. La valeur qui nous intéresse ici est la surface latérale de l’appareil respiratoire. Elle a été calculée en considérant les sections transversales S comme des ellipses d’excentricité connue. Cette excentricité a été estimée graphiquement à partir des résultats d’une étude mesurant les dimensions de l’appareil respiratoire (Cheng et al., 1997). L’aire de la cavité considérée s’exprime de la façon suivante :

$$Aire = \sum Péri\grave{m}etre(h)\Delta h \tag{11.1}$$

où Δh est la distance entre deux mesures successives de surfaces transversales avec le rhinopharyngomètre (soit 0.43 cm).

et :

$$Péri\grave{m}etre(h) = \pi \times [3 \times (a + b) - \sqrt{(3a + b) \times (a + 3b)}] \tag{11.2}$$

avec a le grand semi-axe,

et b le petit semi-axe, et S l’aire transversale mesurée à une certaine distance :

$$S = \pi \times a \times b \tag{11.3}$$

Soit $k = \frac{a}{b}$ le ratio des deux semi axes. On obtient alors :

$$a = \sqrt{\frac{S \times k}{\pi}} \quad (11.4)$$

avec $k = 7.4$ pour la bouche, 1.25 pour l'oropharynx et 1 pour l'hypopharynx d'après Cheng et al. (1997). La surface totale d'un compartiment est alors la somme de toutes les aires intermédiaires qui ont été calculées, dans la limite du compartiment considéré.

Dans le cadre de l'étude sur les produits solides, un logiciel développé en interne par H. Guillemin a permis d'automatiser ce calcul de surface.

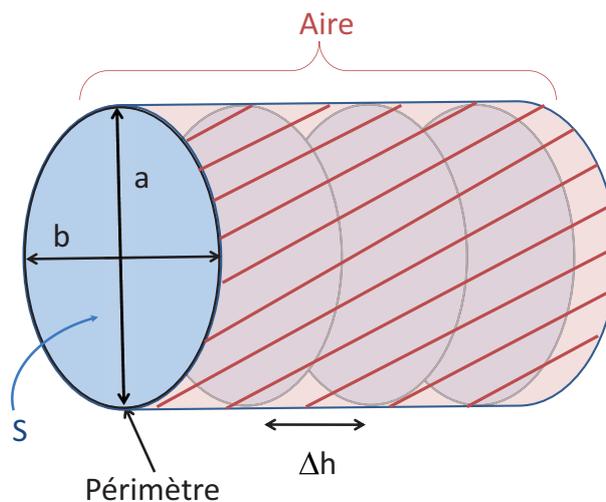


FIGURE 11.2 – Représentation schématique de la bouche ou du pharynx pour le calcul de leur surface latérale

11.4 Détermination du flux salivaire

11.4.1 Flux salivaire stimulé mécaniquement

11.4.1.1 Etude sur les produits liquides et semi-liquides

Le flux salivaire stimulé a été mesuré pour chaque sujet lors de la mastication d'un morceau de parafilm. Le recueil de salive se fait pendant une période d'une minute dans un tube au préalablement taré.

Le flux salivaire est déterminé par l'augmentation de masse du tube taré moins la masse du parafilm, divisée par le temps de collecte (1 minute), soit :

$$\text{Flux salivaire} = \frac{\text{Masse}_{\text{Tube taré}} - \text{Masse}_{\text{Parafilm}}}{\text{Temps}_{\text{collecte}}} \quad (11.5)$$

11.4.1.2 Etude sur les produits solides (mesuré par l'équipe FLAVI, CSGA)

Le flux salivaire stimulé a été mesuré pour les sujets du projet SensInMouth lors de la mastication d'une pastille de paraffine pendant 5 minutes comme précisé dans l'étude de Da Mata et al. (2009).

11.4.2 Calcul du pourcentage d'incorporation de la salive au produit consommé

Nous avons déterminé le pourcentage d'incorporation de salive à la matrice fromagère consommée à partir des mesures de l'extrait sec des bols par dessiccation à infrarouge effectuées par l'équipe FLAVI, CSGA, selon le calcul suivant :

$$\%de\ salive\ incorporée = \frac{\%MH_{bol}}{100 - \%MH_{bol}} \times (100 - \%MH_{fromage}) - \%MH_{fromage} \quad (11.6)$$

avec MH la matière humide.

11.4.3 Détermination de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation (cas des produits solides)

Il a été démontré dans le chapitre Bibliographie (cf. section 1.1.2.4) que la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation était très supérieur au flux salivaire au repos ou stimulé mécaniquement (Watanabe et Dawes, 1988; Gaviao et al., 2004). Afin d'obtenir une valeur indicative de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation Q_{OS} dans le cas de notre étude, nous avons effectué le calcul suivant :

$$Q_{OS} = \frac{\%de\ salive\ incorporée \times Quantité\ de\ fromage\ consommée}{100 \times Durée\ de\ mise\ en\ bouche} \quad (11.7)$$

avec *Quantité de matrice fromagère mise en bouche* = 6 g, et le *%de salive incorporée* déterminé en utilisant l'équation 11.6.

Le pourcentage de salive incorporée et la durée de mise en bouche ayant été déterminés au cours de séances de mesures différentes, la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol Q_{OS} obtenue par cette méthode de calcul est simplement indicative. **Ce paramètre sera plus finement déterminé par ajustement du modèle sur les données de libération *in vivo*.**

11.5 Détermination des paramètres respiratoires des individus

11.5.1 Détermination du volume courant des individus

Le volume courant V_C des sujets de l'étude sur les produits liquides et semi-liquides a été mesuré par spirométrie (spiromètre SpeeDyn, Dyn'R group). Cette technique mesure les volumes d'air mobilisés par les mouvements respiratoires et les débits ventilatoires.

Une mesure similaire a été employée par l'équipe FLAVI, CSGA pour mesurer le volume courant des panélistes de l'étude sur les produits solides (voir tableau 20.2).

11.5.2 Détermination de la fréquence respiratoire des individus

11.5.2.1 Etude sur les produits liquides et semi-liquides

La fréquence respiratoire d'un individu F_R peut changer au cours du temps suivant l'activité des sujets, et notamment entre un état au repos ou lors de la consommation d'un aliment (Matsuo et al., 2008). Or, d'après l'analyse de sensibilité du modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment liquide effectuée par Atlan (2007), ce paramètre physiologique influence grandement l'allure des cinétiques de libération des composés d'arôme. En conséquence, seule une détermination en ligne et simultanée aux mesures de libération permettrait une bonne mesure de la respiration.

Dans le cadre de l'étude sur les fluides newtoniens, la fréquence respiratoire des panélistes F_R a été calculée à partir du signal de l'acétone (m/z 59) enregistré lors des mesures de libération des composés d'arôme *in vivo* par PTR-MS (lors de la phase de repos précédant les mesures).

11.5.2.2 Etude sur les produits solides

Deux fréquences respiratoires ont été définies pour cette étude :

- une fréquence respiratoire au repos mesurée par l'équipe FLAVI, CSGA à l'aide d'un spiromètre comme précisé dans Pionnier et al. (2004a).
- et une fréquence respiratoire durant la consommation des produits, calculée à partir du signal de l'acétone (m/z 59) enregistré au cours des expériences de libération des composés d'arôme *in vivo* par APCI-MS (voir section 10.1.1). C'est cette dernière valeur qui a été utilisée lors des simulations.

11.6 Détermination de la fréquence masticatoire des individus (cas des produits solides) faite par l'équipe FLAVI, CSGA

L'enregistrement de l'activité musculaire des muscles masséter et temporaux des sujets de l'étude lors de la consommation des produits solides a été effectué par Electromyographie, comme précisé dans Mioche et al. (1999) et Yven et al. (2006). Les données obtenues sont : un nombre de cycles masticatoires, une amplitude de la contraction, le travail total des muscles ainsi que la durée totale de mastication. A partir de ces données, une fréquence masticatoire moyenne des individus a pu être déterminée pour chaque expérience (nombre de cycles masticatoires ramené à la durée de mastication), sauf lors de la consommation de la matrice fromagère MMg ne donnant pas lieu à une réelle mastication.

11.7 Détermination de la variation de volume de la cavité orale au cours de la mastication

Aucun dispositif expérimental n'a permis de mesurer de façon directe la variation de volume de la cavité orale au cours de la consommation des produits solides ΔV_{OA} . Suite à une discussion avec les partenaires du projet, quelques éléments de réponses ont été amenés afin de pouvoir estimer cette variation.

On peut supposer que le volume de la cavité orale V_{OA} évolue entre deux extrêmes :

1) la mandibule passe par un abaissement maximal lors de chaque cycle de mastication. L'amplitude maximale d'abaissement mandibulaire est d'environ 2 cm ce qui implique un espace d'air au moins égal (probablement supérieur) à celui observé au repos lors de différentes manipulations expérimentales (soit 15 à 16 cm³, données internes de l'université de dentaire de Clermont-Ferrand communiquées par Alain Woda).

2) la mandibule est au plus haut lors de la phase interdentaire de la mastication et la langue participe alors au maintien et au positionnement du bol. Rien ne s'oppose à ce stade à ce que l'air ait complètement disparu de la cavité buccale, avec la langue comprimant les aliments qui ne seraient pas situés entre les dents contre le palais. Alors que la première position (basse) est probablement assez fixe d'un sujet à l'autre, la seconde (haute) pourrait être très variable et dépendre d'habitudes motrices de la langue.

On peut imaginer que dans cette position, on passe d'une réduction de 20 % (si le sujet ne monte pas ou peu la langue) à 100 % (si le sujet comprime les aliments contre le palais et qu'il ne reste plus d'air) selon les sujets.

Lors de cette étude, ce paramètre de variation de volume ΔV_{OA} a été fixé arbitrairement à une valeur de référence de 20 %.

11.8 Détermination des instants de déglutition des sujets

11.8.1 Etude sur les produits liquides et semi-liquides

Les différents instants caractéristiques de la consommation (mise en bouche du produit, déglutitions successives) ont été relevés « manuellement » par l'expérimentateur, à l'aide d'un chronomètre dont le démarrage a été synchronisé avec le début de l'enregistrement des données d'acquisition *in vivo* au PTR-MS.

11.8.2 Etude sur les produits solides (détermination faite par l'équipe FLAVI, CSGA)

L'enregistrement des mouvements mandibulaires et buccaux au cours de la consommation a été fait à l'aide d'un Optotrak (système de mesure optoélectronique tridimensionnel), permettant de mesurer, dans notre cas, les positions de la mandibule et de l'épiglotte au cours de la consommation. Les publications de référence Mioche et al. (1999) et de Liz Pocztaruk et al. (2011) décrivent le dispositif expérimental de cette étude. L'acquisition de ces données, simultanément aux données de libération par APCI-MS, a permis d'identifier les différents instants caractéristiques de la consommation.

Chapitre 12

Détermination des paramètres liés à l'interaction produit-individu

12.1 Détermination de l'épaisseur de produit résiduel dans le pharynx

Nous n'avons trouvé à ce jour aucune mesure directe et non invasive possible pour déterminer l'épaisseur de produit résiduel dans le pharynx e .

Dans le cas de l'étude sur les aliments liquides, ce paramètre est donc un degré de liberté du modèle : il a été déterminé en ajustant les simulations du modèle sur les cinétiques expérimentales *in vivo*.

La conclusion de ces travaux, en accord avec ceux de de Loubens (2010) comme cela sera détaillé dans la partie Résultats et Discussion (cf. chapitre 14), permettra de déterminer une valeur approximative de cette épaisseur. Cette valeur sera utilisée dans le cadre des travaux sur les produits mastiqués.

12.2 Détermination de la quantité de produit restant en bouche suite à la déglutition (cas des produits solides) (mesure faite par l'équipe FLAVI, CSGA)

La quantité de matrice fromagère restante en bouche suite à la première déglutition a été déterminée à partir de l'évaluation du tapissage en bouche. Pour cela, la curcumine dans la matrice fromagère restante en bouche a été extraite puis la fluorescence associée a été dosée. Les travaux de Pivk et al. (2008) présentent un protocole expérimental similaire.

12.3 Détermination du nombre de particules moyen dans le bol et de la surface salive/produit au moment de la déglutition (cas des produits solides)

D'après le calcul décrit dans la partie Modélisation (section 7.3.1.2), la surface d'échange entre la salive et le bol à la déglutition $A_{OBPdeglu}$ est donnée par la relation suivante :

$$A_{OBPdeglu} = \frac{6 \times V_{OPini}}{h_{part}}$$

avec V_{OPini} le volume de produit initial en bouche, et $h_{part} = 2 \times R$ (R étant le rayon d'une particule de produit non dissout).

L'analyse de la rhéologie des bols, comme décrit dans Patarin et al. (2010), a permis de déterminer le paramètre h_{part} , défini comme étant la hauteur correspondant au début de la phase à morceaux, lors d'un test de compression des bols. Ce paramètre peut être assimilé à une taille moyenne de particules dans le bol au moment de la déglutition.

Chapitre 13

Analyses statistiques

Différents types d'analyses statistiques ont été effectuées sur les données de l'étude sur les produits liquides (et semi-liquides) et sur l'étude sur les produits solides :

- la procédure univariate du logiciel SAS/Stat[®] a été utilisée pour vérifier la normalité des résidus ;
- le test non paramétrique de Kruskal-Wallis a été utilisé pour les données indépendantes. Le test de comparaison multiple associé utilise la méthode de Dunn (1964) ;
- le test non paramétrique de Friedman a été utilisé pour les données non-indépendantes. Le test de comparaison multiple associé utilise la méthode Bonferroni ;
- le test de Spearman a été utilisé pour effectuer des corrélations entre les données.

Afin de réaliser les tests non paramétriques, des utilitaires pour Excel développés par Georgina et Gouet (2000) (disponibles sur www.Anastats.fr) ont été utilisés.

Tous les tests statistiques ont été effectués avec un seuil significativité de 5 %.

Les tableaux 20.1 et 20.2 donnés dans l'Annexe E, p.20 récapitulent l'ensemble des manipulations expérimentales effectuées pour chaque étude.

Quatrième partie

Résultats et Discussion

Introduction

Les principaux résultats des travaux expérimentaux et de modélisation effectués au cours de cette thèse sont exposés dans cette partie. **L'objectif de ces travaux est de comprendre quels sont les paramètres clés gouvernant la cinétique de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment mastiqué. Pour cela, nous avons adopté une démarche en deux temps.**

- Dans un premier temps, nous avons étudié la libération des composés d'arôme au cours de la consommation de fluides newtoniens (aliments liquides non mastiqués). Cela nous a permis d'étudier plus spécifiquement le rôle du résidu pharyngé sur cette libération. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre 14.
- Puis nous avons dans un second temps étudié la libération des composés d'arôme au cours de la consommation de matrices fromagères (produits solides mastiqués). Nous avons pu ainsi appréhender le rôle de la mastication et analyser si les paramètres clés gouvernant la libération des composés d'arôme étaient les mêmes lors de la consommation d'aliments liquides (ou semi-liquides) et lors de la consommation d'aliments solides. Les résultats de cette seconde étude sont présentés le chapitre 15 .

Pour chaque étape de modélisation :

- **une étude de sensibilité** a été effectuée, afin d'identifier les paramètres du modèle les plus influents sur les cinétiques de libération des composés d'arôme et afin de quantifier les parts relatives du produit (structure, composition), de l'individu et de son mode de consommation (interaction produit-individu) ;
- **les résultats des essais expérimentaux permettant la détermination des paramètres physico-chimiques** nécessaires au modèle sont présentés ;
- **une comparaison des résultats de simulations avec les cinétiques de libération issues des expériences *in vivo* a été effectuée**, afin de valider certaines hypothèses proposées pour la représentation des mécanismes dynamiques gouvernant la libération des composés d'arôme dans la bouche, et de remettre en cause d'autres hypothèses ;
- pour chacun des modèles, la libération de deux molécules d'arôme présentant des propriétés physico-chimiques différentes a été étudiée :
 - le diacétyl et l'hexanoate d'éthyle pour les fluides newtoniens,
 - le propanoate d'éthyle et la 2-nonanone pour les matrices fromagères mastiquées.

Chapitre 14

Rôles du résidu post-pharyngé et de la viscosité des fluides newtoniens sur la libération *in vivo* des composés d'arôme

L'objectif de ce travail est d'étudier les phénomènes physiques qui régissent la libération des composés d'arôme lors de la consommation de produits à comportement newtonien, et plus spécifiquement de déterminer l'influence de la viscosité sur le phénomène de libération. Pour le type d'aliments considérés (liquides et semi-liquides), les stimuli volatils sont libérés après la déglutition, lors de la phase pharyngée, à partir de l'air enrichi en composés d'arôme provenant de la cavité buccale, puis à partir de la couche résiduelle de bol alimentaire qui enduit les muqueuses du pharynx. Dans la littérature, seules les visualisations par vidéofluorographie et par imagerie par résonance magnétique de Buettner et al. (2001) attestent du rôle de ce film résiduel de produit. De leur côté, Weel et al. (2004) ont développé et utilisé une gorge artificielle afin de mieux comprendre la formation de ce film. Toutefois, peu d'informations quantitatives sur le résidu pharyngé ont été obtenues par l'analyse de ces études.

Pour étudier le rôle du résidu pharyngé sur la libération des composés d'arôme, nous nous sommes focalisés sur des fluides présentant des comportements rhéologiques simples. Le choix des fluides s'est porté sur des solutions de sirop de glucose car elles présentent des comportements newtoniens, et de surcroît, elles sont comestibles. La modification de la concentration en sirop de glucose des solutions a permis d'étudier une plage très étendue de viscosité. Or, la modification de la viscosité des solutions induit des changements rhéologiques au sein de la matrice alimentaire, mais aussi des modifications des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme. Afin de découpler les effets dus au comportement visqueux du fluide des effets physico-chimiques (coefficient de transfert de matière dans le bol et coefficient de partage air/bol) sur la libération des composés d'arôme, un modèle mécanistique a été développé. Ce modèle, basé sur un précédent travail de modélisation effectué par Atlan (2007) et Trelea et al. (2008) a été simplifié et présenté dans la partie Modélisation de ce document (cf. chapitre 6). Une étape de comparaison du nouveau modèle avec le précédent nous a permis de valider que l'essentiel de l'information était conservée malgré la simplification (passage de 24 à 11 paramètres).

Dans la suite de ce chapitre, une analyse de sensibilité du modèle simplifié est présentée afin d'identifier les propriétés physiologiques et physico-chimiques jouant un rôle clé sur les simulations du modèle.

Puis la confrontation des simulations du modèle aux données expérimentales obtenues *in vivo* lors de la consommation de solutions de sirop de glucose aromatisées avec du diacétyle et de l'hexanoate d'éthyle est présentée sous la forme d'un article scientifique. Différentes hypothèses sur la nature du

dépôt pharyngé sont discutées tout au long de cette partie.

14.1 Analyse de sensibilité du modèle de libération pour les fluides newtoniens étudiés

L'analyse de sensibilité du modèle de libération pour les aliments non mastiqués (dans notre cas, des fluides newtoniens) a été faite à partir d'une courbe de référence dont les paramètres ont été choisis de la façon suivante :

- la valeur moyenne (arrondie) sur les 5 sujets de l'étude a été sélectionnée pour chaque paramètre physiologique ;
- la valeur moyenne (arrondie) sur les différentes solutions de sirop de glucose (cas du diacétyl) a été sélectionnée pour chaque paramètre physico-chimique.

Les valeurs des paramètres sont rassemblées dans le tableau 14.1. Chaque paramètre physiologique et physico-chimique a ensuite été modifié d'un facteur 2 pour voir son effet sur la cinétique de libération des composés d'arôme. L'analyse de sensibilité a été faite en absolu (prise en compte de l'intensité totale du signal et de la forme des courbes de libération) et en relatif (prise en compte uniquement de la dynamique de libération). Cette seconde analyse est particulièrement importante puisque selon Baek et al. (1999), c'est la dynamique de libération des composés d'arôme (et non l'intensité maximale libérée) qui modifierait la perception aromatique.

Tableau 14.1 – Valeurs des paramètres utilisés pour l'analyse de sensibilité du modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide

Paramètres	Symbole	Unités	Valeur minimale	Valeur de référence	Valeur maximale
Volume de salive en bouche	V_{OS}	cm ³	0.5	1.1	2.2
Flux salivaire stimulé	Q_{OS}	cm ³ /s	200	400	800
Volume de la bouche	V_{OA}	cm ³	20	40	80
Volume du pharynx	V_{FA}	cm ³	15	30	60
Volume du nez	V_{NA}	cm ³	5	10	20
Surface latérale de la bouche	A_{OAB}	cm ²	30	60	120
Surface latérale du pharynx	A_{FAB}	cm ²	30	60	120
Volume courant	V_C	cm ³	400	800	1600
Fréquence respiratoire	F_R	nb cycles/s	0.12	0.25	0.5
Coeff. de partage air/bol	K_{OAB}	*	5.0x10 ⁻⁴	1.0x10⁻³	2.0x10 ⁻³
Coeff. de transfert de matière dans le bol	k_{OB}	cm/s	2.0x10 ⁻⁵	4.0x10⁻⁵	8.0x10 ⁻⁵
Epaisseur	e	cm	2.5x10 ⁻⁶	5.0x10⁻⁶	10.0x10 ⁻⁶

* : les valeurs sont exprimées en rapport sans dimension de concentrations massiques.

N.B. : dans les hypothèses du modèle concernant de libération des composés d'arôme à partir d'un produit liquide ou semi-liquide, les coefficients de transfert de matière et de partage air/bol sont identiques en bouche et dans le pharynx. Par souci de clarté, seuls les coefficients relatifs au compartiment bouche seront détaillés dans ce paragraphe.

14.1.1 Analyse de sensibilité de l'intensité absolue de la libération

Cette analyse de sensibilité tient compte de la dynamique et de l'intensité totale de la courbe de libération. Pour cela, l'intensité du signal à chaque instant a été normalisée par l'intensité maximale de la courbe de référence. Les résultats de cette analyse montrent que :

- une augmentation de l'épaisseur de produit résiduel dans le pharynx e entraîne une durée de la persistance plus longue (figure 14.1a) ;
- le coefficient de transfert de matière dans le bol k_{OB} a un effet sur l'intensité du signal de libération et sur la durée de la persistance (cinétique post-déglutition de la courbe) : la figure 14.1b montre que si k_{OB} est multiplié par un facteur 2, l'intensité maximale de la courbe est également multipliée par deux et la durée de persistance aromatique est fortement diminuée ;
- une augmentation de la fréquence respiratoire du sujet F_R provoque un pic plus précoce et plus faible d'intensité et la durée de la persistance est très fortement raccourcie (figure 14.1c) ;
- le volume courant V_C de l'individu influence les courbes de libération de façon similaire à la fréquence respiratoire (sans décaler dans le temps l'instant d'apparition du pic d'intensité maximale) ;
- une augmentation d'un facteur 2 de la surface d'échange air/bol dans le pharynx A_{FAB} double l'intensité maximale de la cinétique de libération (figure 14.1 d) ;
- enfin, les volumes de salive en bouche V_{OS} , de la cavité nasale V_{NA} et du pharynx V_{FA} ont un effet mineur sur les cinétiques de libération (diminution de l'intensité maximale si l'un de ces paramètres augmente) ;
- les autres paramètres n'ont quasiment pas d'effet sur la cinétique de libération dans les conditions considérées.

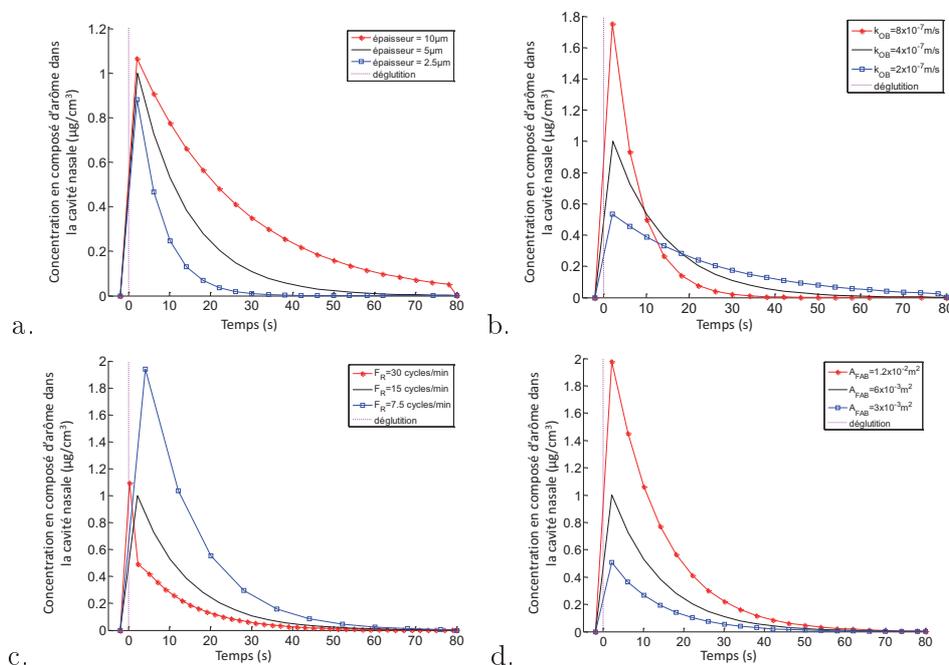


FIGURE 14.1 – Influence de l'épaisseur de produit résiduel e (a), du coefficient de transfert de matière dans le bol de la bouche k_{OB} (b), de la fréquence respiratoire F_R (c) et de la surface d'échange air/bol dans le pharynx A_{FAB} (d) sur les prédictions du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide (analyse de sensibilité de l'intensité absolue de libération)

14.1.2 Analyse de sensibilité du modèle tenant compte uniquement de la dynamique de libération

Dans cette analyse, chaque courbe est normalisée par son propre maximum. Seuls 3 facteurs ont un effet sur la cinétique de libération :

- la **fréquence respiratoire de l'individu** F_R : plus la fréquence respiratoire est rapide, plus l'appauvrissement en composés d'arôme de la couche résiduelle est rapide,
- le **coefficient de transfert de matière dans le bol** k_{OB} (figure 14.2a) : il a une influence sur le temps caractéristique de décroissance de la cinétique. En effet, si l'on se réfère à l'équation 6.16 page 113 (avec $k_{FB} = k_{OB}$ selon les hypothèses de notre modèle concernant les produits liquides et semi-liquides), le temps de décroissance τ est proportionnel au ratio de l'épaisseur de produit e enduisant les muqueuses sur le coefficient de transfert k_{OB} :

$$\tau \propto \frac{e}{k_{OB}} \quad (14.1)$$

- l'**épaisseur du dépôt résiduel dans le pharynx** e (figure 14.2b) : elle a une influence sur le temps caractéristique de décroissance de la cinétique. Plus l'épaisseur du dépôt est faible, plus l'appauvrissement en composés d'arôme de la couche résiduelle est rapide.

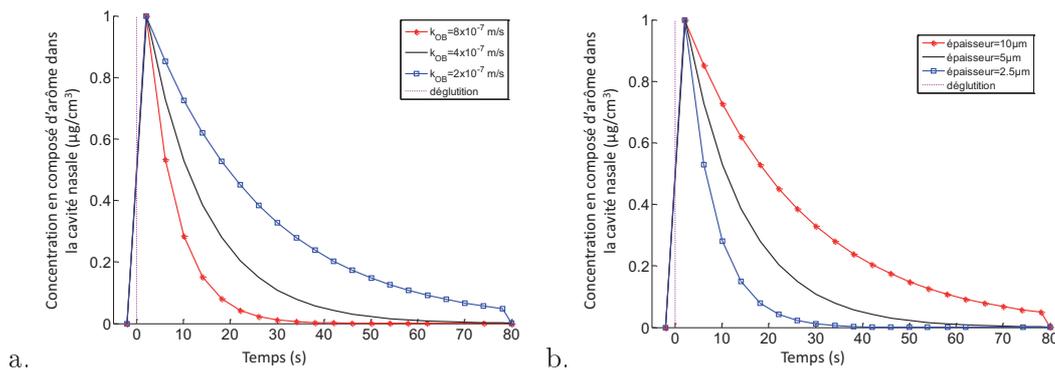


FIGURE 14.2 – Influence du coefficient de transfert de matière dans le bol k_{OB} (a) et de l'épaisseur de produit résiduel e (b) sur les simulations du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide (analyse de sensibilité du modèle en relatif)

Ces deux analyses de sensibilité nous permettent de constater que trois paramètres majeurs ont une influence sur la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment présentant un comportement newtonien :

- le débit respiratoire, qui est proportionnel au produit $F_R \times V_C$ (cf. équation 6.21 page 114) ;
- le coefficient de transfert de matière dans le bol k_{OB} . Il est donc important de le mesurer expérimentalement avec précision. De plus, certains facteurs tels que la quantité plus ou moins importante de salive dans le bol vont affecter la valeur de k_{OB} , ce qui pourra affecter très fortement les cinétiques de libération des composés d'arôme comme nous le verrons par la suite ;
- le dépôt pharyngé (sa nature et son épaisseur).

Nous allons à présent étudier le rôle de la viscosité d'un fluide newtonien et du dépôt pharyngé sur la libération des composés d'arôme au cours de la consommation, à travers une approche mécanistique et expérimentale.

14.2 Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment de type fluide newtonien, publication n°1

Cette section est présentée sous la forme d'un article publié dans Journal of Food Chemistry. Par souci de clarté, la partie « Material and Methods » de cet article, déjà détaillée dans ce manuscrit (parties II et III), ne sera pas redéveloppée.

Dans cet article, les coefficients de partage (K_{AP}) et de transfert de matière (k_A , k_P) ont des dénominations génériques (air, produit). Dans le cas de notre étude sur les fluides newtoniens, le terme « produit » représente le bol que l'on trouve soit en bouche, soit sur les parois du pharynx.

Publication n°1, Journal of Food Chemistry, 2011, *in press*
Mechanisms explaining the role of viscosity
and post-deglutitive pharyngeal residue
on *in vivo* aroma release :
a combined experimental and modeling study

Marion Doyennette, Clément de Loubens, Isabelle Déléris, Ioan Cristian Trélea, Isabelle Souchon
UMR 782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, INRA / AgroParisTech,
CBAI 78850 Thiverval Grignon, France

Abstract The objective of this study was to analyze the viscosity effect of liquid Newtonian products on aroma release, taking human physiological characteristics into account. *In vivo* release of diacetyl from glucose syrup solutions varying widely in viscosity (from 0.7 to 405 mPa s) was assessed by five panelists using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). The physicochemical properties of the solutions and the physiological parameters of subjects were experimentally measured. In parallel, a mechanistic model describing aroma release while eating a liquid food was developed. Model predictions based on the characteristics of the glucose syrup solution were invalidated when compared to *in vivo* measurements. Therefore, the assumption that the post-deglutitive pharyngeal residue was considerably diluted with saliva was introduced into the model. Under this hypothesis, the model gives a satisfactory prediction of the *in vivo* data. Thus, relevant properties to be considered for *in vivo* release were those of product-saliva mixes.

Keywords: Flavor release; saliva dilution; swallowing; modeling; rheology.

14.2.1 Introduction

Aroma compound release and perception determine the aromatic quality of food products and contribute to consumer choices and preferences. During consumption, flavor delivery is particularly determined by product properties (structure and composition) and individual physiology. Understanding the key mechanisms of release is of great practical interest for rational food design and formulation (Linforth et Taylor, 2000).

In the present work, the focus has been placed on the effect of matrix viscosity. This subject has already been discussed in the literature but there appears to be no consensus. On the one hand, some authors observed no effect of product viscosity on aroma release kinetics (Cook et al., 2003a; Hollowood et al., 2002; Weel et al., 2004). These authors studied solutions viscosified with hydrocolloids. Their analysis may have been biased by the fact that the concentration of the viscosifying agent modified both rheological and physico-chemical properties. On the other hand, some authors found an impact of viscosity on aroma release (Saint-Eve et al., 2006b). They obtained different

rheological properties by a mechanical treatment that does not modify the product composition and that therefore leaves physico-chemical properties such as air/product partition coefficients unchanged (Kora et al., 2004). In that way, authors were able to uncouple rheological and physico-chemical properties in their study. Saint-Eve et al. (2006b) showed a strong influence of yogurt complex viscosity on aroma release and hypothesized that these differences were due to different mechanical behaviors of the products in the mouth or in the pharynx. However, yogurts present complex rheological properties such as viscoelasticity and yield stress. These complex behaviors, leading to different experimental conditions when compared with the other studies, could explain the conflicting results.

In this context, the objective of this study was to analyze the Newtonian viscosity effects on the aroma release kinetics of the products. To this end, we measured *in vivo* aroma release kinetics by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) after the ingestion of glucose syrup solutions. These solutions were Newtonian liquids for which a wide range of viscosities could be obtained.

Increasing the carbohydrate concentration of the solutions increased the Newtonian viscosity but modified the air/product partition and mass transfer coefficients as well. In order to quantify these effects independently, we developed a mechanistic model that described aroma release during consumption of a liquid and semi-liquid food. Most of the model parameters related to the products or to the subjects were measured experimentally. Comparing the model predictions under different assumptions with the experimental data allowed us to understand the influence of viscosity on aroma release.

The mechanistic model describing aroma release in the present study was developed on the basis of the work described by Trelea et al. (2008). The sensitivity analysis of the previous model highlighted the parameters that have a major influence on aroma release kinetics. For example, the residual product layer thickness reduction in the pharynx accelerates the volatile compound depletion by the breath flow rate, whereas its increase induces a longer persistence effect. The breath flow rate also influences the aromatic persistence. In addition, increasing the equilibrium partition coefficient or the mass transfer coefficient increases the aroma concentration in the nasal cavity.

Most of these key parameters can be determined experimentally or evaluated from the literature. However, the residual thickness of a product is an unknown parameter that should depend both on the product viscosity and on the individual physiology. Due to the presence of saliva on the pharyngeal mucosa, two hypotheses can be formulated about the nature of this post-deglutitive pharyngeal residue. The first one considers that the initial saliva thickness in the pharynx is very thin compared to the deposited thickness of the product, or is swept out during swallowing : a pure product layer coats the mucosa. In the second hypothesis, we consider that the amount of saliva on the mucosa is large : the deposited residue layer is a mix of saliva and the product.

These two assumptions were tested successively. In order to do this, the present work was carried out in successive steps. First, a model of aroma release during ingestion was developed. In parallel, relevant physico-chemical and physiological parameters were measured using *in vitro* or *in vivo* experiments, or were calculated from the literature or experimental data. Finally, model predictions under the two hypotheses were compared to measured *in vivo* release data.

Nomenclature (cf. section 4.1 p.100)

14.2.2 Material and Methods

14.2.2.1 Mathematical model for *in vivo* release (cf. chapitre 6 p.107)

14.2.2.2 Preparation of flavored products (cf. section 8.1 p. 133)

14.2.2.3 Measurement of *in vitro* and *in vivo* aroma release by Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometry (cf. section 10.1.1 p.147)

14.2.2.4 Determination of physicochemical parameters of diacetyl (cf. section 8.3 p.134)

14.2.2.5 In-nose measurements of aroma release and data processing (cf. section 10.1.4 p.149)

14.2.2.6 Determination of physiological parameters (cf. sections 11.2 p.153, 11.3 p.154 et 11.4.1 p.155)

14.2.3 Results and Discussion

14.2.3.1 Experimental data

Air/product partition coefficients of diacetyl Results from PRV experiments are shown in Table 14.3. The diacetyl air/product partition coefficient for the pure water at 35°C was 1.28×10^{-3} . This value is quite close to the ones obtained by Bakker et al. (1998) at 37°C, ranging between 1.16×10^{-3} and 1.78×10^{-3} . Additional values of the diacetyl partition coefficient for pure water can be found in the literature, but mostly for experiments performed at 25°C or below. By using the Arrhenius law on data obtained by Atlan et al. (2006), it is possible to calculate an activation energy of 40.7kJ/mol and to extrapolate a partition coefficient value of 1.18×10^{-3} at 35°C, which is very close to the value found in the present work.

We can observe that the air/product partition coefficient increases with the dry matter for values greater than 5% of dry matter solution. Values range from 0.57×10^{-3} for G_5 up to 2.5×10^{-3} for G_{70} . Most of the data available in the literature are for sucrose. For example, Friel et al. (2000) showed a similar trend in the air/product partition coefficient for diacetyl for a variation of sucrose concentrations. These phenomena could be explained by a loss of free water due to hydration of sugar molecules. Increasing the sucrose concentration makes the solvent character of a solution more hydrophobic. Therefore, for a hydrophilic aroma compound such as diacetyl, its affinity for the product would be reduced (Nahon et al., 1998; Nawar, 1971; Thanh et al., 1992).

Mass transfer coefficients of diacetyl The mass transfer coefficients calculated with the head-space dilution method are presented in Table 14.3. They ranged between 1.1×10^{-6} m/s (pure water) and 3.31×10^{-8} m/s (G_{70}) at 35°C. We observe a decrease in the mass transfer coefficient of diacetyl with the dry matter content of the solution. Nahon et al. (2000) reported similar results within a range of 0 to 60 % w/w of sucrose concentration. Marin et al. (1999) measured a mass transfer coefficient for diacetyl at 35°C of 2×10^{-6} m/s for an aqueous solution. Bakker et al. (1998) found a value of 2.7×10^{-6} m/s at 37°C for pure water and showed that an increase in viscosity induced a decrease in the mass transfer coefficient, similarly to our work.

TABLE 14.2 – Physiological parameter values

	Unit Data	Mean value/range of variation †	Data source	Reference	Values from the literature
Oral cavity volume	cm ³	30-45	Rhinopharyngometry	Xue et Hao (2006)	32.95 ± 6.10
Nasal cavity volume‡	cm ³	4-14	Rhinopharyngometry	Cankurtaran et al. (2007)	9.11 ± 0.71
Pharynx volume	cm ³	20-45	Rhinopharyngometry	Xue et Hao (2006)	29.65 ± 6.10
Residual product thickness in the pharynx	µm	0.8-14.6	Degree of freedom of the model (case of the pure product layer hypothesis)	Wright et al. (2003a)	55 × 10 ⁻³
Salivary flow rate	cm ³ /s	3 × 10 ⁻² -4.7 × 10 ⁻²	Standard protocol (parafilm stimulation)	Engelen et al. (2003); Dawes (2008)	Less than 3.3 × 10 ⁻² ; 1.5 × 10 ⁻² -2.2 × 10 ⁻² (parafilm stimulation)
In-mouth saliva volume	cm ³	1.1	Literature	Dawes (2008)	1.1/0.8 (before/after swallowing)
In-mouth air/product contact area	cm ²	81-120	Calculated (Appendix A)	Collins et Dawes (1987)	214.7 ± 12.9
Pharynx air/product contact area	cm ²	54-81	Calculated (Appendix A)	Normand et al. (2004)	33
Tidal volume	cm ³	470-1460	Spirometry	Palsson et al. (2003); Elert (2009)	390-500
Respiratory frequency	Number of cycles/min	11.5-19.5	Ion 59 signal (PTR-MS)	Tortora et Anagnostakos (1990); Sherwood (2006); Marieb et Hoehn (2008)	12-20

†Values of parameters measured for panelists

‡Sum of the volumes of the nasal valve, the lower and the middle turbinate

TABLE 14.3 – Diacetyl air/product partition coefficient (K_{AP}) and mass transfer coefficient (k_P) as a function of the dry matter content for Newtonian glucose syrup solutions at 35 °C.

Solutions	$K_{AP}^\dagger \times 10^{-4}$	$k_P(\text{m/s})^\ddagger \times 10^{-7}$
G_0	12.84±3.11	11.03±3.9
G_5	5.72±2.21	4.26±2.18
G_{10}	6.78±3.27	4.50±2.85
G_{20}	4.59±3.97	2.50±2.48
G_{40}	7.88±4.37	1.94±1.34
G_{60}	11.69±4.28	1.24±0.48
G_{70}	25.12±4.97	0.33±0.07

[†]For G_{10} , G_{20} , G_{60} , 3 replicates were performed. For G_0 , G_5 , G_{30} , G_{40} and G_{70} , 6 replicates were performed

[‡] Between 3 and 9 replicates were preformed for each solution

For Diacetyl air/product partition coefficient (K_{AP}), the following second-degree polynomial regression curve fits the data ($R^2 = 0.94$) and was used for interpolation :

$K_{AP} = 8.69 \times 10^{-7} \times C_g^2 - 5.036 \times 10^{-5} \times C_g + 10.55 \times 10^{-4}$, where C_g is the total carbohydrate concentration in g/100g.

For Diacetyl mass transfer coefficient (k_P), the following non-linear regression (exponential type) fits the data ($R^2 = 0.88$) and was used for interpolation :

$\log(k_P) = -6.1549 - 0.0367 \times C_g$, where C_g is the total carbohydrate concentration in g/100g.

Standard deviation on the mass transfer coefficient take into account the uncertainties of the air/solution partition coefficients.

Physiological parameters In order to make the model as accurate as possible, all of the physiological parameters (except the thickness of the product layer coating the pharynx) were measured for each panelist. The variation ranges of the physiological parameters are presented in Table 14.2.

We observe that all physiological parameters present a wide range of variation. For example, the volumes of oral cavity, nasal cavity and pharynx obtained by rhinopharyngometry are about 37 ± 8 , 11 ± 4 and 29 ± 9 cm³, respectively. The contact areas in the oral cavity and the pharynx are 102 ± 14 cm² and 60 ± 13 cm², respectively.

14.2.3.2 Typical experimental results

We observed that the aroma release curve (“single repetition” curve in Figure 14.3) has a sinusoidal shape, and is synchronized with breath (data not shown) : when a subject exhales, he/she brings aroma to his/her nasal cavity (corresponding to the rising part of the sinusoid pattern), whereas during inhalation, fresh air is delivered to the nose (decreasing part of the sinusoid pattern). We can also observe that the first breath peak of the aroma release is the highest and corresponds to the delivery that occurs immediately after the first swallow. The aroma concentration then gradually decreases, and secondary peaks are due to the continuous aroma release induced by the flavored post-deglutitive film coating the pharynx, which is permanently in contact with the breath airflow.

Figure 14.4 represents the mean peak curves of aroma release for the four solutions consumed by one panelist. The global shapes of the kinetics are the same, regardless of the panelist or the product. However, similarly to Buffo et al. (2005) and Linforth et Taylor (2000), we observed differences in PTRMS responses for each subject due to their physiological characteristics. Nevertheless, G_0 presents the highest intensity for the swallow-breath peak of aroma compound release for all panelists. This observation was confirmed by a statistical analysis. Since our data were not normally distributed, we performed a Friedman test (non parametric) with an excel macro developed by P. Georgin et M. Gouet (available online at www.AnaStats.fr) on the *in vivo* release data, normalized

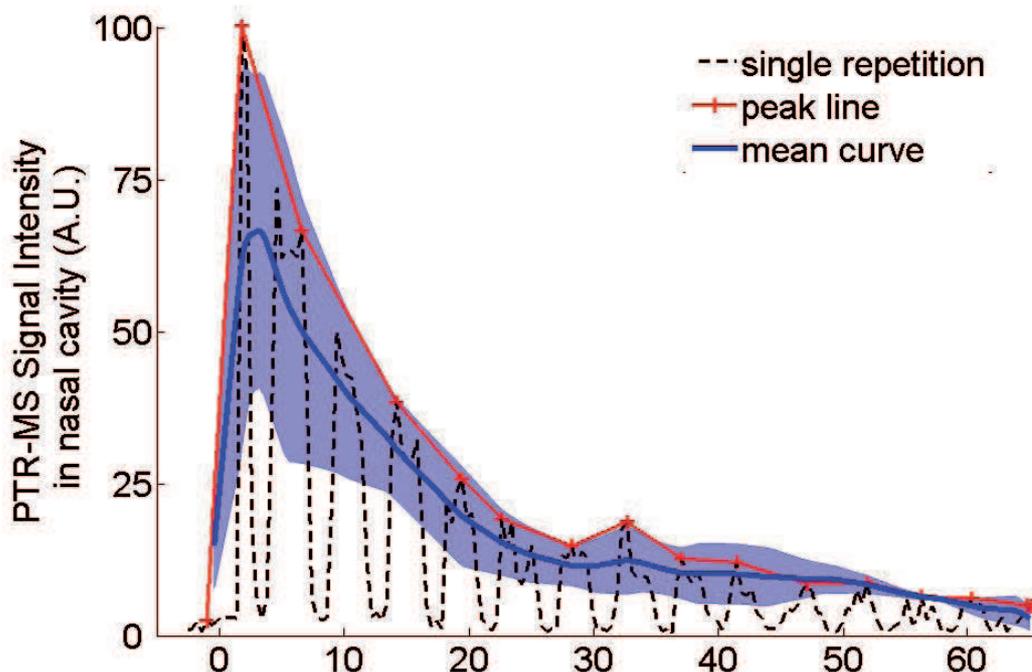


FIGURE 14.3 – Example of data processing for *in vivo* aroma release experiments. Dotted line : diacetyl intensity signal recorded by PTR-MS. For clarity, only one single replicate is shown. Solid line : peak curve of the shown replicate. Bold line : mean of the three peak curves for the three replicates of the experiment. Gray area : envelope of the peak curves for the three replicates.

by the initial aroma concentration in the product, to see if we could observe a solution effect. The three analyzed descriptors of the kinetics were : (1) the normalized area under the curve, (2) the normalized maximum intensity I_{NAmax}/C_{OPini} (first peak intensity), and (3) the decay time of the curve τ . Results show that there is a product effect on the first peak intensity (level of significance 0.05). Confirming the empirical observation in Figure 14.4, the classification performed with a multiple comparison test (Bonferroni method with a macro developed by G. Le Page, available online at www.AnaStats.fr) (Table 14.4) shows that the first diacetyl peak for flavored pure water (G_0) is significantly higher than for the other solutions (G_{40} , G_{60} and G_{70}) (level of significance 0.05).

The normalized area under the curve and the characteristic decay time of the curve were not statistically different between the glucose syrup solutions.

TABLE 14.4 – Mean values of normalized maximum intensities I_{NAmax}/C_{OPini} extracted from *in vivo* diacetyl release curves for the four glucose syrup solutions

Solutions	I_{NAmax}/C_{OPini} (10^5 cps/ppb)
G_0	1.53 A
G_{40}	1.24 AB
G_{60}	0.99 B
G_{70}	0.85 B

Each capital letter corresponds to a classification group performed with Bonferroni method (significance level=0.05).

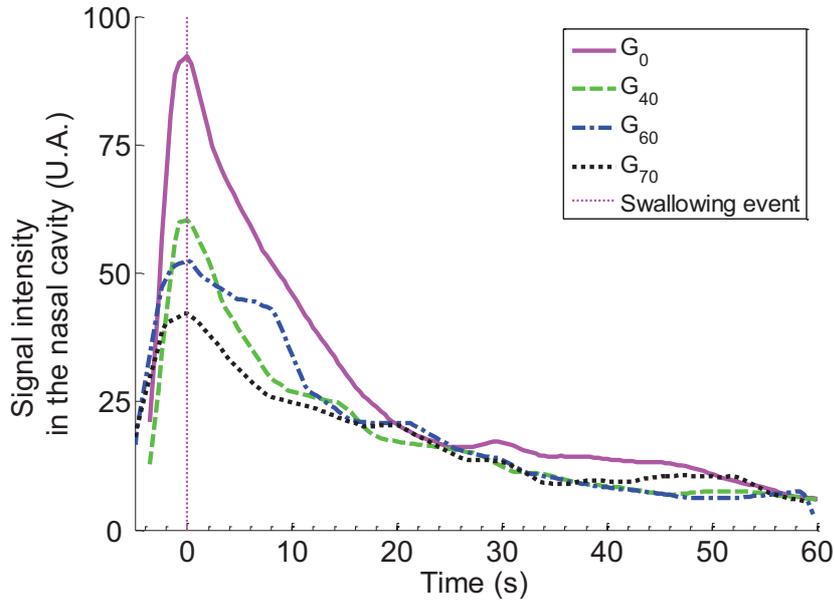


FIGURE 14.4 – Example of *in vivo* diacetyl release for the four Newtonian solutions (panelist 1). Representation of the mean peak curves.

14.2.3.3 Parameter effects on model predictions

As mentioned in Section 14.2.2.1, the simplifications of the model were validated by comparing the kinetics obtained with the current model and the previous one with the same parameters. A sensitivity analysis of the new model was conducted.

We found that an increase in the mass transfer coefficient of the product induced an increase in the aroma concentration in the nasal cavity and a decrease in the characteristic decay time τ .

The post-deglutitive residual thickness layer in the pharynx influences the characteristic decay time of the curve τ . In fact, this time period follows the relationship :

$$\tau \propto \frac{e}{k_P} \quad (14.2)$$

where e is the residual thickness layer in the pharynx and k_P the mass transfer coefficient. Moreover, this parameter has no influence on the height of the first aroma release peak. Last but not least, the lower the respiratory frequency is, the higher the aroma persistence will be.

14.2.3.4 Comparison of model predictions with experimental data

This section is dedicated to the comparison of model prediction with experimental data. Firstly, we verified that the aroma compound investigated in this study, i.e., diacetyl, does not specifically interact with the mucosa of the different compartments of the oro-pharyngeal sphere and the airways. Hodgson et al. (2004) stated that while volatile molecules are transferred through the upper airways, they absorb to the nasal mucosa. To check the absence of mucosa interaction, panelists were asked to absorb aroma compounds either in gaseous phase or in liquid phase, as described in the “Material and Methods” section. A typical result of each type of consumption protocol is illustrated in Figure 14.5.

On the one hand, we observe a curve for the liquid ingestion protocol (solid line) that shows

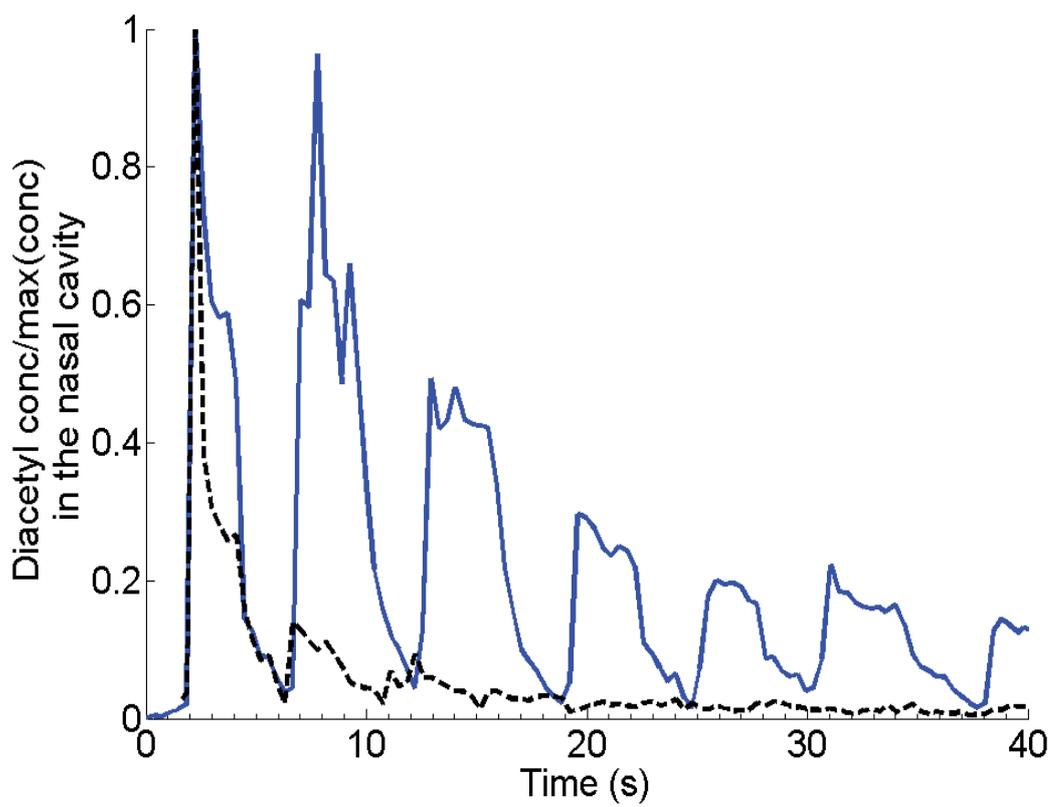


FIGURE 14.5 – Example of *in vivo* diacetyl release during two consumption protocols. Solid line : ingestion of aromatized solution; dotted line : aspiration of aromatized air.

secondary aroma release peaks due to persistence phenomena. On the other hand, the aroma release after inhaling the aroma compound in gaseous phase (dotted line) has only one major peak. This shows that no significant mucosa retention occurred. This is in agreement with the work of Normand et al. (2004), stating that short persistence of the aroma release (less than 1 min, which is the case in our study) is considered to be mainly due to saliva coating, whereas longer persistence is due to volatile adsorption in the mucosa. Therefore, introducing an additional mucosa compartment into the model was unnecessary for this aroma compound.

Secondly, another assumption of the model that was investigated was that complex airflow in the airways could have a significant effect on aroma kinetics. Tentatively, the model was implemented by considering an additional “lung” compartment and/or by subdividing the nasal cavity into several compartments, i.e., the nasal vestibule, the anterior turbinate and the posterior turbinate, with corresponding volumes and airflow fractions (Hahn et al., 1993). It appeared that the effect of these additional compartments on model predictions was minor (results not shown). Therefore, we did not keep those compartments in the final version of the model. Finally, two different hypotheses concerning the nature of the post-deglutitive residue coating the pharyngeal mucosa after swallowing were developed. The first hypothesis assumed that a pure product layer is deposited on the pharyngeal mucosa. In this case, the air/product partition coefficients as well as the mass transfer coefficients are those obtained earlier in Section 14.2.2.4.

The second hypothesis assumed that the product coating the pharyngeal mucosa is highly diluted with saliva. In that case, the physico-chemical parameters of the bolus need to be recalculated according to the dilution rate.

These two hypotheses will be tested and discussed in the following sections.

Assumption of the pure product layer By fitting the model to experimental data, we found a residual thickness layer in the pharynx of $14.6 \pm 3.4 \mu\text{m}$ for G_0 , and of $2.9 \pm 1.1 \mu\text{m}$, $2.5 \pm 1 \mu\text{m}$, and $0.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ for G_{40} , G_{60} and G_{70} , respectively. In their work, Wright et al. (2003a) found a thickness of film saliva (which is equivalent to our post-deglutitive residue) of $55 \mu\text{m}$ for flavored aqueous solutions with only 2 % of sucrose (which is close to our reference G_0). Their thickness value is almost four times higher than ours. This difference could result from individual variability or the determination method used.

We then observed that similarly to *in vivo* measurements (Figure 14.4), simulations predicted that the highest peak intensity was reached for G_0 (results not shown). The second set of bars in Figure 14.6 shows that the model prediction for the first aroma release peak for the aqueous solution is five times higher than for the glucose syrup solutions. These differences are due to the differences that we found in the mass transfer coefficients for the solutions studied. However, the *in vivo* data (first set of bars) do not reveal such a large gap between the aqueous and the glucose syrup solutions (which reaches between 58 % and 83 % of G_0 's I_{max} , depending on the solution and the panelist). These discrepancies between experimental observations and model predictions led us to consider that the product properties considered in the model (mass transfer and air/product partition coefficients) might be misevaluated due to saliva dilution.

Assumption of the product dilution by saliva Under the saliva dilution hypothesis, the aroma release profile of any glucose syrup solution predicted by the model is expected to be closer to the reference solution (G_0), as observed *in vivo*, because the physico-chemical properties of the newly formed mixtures would be closer to the properties of water.

It is difficult to check this assumption *in situ* and, more specifically, to determine the quantity of saliva present in the pharyngeal junction, as well as the amount of product left in the pharynx after swallowing. Therefore, in order to validate this assumption, additional simulations were performed and compared to *in vivo* data. Since the sensitivity analysis of the model showed that the residual

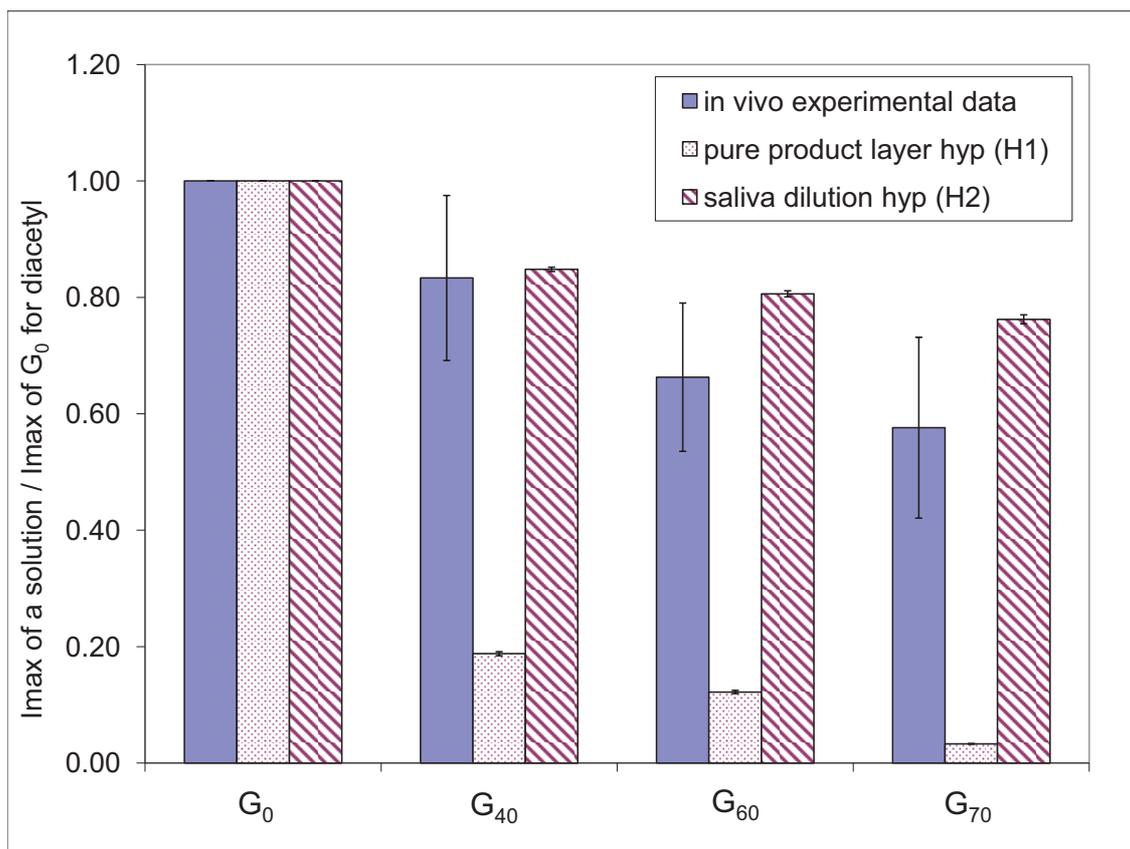


FIGURE 14.6 – “Imax of a solution/Imax of G_0 ” ratios for diacetyl : comparison of experimental data with the model simulations under the “pure product layer (H1)” and the “saliva dilution (H2)” assumptions.

thickness layer does not have an impact on the first peak intensity of aroma release, we fixed this parameter to the averaged value found for G_0 , i.e., 14.6 μm . After several tests, a common dilution factor was determined for all solutions such that the model predictions fit the *in vivo* release data. Physico-chemical parameters for dilutions not present in Table 14.3 were interpolated with the formulas indicated below Table 14.3.

The dilution factor was selected to keep the ratio “Intensity of the first peak for the investigated solution”/“Intensity of the first peak for G_0 ” as close as possible to *in vivo* experimental observations. Results presented in Figure 14.6 (first versus last series of bars in the chart) showed that it was possible to find a common dilution factor that reproduces the intensity ratios observed *in vivo*. Results indicated that the residual glucose syrup solutions were highly diluted in the pharynx and in the mouth (by a factor of 10).

We validated the saliva dilution assumption with an additional aroma compound, ethyl hexanoate. This molecule was chosen for its hydrophobicity, in contrast to diacetyl. Similarly to diacetyl, the absence of retention by mucosa was checked. Since the two molecules were investigated together, we performed simulations with the same residual thickness layer and with the same dilution factor that was previously determined with diacetyl. Due to the introduction of the dilution factor, the physico-chemical parameters of ethyl hexanoate in the glucose syrup solutions, G_0 , G_5 , G_{10} and G_{20} , were measured. On the basis of the results presented in Table 14.5, we can observe that the air/product partition coefficient values for the three glucose syrup solutions are all higher than G_0 , but very close to each other. For the mass transfer coefficient, we observe an opposite trend : the three glucose syrup solutions values are lower than G_0 , but also close to each other. Similarly to the

diacetyl, interpolations of the experimental points were necessary to perform the simulations. For both the air/product partition and mass transfer coefficients, we decided to use a linear regression between G_0 and G_5 , and to calculate an averaged value between G_5 and G_{20} . Comparison of the ratios “Intensity of the first peak for the investigated solution”/“Intensity of the first peak for G_0 ” between *in vivo* experiments and model predictions for ethyl hexanoate are presented in Figure 14.7. They show that the model provides a satisfactory prediction for all solutions under the saliva dilution assumption, given the wide range of experimental variability (standard deviation bars on Figure 14.7).

TABLE 14.5 – Physico-chemical characteristics of glucose syrup solutions aromatized with ethyl hexanoate

Solutions	Air/product partition coefficient (g/g) $\times 10^{-1}$	Mass transfer coefficient (m/s) $\times 10^{-6}$
G_0	0.82 ± 0.17	8.74 ± 1.63
G_5	1.30 ± 0.51	5.46 ± 1.84
G_{10}	1.22 ± 0.30	4.27 ± 0.75
G_{20}	1.33 ± 0.56	5.29 ± 2.07

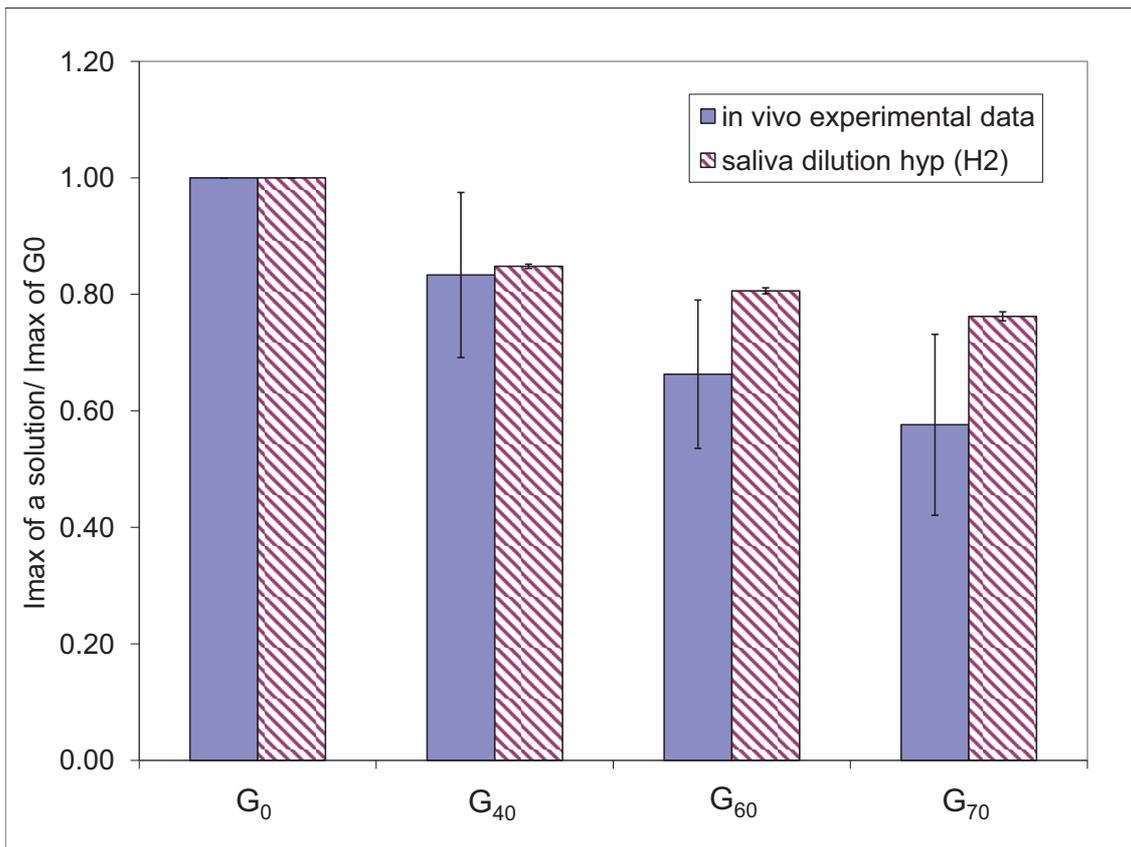


FIGURE 14.7 – “Imax of a solution/Imax of G_0 ” ratios for ethyl hexanoate : comparison of experimental data with the model simulations under the “saliva dilution (H2)” assumption.

These results lead to the conclusion that the viscosity of the initial product has a limited effect on aroma release for products with Newtonian properties within the wide range of viscosities studied, and confirm the results of Hollowood et al. (2002). The combined modeling and experimental

approach conducted in this work suggests a possible explanation for this limited effect : viscous solutions are highly diluted by saliva during the swallowing step and the relevant properties are those of relatively similar product-saliva mixtures.

14.2.4 Conclusions

This work aimed at studying the influence of food viscosity on flavor release during ingestion of a liquid food. The originality of this study was the combination of experimental and modeling approaches that allowed us to gain insights into the aroma compound release mechanisms, based on the example of the diacetyl release from glucose syrup solutions. When considering the consumption of a liquid product, it can be assumed that the saliva dilution is relatively low due to the short residence time in the mouth. Therefore, the hypothesis that a pure product layer was deposited on the pharynx walls after ingestion of a liquid food was stated at first. This assumption was invalidated by the comparison of model predictions to *in vivo* measurements. This result led us to consider the dilution of the product during swallowing. This new hypothesis, stating that the film coating the mouth and pharyngeal walls was a mixture of saliva and product, provided predictions compatible with experimental observations for the aroma compound investigated (diacetyl). Simulations showed that the dilution factors by saliva determined were quite similar, regardless of the initial dry matter of the solution : approximately 10 % of the initial solution was kept in the final diluted mixture. With this dilution factor, we tentatively extended the model to a highly hydrophobic molecule (ethyl hexanoate) with satisfactory results.

The formulated hypothesis has to be further confirmed based on the study of the release of other aroma compounds with different physico-chemical characteristics. In parallel, work is in progress on the pharynx mucosa coating to enhance the understanding of these phenomena based on a mechanical approach. Combining mechanical and mass transfer studies should help us to gain new insights into the complex phenomena of *in vivo* aroma compound release.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the French National Research Agency (ANR) project “SensInMouth” for financial support.

APPENDIX A : Calculation of the area of the mouth and the pharynx (cf. section 11.3 page 154)

APPENDIX B : Model for the determination of the Mass Transfer Coefficient (cf. section 9.3 page 141)

14.3 Compléments sur les travaux de modélisation concernant les fluides newtoniens

Les conclusions de ce premier travail mettent en évidence que la viscosité initiale du produit ingéré n'a que peu d'effet sur la libération des composés d'arôme pour des produits présentant des propriétés newtoniennes (dans la gamme de viscosité testée). L'explication retenue pour ce faible effet de la viscosité initiale est la dilution importante du produit avec la salive (la dilution est estimée à près de 90 %), modifiant les propriétés physico-chimiques du dépôt *in situ*.

Une étude complémentaire effectuée par de Loubens (2010) a permis d'éclairer les phénomènes physiques qui régissent l'enduction des muqueuses pharyngées par le bol alimentaire. Le modèle élasto-hydrodynamique développé par cet auteur permet de prédire la quantité de bol qui va enduire

les muqueuses en fonction de certaines variables physiologiques de l'individu considéré (forces appliquées au niveau du pharynx, vitesse de l'onde péristaltique, quantité de salive initialement présente sur les muqueuses pharyngées). Ce modèle permet donc de calculer l'épaisseur de résidu déposé dans le pharynx (bol et salive), ainsi que le taux de dilution du bol avec la salive. Les résultats de cette étude ont été appliqués afin de simuler la libération des composés d'arôme en considérant des conditions physiologiques « standard ». **Selon la quantité de salive aux interfaces pharyngées, deux régimes peuvent être distingués (cf. figure 14.8) :**

- le premier régime (cas a. de la figure 14.8) correspond aux faibles épaisseurs de salive aux interfaces. La viscosité du bol a dans ce cas une grande influence sur l'enduction des muqueuses et la libération des composés d'arôme ;
- le second régime (cas b. de la figure 14.8), en revanche, correspond aux épaisseurs importantes de salive au niveau des muqueuses pharyngées. Cette forte dilution par la salive atténue l'influence de la viscosité du bol sur l'enduction et la libération des composés d'arôme. On considère ici que le contact entre les parois du pharynx est « noyé » par la salive présente localement, et ainsi, le bol est chassé entièrement vers l'œsophage au cours de la déglutition par le mouvement péristaltique. La présence de produit aromatisé dans le pharynx est uniquement due à la dissolution locale et superficielle du bol dans la couche de salive tapissant les parois du pharynx.

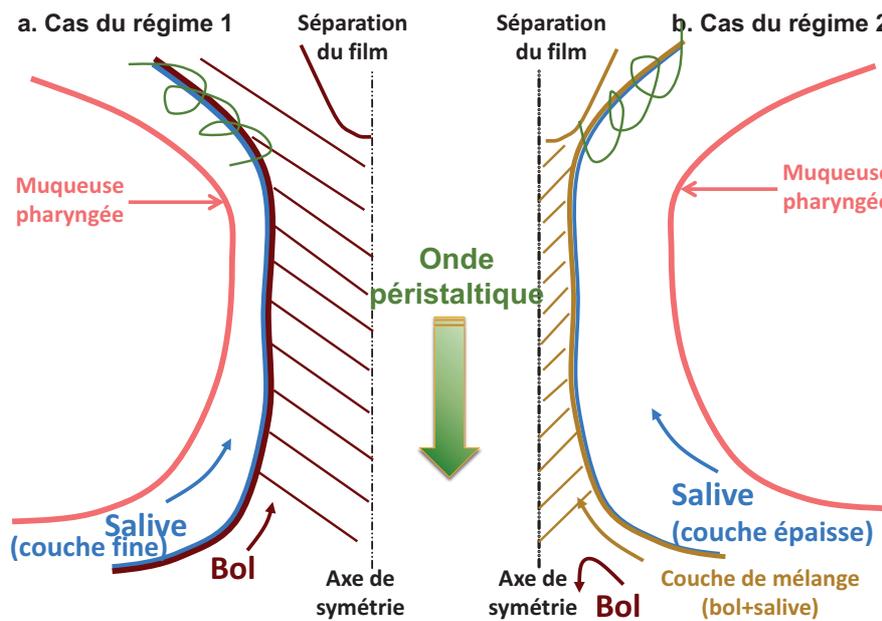


FIGURE 14.8 – Représentation des deux régimes de dépôt du bol et de quantité de salive tapissant les parois du pharynx proposés par de Loubens (2010) lors de l'ingestion de fluides newtoniens

De Loubens (2010) explique dans son étude que la valeur de l'épaisseur de salive limite entre les deux régimes détaillés ci-dessus dépend des conditions physiologiques de l'individu mais aussi de la viscosité du bol alimentaire. Par exemple, pour une viscosité de 50 fois celle de l'eau et pour des caractéristiques physiologiques « standard », la valeur de l'épaisseur de salive limite entre ces deux régimes est d'environ 10 μm .

La figure 14.9 montre les cinétiques de libération du diacétyle dans la cavité nasale prédites par le modèle mécaniste pour différents rapport de viscosité α ($\alpha = \frac{\mu'_2}{\mu'_1}$, avec μ'_1 la viscosité de la salive

et μ'_2 la viscosité du bol) et différents taux de dilution r . Deux séries de conditions peuvent être distinguées en fonction des paramètres physiologiques et du rapport de viscosité considérés :

- lorsque l'épaisseur initiale de la salive (e'_1) et le taux de dilution sont faibles ($r \rightarrow 0$ %, cas 3 et 4), la viscosité a un effet considérable sur la partie décroissante de la cinétique de libération d'un composé d'arôme,
- alors que lorsque la dilution avec de la salive est forte ($r \rightarrow 100$ %, cas 1 et 2), la viscosité n'a aucun effet sur la libération d'un composé d'arôme.

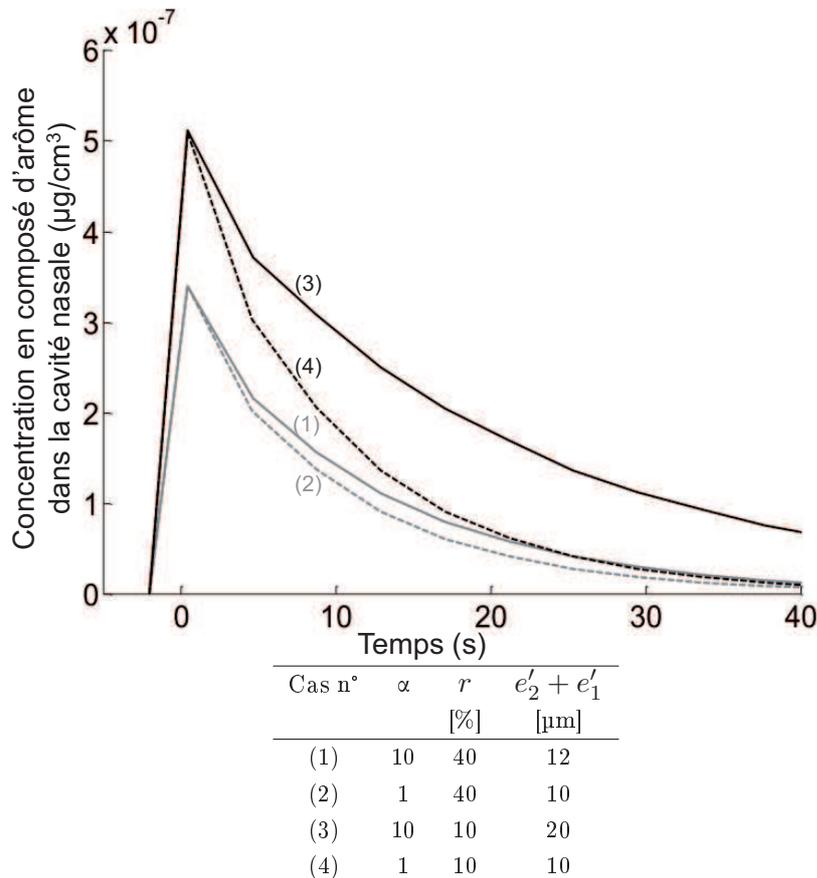


FIGURE 14.9 – Cinétiques de libération d'un composé d'arôme prédites par le modèle mécanistique pour les aliments liquides et semi-liquides pour différents ratio de viscosité α ($\alpha = \frac{\mu'_2}{\mu'_1}$, avec μ'_1 la viscosité de la salive et μ'_2 la viscosité du bol), différents taux de dilution du bol alimentaire par la salive ($r = 100 * e'_1 / (e'_2 + e'_1)$) et pour différentes épaisseurs totales ($e'_2 + e'_1$). Le temps 0 s correspond à la déglutition. e'_1 correspond à l'épaisseur de salive, et e'_2 à l'épaisseur de bol au niveau du pharynx.

Les résultats du modèle mécanistique pour les aliments liquides et semi-liquides présentés, couplés aux résultats obtenus avec le modèle élasto-hydrodynamique de de Loubens et al. (2010), permettent de mieux comprendre le rôle de la rhéologie du produit et du bol alimentaire sur l'induction des muqueuses et la libération des composés d'arôme lors de la consommation de fluides newtoniens. Ils montrent que, contrairement à ce qui pu être fait précédemment (Harrison, 1998; Trelea et al., 2008) pour des sujets sains, les propriétés physico-chimiques du dépôt enduisant les muqueuses pharyngées ne sont pas celles du produit pur, mais plutôt celles du mélange du produit avec la salive. Nous allons à présent voir si ces hypothèses sont vérifiées dans le cas de la consommation d'un produit solide (nécessitant une mastication).

Chapitre 15

Modélisation de la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide

Un modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un produit solide a été développé dans la partie Modélisation de ce manuscrit (cf. chapitre 7). L'originalité de ce modèle par rapport à celui proposé pour les aliments liquides et semi-liquides (cf. chapitre 6) est qu'il prend en compte la déstructuration (fragmentation et dissolution) du produit solide au cours de la consommation. Ce phénomène va engendrer un bol dont la composition va varier au cours du temps. Par conséquent, les propriétés physico-chimiques (coefficient de partage air/bol et coefficient de transfert de matière dans le bol) des molécules d'arôme présentes dans le bol vont également évoluer. La connaissance de ces grandeurs (et de leur évolution au cours du temps) est nécessaire afin d'effectuer des simulations reflétant les conditions de consommation de l'*in vivo*.

La première section de ce chapitre présente, sous la forme d'un article scientifique (soumis), les résultats des travaux expérimentaux qui ont permis de déterminer les propriétés physico-chimiques des composés d'arôme dans les bols alimentaires formés à partir de matrices fromagères modèles. Pour cela, une étude expérimentale a été mise en place afin de recréer *in vitro* des bols à différents stades de la mastication (cf. section 8.2.4).

La deuxième section de ce chapitre présentera l'évolution des différentes variables du modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un morceau de matrice fromagère FFm, compte tenu des phénomènes décrits et des hypothèses formulées au chapitre 7.

Puis, une analyse de sensibilité du modèle (en absolu et en relatif) sera présentée. Elle permettra notamment de mieux comprendre l'effet de certains paramètres du modèle ou de certaines lois d'évolution de variables (qui sont difficilement appréhendables par des mesures expérimentales et qui ont fait l'objet d'hypothèses simplificatrices fortes) sur la libération des composés d'arôme.

Enfin, le modèle sera confronté à des données de libération *in vivo*. Pour cela, dix individus du panel recruté pour le projet SensInMouth présentant des profils de libération différents lors de la consommation des matrices fromagères FFm, Mm, Fg et MMg ont été sélectionnés. La comparaison du modèle avec les données de libération *in vivo* sera faite dans un premier temps avec le propanoate d'éthyle, puis dans un second temps avec la 2-nonanone. La validité de certaines hypothèses sera discutée tout au long de cette partie.

15.1 Evolution des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme au cours de la formation du bol, publication n° 2

Cette section est présentée sous la forme d'un article scientifique soumis au journal « Food Research International ». Par souci de clarté, la partie « Material and Methods » de cet article, déjà présentée dans ce manuscrit (partie III) ne sera pas redétaillée (les références adéquates seront indiquées). Dans cet article, les valeurs de coefficient de partage air/bol et de transfert de matière des composés d'arôme dans le bol ont des dénominations génériques (K_{AB} et k_B) qui seront déclinées dans la suite de ce chapitre selon l'endroit considéré (bouche : K_{OAB} et k_{OB} , pharynx : K_{FAB} et k_{FB}).

Publication n°2, Food Research International

The dynamics of aroma compound transfer properties in cheeses during simulated eating conditions

Marion Doyennette^{1,2}, Isabelle Déléris^{1,2}, Anne Saint Eve^{2,1}, Aurélie Gasiglia^{1,2}, Isabelle Souchon^{1,2}, Ioan Cristian Trélea^{2,1}

¹INRA, UMR782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, 78850 Thiverval Grignon, France

²AgroParisTech, UMR782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, 78850 Thiverval Grignon, France

Abstract *In vivo* aroma release during solid food consumption is a complex phenomenon that depends on food structure and composition, as well as on oral processing (combination of mastication and incorporation of saliva into the food product). The objective of this study was to understand and to predict the physico-chemical properties of aroma compounds through the dynamics of flavor release during in-mouth oral processing of food before bolus swallowing. Within this context, the evolution of two aroma compounds during bolus formation was explored by studying the two main properties that account for mass transfer: air/bolus partition and mass transfer coefficients. Four cheese products (varying in fat and firmness) flavored with ethyl propanoate and 2-nonanone were chosen. Each matrix was mixed with various amounts of artificial saliva to mimic boluses at different stages of mastication. The air/bolus partition coefficient was determined by the static phase ratio variation method (PRV), while the mass transfer coefficient was obtained by non-linear regression from dynamic headspace experiments. Results showed that there is a dilution effect on the air/bolus partition coefficient and both a dilution and a product effect (firmness) on the mass transfer coefficient of ethyl propanoate in the bolus. These results were also validated with 2-nonanone for the low-fat cheeses.

Keywords: model food bolus, air/bolus partition coefficient, mass transfer coefficient, artificial saliva, modeling, aroma compound.

15.1.1 Introduction

When a solid food product is eaten, oral breakdown processing is required for the formation of a bolus ready to be swallowed. For brittle solids, mastication leads to the fragmentation of food into small particles. For cohesive foods, the chewing action and the mixing with saliva soften the material and change its rheological properties (Salles et al., 2011). During the consumption of a cheese, both processes can occur in the mouth, depending on the composition and structure of the cheese. Recent studies (Prinz et Lucas, 1997; Van Der Bilt et al., 2007; Yven et al., 2005) have shown that saliva incorporation into the food bolus was an important factor in determining bolus texture and cohesion. More specifically, saliva plays a key role in parameters such as the plasticity, the good lubrication and the cohesiveness of the bolus, properties which trigger the reflex swallowing event (Woda et al., 2006).

Saliva also plays a key role in flavor release during food consumption (Buettner, 2002b,a; Poinot et al., 2009). The influence of saliva on aroma release has been widely studied, both from *in vivo* and *in vitro* systems, with either real (Buettner, 2002a,b; van Ruth et Roozen, 2000; Genovese et al., 2009) or artificial saliva (Friel et Taylor, 2001; Genovese et al., 2009), and on various foods : water model solutions (Buettner, 2002a; Friel et Taylor, 2001), oil model solutions (van Ruth et al., 2001), vegetables such as pepper and beans (van Ruth et Roozen, 2000; van Ruth et al., 1995, 1996), complex foods (Otake et al., 1998) and wine (Genovese et al., 2009). Results from these studies show that saliva influences aroma release primarily by means of dilution or interaction effects with food ingredients. However, no general observation can be established because the effect of saliva may vary depending on the experimental conditions. It mainly depends on the aroma compound (Buettner, 2002b,a), the artificial saliva composition (Friel et Taylor, 2001; Otake et al., 1998; van Ruth et al., 1996, 2001; Genovese et al., 2009) and the dilution ratio (van Ruth et al., 2001). It also depends on the matrix studied (van Ruth et Roozen, 2000) and the incubation time with the flavored food sample (from 1 minute to 3 hours, according to the literature).

Real saliva composition may vary. However, in spite of variations during eating, saliva is mainly composed of water (99.5 %), proteins (0.3 %) including mucins and enzymes, and inorganic substances (0.2 %) such as electrolytes (Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^-) (van Aken et al., 2007). Different types of saliva composition have been studied in the literature with *in vitro* experiments. Many studies (Otake et al., 1998; van Ruth et al., 2001, 1996; Genovese et al., 2009) refer to the composition proposed by van Ruth et al. (van Ruth et al., 1995). Although this composition is fairly exhaustive (water, salts, mucin and amylase), the conclusions of these study should be considered with caution because the proportion of the mucin chosen (2 %) is ten times greater than that of real saliva (van Aken et al., 2007).

Concerning the artificial saliva composition, the effect of the type of mucin (bovine sub maxillary gland mucin (BSM) pig gastric mucin (PGM)), and of the presence of salt on flavor release from sucrose solutions, have been investigated (Friel et Taylor, 2001). In this study, the amount of mucin considered (0.2 %) is close to that of real saliva (van Aken et al., 2007). The authors found that the cheaper PGM was a suitable substitute for the more expensive BSM for *in vitro* studies in terms of the effect on volatile release. Moreover, salivary salts seemed to cause a modification of the interactions between the aroma compound and the mucin by changing its conformational state. The importance of adding salts to artificial saliva was also highlighted by van Ruth et al. (2001), who found that saliva cannot be replaced by water without altering phase equilibriums (for water and oil model systems).

Concerning the impact of saliva/product ratio on flavor release, results found in the literature are dependent on the type of food studied. For very low-fat foods such as vegetables, saliva acted like water and very weakly affected the air/product partition coefficients (van Ruth et al., 1996). For emulsion systems, on the contrary, an effect of saliva dilution was found as a result of the different

solubilities and affinities of the compounds for the oil and the saliva phases (van Ruth et al., 2001). The authors also concluded on the greater importance of the saliva/product ratio with regard to saliva composition.

Only a few studies have investigated the combined effect of mastication and of saliva on the release of aroma compounds from semi-solid or solid foods (Otake et al., 1998; Poinot et al., 2009; van Ruth et Roozen, 2000; van Ruth et al., 1995). Model mouth systems that mimic mastication were created to study flavor release from red bell peppers (van Ruth et al., 1995; van Ruth et Roozen, 2000). An increase in saliva volume lead to a decrease in aroma compound release. At the same time, an increase of aroma compound release was observed with mastication (by means of a plunger making up and down screwing movements) by van Ruth et al. (van Ruth et Roozen, 2000). During oral processing, an increase in salivary volume and the mastication process occurs simultaneously. Results from mentioned studies show that both phenomena affect aroma release but in opposite ways, which is why it is difficult to predict *in vivo* aroma release for solid foods.

So far, the development of artificial mouths and chewing machines, as well as the knowledge of the fundamental physics of mass transfer have provided useful data to help in the understanding of the interactions between flavor compounds and other components of the food. However, the prediction of the behavior of flavor compounds in food systems remains limited (Piggott, 2000).

Many mathematical models have been developed to help us increase our understanding of flavor release during food consumption. When considering a liquid or semi-liquid food, the product is instantaneously mixed with saliva to form a homogeneous bolus. In terms of food properties, a change in composition and a decrease in viscosity have to be considered due to the dilution effect. Recent models have succeeded in modeling flavor release from these liquid boluses, including physiological parameters such as breathing, swallowing and salivary flow rates (Doyennette et al., 2011; Normand et al., 2004; Trelea et al., 2008). However, when considering a solid matrix, modeling requires detailed knowledge of the mastication process and product fragmentation, which is difficult to obtain experimentally. Existing mechanistic models for solid foods have focused on chewing gums or candies. De Roos and Wolswinkel (de Roos et Wolswinkel, 1994) developed a model to study the release of aroma compound from a chewing gum. The mastication process was considered as a series of successive extractions of the gum phase and computed to optimize the chewing gum flavoring. However, this model was limited by the fact that the mastication process for a chewing gum is not representative of the one applied for other solid foods and by the fact that the model does not take individual variations such as salivary flow rates and respiratory frequencies into account. Other authors (Hills et Harrison, 1995; Wright et Hills, 2003) attempted to build more complex models with candies. To mimic brittle food consumption, they included mastication patterns based on power law or on probabilistic models, respectively, but their approaches are not comparable to real *in vivo* mastication data. Moreover, their models did not take simultaneous fragmentation and dissolution of the product into saliva into account. The changing composition of the bolus over time is a critical phenomenon that leads to changes in physico-chemical properties of aroma compounds and therefore affects their release during the gaseous phase. Understanding the evolution dynamics of those physico-chemical properties during the mixing of the product with saliva is thus of great importance for building more robust models to predict flavor release.

Within this context, the present study aims at exploring the evolution of the air/bolus partition coefficient and of the mass transfer coefficient for two aroma compounds during bolus formation to better understand phenomena involved in flavor release during food consumption. A combined experimental and modeling approach was applied in this work.

15.1.2 Materials and methods

15.1.2.1 **Cheeses** (cf. section 8.4 page 137)

15.1.2.2 **Aroma compounds** (cf. section 8.2.2 page 135)

15.1.2.3 **Artificial saliva composition** (cf. section 8.2.3 page 135)

15.1.2.4 **Model bolus formation protocol** (cf. section 8.2.4 page 137)

15.1.2.5 **Determination of the air/bolus partition coefficients of aroma compounds** (cf. section 9.2 page 140)

15.1.2.6 **Determination of mass transfer coefficients of aroma compounds in the bolus** (cf. section 9.3 page 141)

15.1.2.7 **Statistical analysis** (cf. section 13 page 161)

15.1.3 Results and discussion

The evolution of the air/bolus partition coefficient and of the mass transfer coefficient of aroma compounds with saliva dilution and product composition is presented in this section. The experimental approach was first conducted on ethyl propanoate and validated on 2-nonanone, each of which presents different physico-chemical properties.

15.1.3.1 Air/bolus partition coefficients for ethyl propanoate

The air/bolus partition coefficients determined for ethyl propanoate are presented in Figure 15.1. Air/bolus partition coefficients ranged between 0.55×10^{-2} (case of the cheese Fg diluted to 50 %) and 2.82×10^{-2} (case of flavored saliva). The values for flavored saliva were on the same order of magnitude as the ones available in the literature for similar aroma compounds (ethyl acetate and ethyl butanoate), even if the temperatures studied (from 25°C to 37°C), the methods used (PRV or static headspace analysis) and the type of solutions (water, water+salts or water+salts+proteins) were different (Atlan et al., 2006; Savary et al., 2006; van Ruth et al., 2001).

Results highlighted that boluses made from the Fg cheese were slightly different than those from the other cheese boluses (the values of the air/bolus partition coefficient for this cheese were consistently lower than for the other cheeses). However, we distinguished a general trend for all of the cheeses : the air/bolus partition coefficient decreases with the decrease of the cheese/saliva ratio : the greater the amount of saliva incorporated into the bolus, the higher the air/bolus partition coefficient. Various hypotheses can be proposed to explain this general trend :

- in the case of pure cheese, there are physico-chemical interactions between cheese components and ethyl propanoate, as well as a structural effect, resulting in higher retention of this aroma compound (air/bolus partition coefficients of 0.91×10^{-2} on average for pure cheese 2.82×10^{-2} for flavored saliva) ;
- with the addition of saliva, one can assume that : (a) there are fewer component/volatile molecule interactions ; and (b) the fat is more diluted in the global bolus, both of these phenomena leading to a greater release of ethyl propanoate.

The dilution effect of saliva on air/bolus partition coefficient for ethyl propanoate was statistically tested for each cheese. Two separate groups could be identified : cheeses FFm, Mm and MMg cheese Fg (firm with high fat content). Results are presented in Table 15.1.

- For cheeses FFm (very firm and low fat content), Mm (soft and low fat content) and MMg (soft and high fat content), the greater the dilution, the greater the air/bolus partition coefficient. Two distinct groups are formed : boluses rich in saliva (pure saliva and dilution 90s-10p)

- are statistically different from poorly diluted boluses (dilution 10s-90p and pure product). Air/bolus partition coefficients vary up to a factor 3 between poorly and highly diluted boluses ;
- For cheese Fg (firm with high fat content), the trend is less clear : globally, boluses rich in saliva (pure saliva and dilution 90s-10p) are different from intermediate and poorly diluted boluses. However, only the value of the air/bolus partition coefficient for dilution 50s-50p is significantly different from that of flavored saliva. The mechanical properties of this cheese (low critical strain at breakdown and high breakdown stress, table 8.4 page 137) could account for this specific behavior.

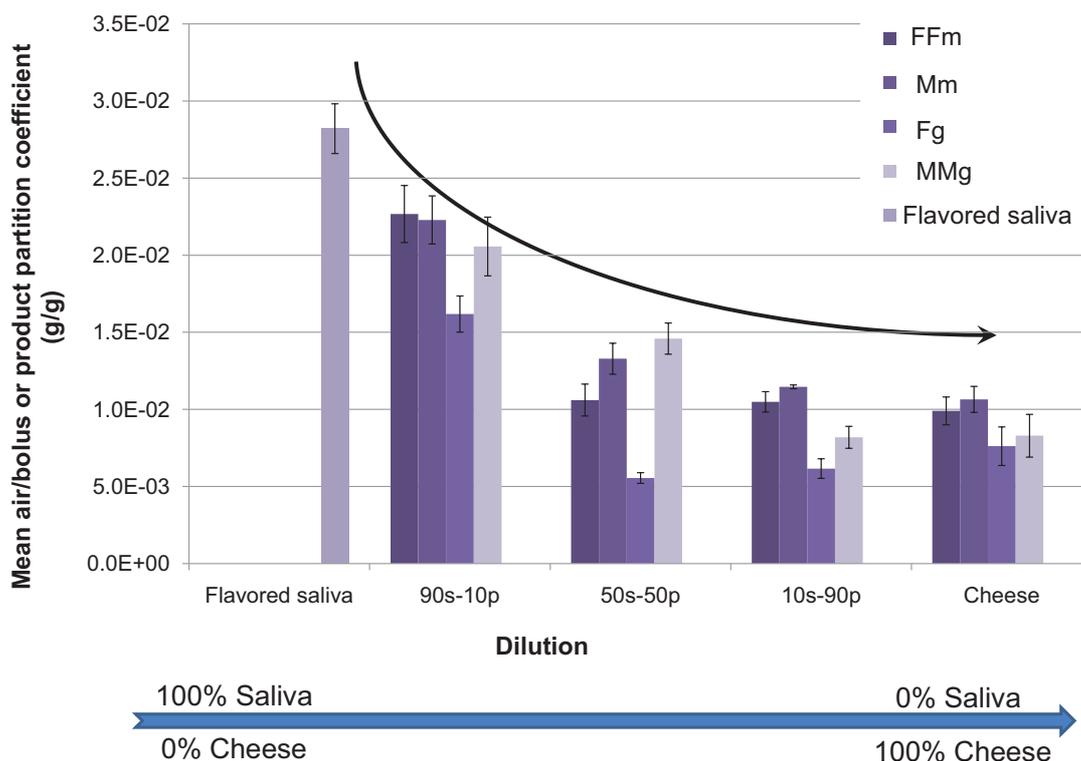


FIGURE 15.1 – Mean air/bolus partition coefficients (K_{AB}) and associated standard deviation of ethyl propanoate at 35°C as a function of the saliva content of the bolus determined by the PRV method.

During eating, the dynamics of oral processing of a food lead to an increase in the dilution rate of the food bolus by saliva in mouth. The following equations were established to describe the evolution of the air/bolus partition coefficient K_{AB} for ethyl propanoate as a function of the cheese/saliva ratio r_{cs} . To do this, non-linear regressions were performed on experimental data for each group :

- $K_{AB} = 2.18 \times 10^{-2} \times r_{cs}^2 - 3.82 \times 10^{-2} \times r_{cs} + 2.63 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0.95$) for cheeses FFm, Mm and MMg

- $K_{AB} = 2.73 \times 10^{-3} \times r_{cs}^2 - 2.15 \times 10^{-2} \times r_{cs} + 4.72 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0.98$) for the cheese Fg with $r_{cs} = 0$ for the flavored saliva and $r_{cs} = 1$ for the pure cheese.

These equations are useful tools for predicting the volatility of aroma compounds during in-mouth processing but require many experimental data to be established. For predicting these values with less experimentation, we suggest to adapt Buttery's equation from Buttery et al. (1973). The author proposed a simple calculation method for describing the overall distribution of volatile molecules between air and an emulsion phase, regardless of fat content, knowing only the partition properties

TABLE 15.1 – Ranking of mean air/bolus partition coefficients for ethyl propanoate at 35 °C according to the dilution rate by saliva in the bolus (Dunn method, level of significance set at 5 %). Sub-table a : cheeses FFm, Mm & MMg; sub-table b : cheese Fg. Each letter corresponds to a group. Two groups with no common letters are statistically different at a 5 % level.

Cheeses FFm, Mm & MMg		
group	mean K_{AB}	dilution
a. A	2.82×10^{-2}	pure saliva
A	2.18×10^{-2}	90s-10p
AB	1.27×10^{-2}	50s-50p
B	1.00×10^{-2}	10s-90p
B	0.96×10^{-2}	pure cheese
Cheese Fg		
group	mean K_{AB}	dilution
b. A	2.82×10^{-2}	pure saliva
AB	1.62×10^{-2}	90s-10p
AB	0.76×10^{-2}	pure cheese
AB	0.62×10^{-2}	10s-90p
B	0.55×10^{-2}	50s-50p

of each biphasic system, between fat and air and between water and air. This equation is based on mass balance at thermodynamic equilibrium and on the assumption that the interface between the phases does not affect the value of the partition coefficient in a multiphase system. This hypothesis means that the structure effect of the emulsion is negligible in comparison to the composition effect (fat content), and can be written as follows (see Equation 15.1) :

$$K_{AE} = \frac{1}{\frac{F_W}{K_{AW}} + \frac{F_O}{K_{AO}}} \quad (15.1)$$

where K_{AE} is the partition coefficient between the air and the emulsion, K_{AW} and K_{AO} are the partition coefficients between the air and the water phase and the air and the oil phase, respectively, and F_W and F_O are the volume fractions of the water phase and oil phase, respectively, in emulsion. Validation of experimental results have been frequently performed with this equation on emulsion studies (Déléris et al., 2009; Guyot et al., 1996; van Ruth et al., 2001). To predict the impact of cheese bolus structure on the air/bolus partition coefficient, we propose using an adapted Buttery equation by replacing the emulsion phase with a multiphase matrix (i.e., our boluses made of a product phase and of a saliva phase). Knowing the physico-chemical properties of each phase, we can then calculate the partition coefficient between the air and the mixtures (boluses) with the following equation :

$$K_{AB} = \frac{1}{\frac{F_S}{K_{AS}} + \frac{F_C}{K_{AC}}} \quad (15.2)$$

where K_{AB} is the partition coefficient between the air and the bolus, K_{AS} and K_{AC} are the partition coefficients between the air and the saliva and air and the cheese, respectively, and F_S and F_C are the volume fraction of saliva and cheese in the bolus.

We used experimental values of coefficients K_{AS} and K_{AC} for ethyl propanoate to calculate the theoretical air/bolus partition coefficient for each bolus dilution.

Figure 15.4 compares experimental and predicted values for air/bolus partition coefficients for ethyl propanoate using the adapted Buttery equation (all cheeses and all boluses). It shows a strong

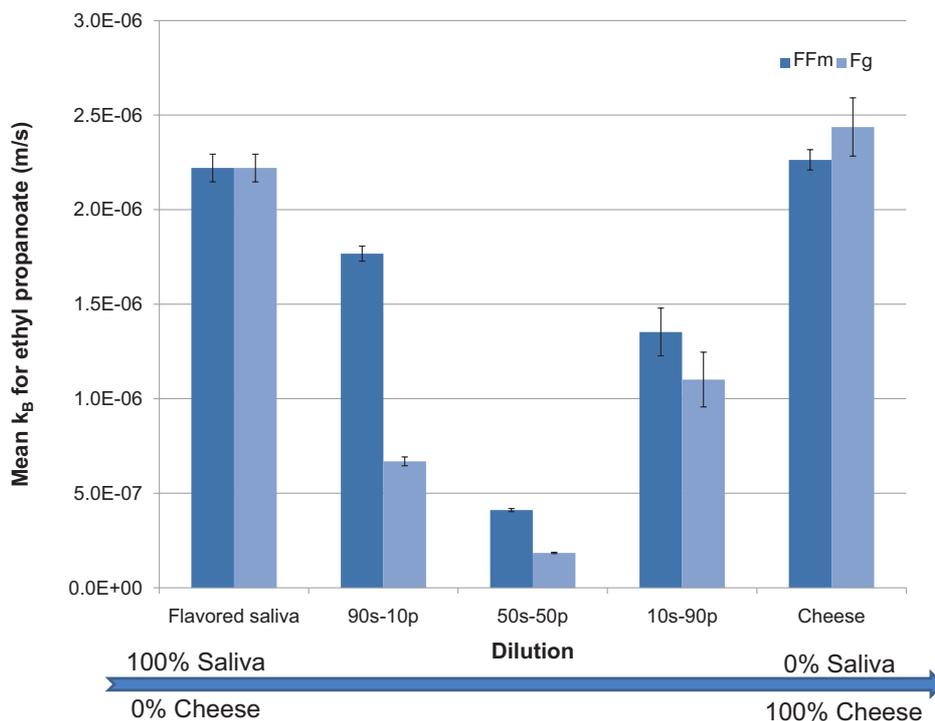


FIGURE 15.2 – Mean mass transfer coefficient and associated standard deviation of ethyl propanoate in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of firm cheeses FFm and Fg.

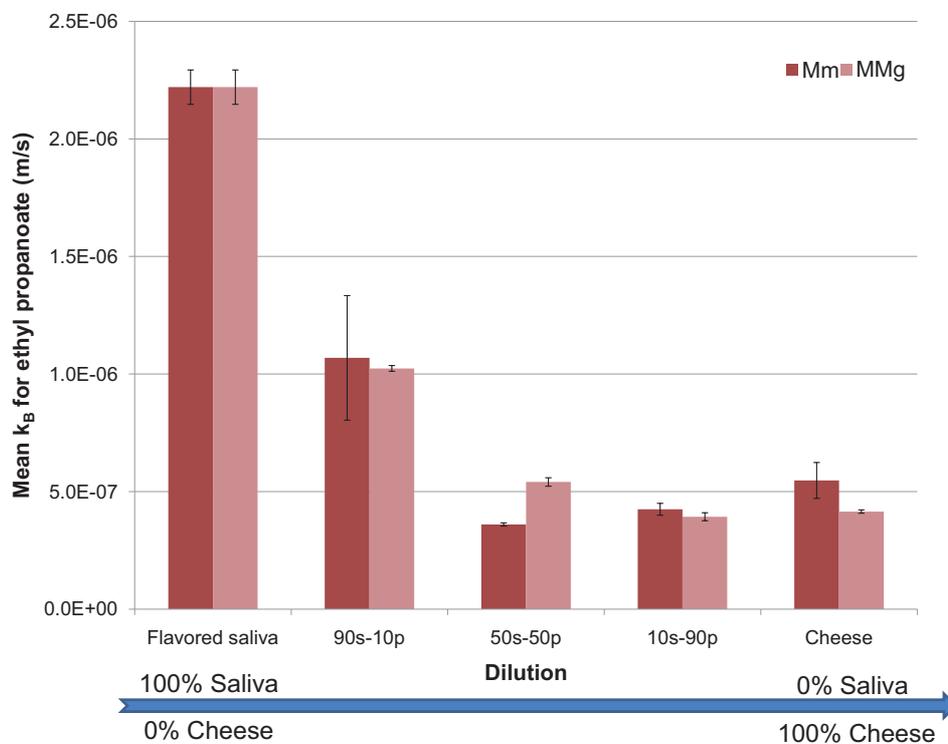


FIGURE 15.3 – Mean mass transfer coefficient and associated standard deviation of ethyl propanoate in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of soft cheeses Mm and MMg.

correlation between our experimental values and the ones predicted using Buttery's equation (correlation coefficient of 0.86, statistically significant at the 5 % level according to the Spearman test) for all bolus dilutions and all cheeses. This good overall correlation validates the hypothesis that the partition of ethyl propanoate is determined more by the composition than the structure of the cheese product. However, in the specific case of cheese Fg, it seems that there is a structure effect that might not be negligible in partition behavior (correlation coefficient of 0.94 without cheese Fg).

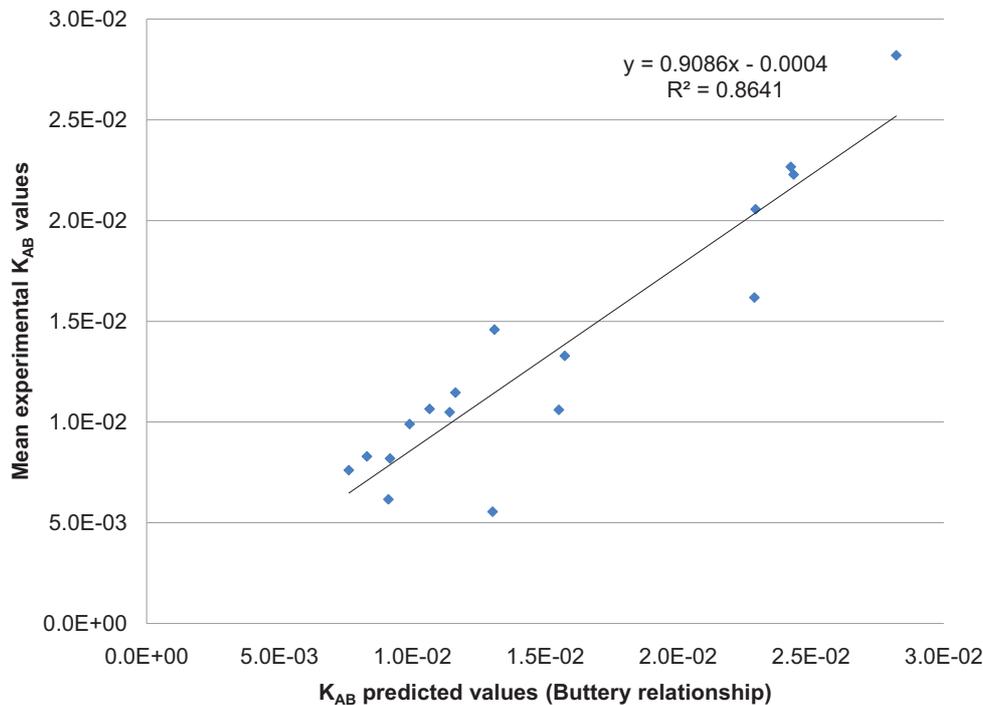


FIGURE 15.4 – Comparison of mean experimental and predicted values for the air/bolus partition coefficient (K_{AB}) for ethyl propanoate at 35°C using Buttery's equation (all cheeses).

15.1.3.2 Mass transfer coefficients of ethyl propanoate in the bolus

Results of mass transfer coefficients of ethyl propanoate in the bolus are presented in Figs. 15.2 and 15.3. Mass transfer coefficients of ethyl propanoate in the bolus (k_B) ranged from 1.84×10^{-7} m/s (cheese Fg with a 50 % dilution) to 2.44×10^{-6} m/s (pure cheese Fg).

No common trend for dilution effect can be distinguished for all of the cheeses. However, two groups with similar behavior could be observed in terms of the firmness level of the cheeses. We therefore performed Kruskal-Wallis tests on each of these groups : cheeses FFm and Fg cheeses Mm and MMg. Rankings are presented in Table 15.2.

- We observed that there was a significant effect of dilution rate for each group at the 5 % level :
- firm matrices (FFm and Fg) have a parabolic shape evolution of their mass transfer coefficient with the addition of saliva in the bolus, with a minimum for the 50 % dilution by saliva (see Figure 15.2).
 - the evolution of mass transfer coefficient with saliva dilution for soft matrices (Mm and MMg) highlights three groups of products (see Figure 15.3) :
 - Intermediate or poor in saliva boluses (pure product, 10s-90p or 50s-50p dilution) have similar and low values of mass transfer coefficient,

TABLE 15.2 – Ranking of mean mass transfer coefficients of ethyl propanoate in the bolus k_B at 35°C according to the dilution rate by saliva (Dunn method, level of significance set at 5 %). Sub-table a : firm cheeses (FFm and Fg); sub-table b : soft cheeses (Mm and MMg). Each letter corresponds to a group. Two groups with no common letters are statistically different at a 5 % level.

Firm cheeses FFm & Fg		
group	mean k_B (m/s)	dilution
a. A	2.35×10^{-6}	pure cheese
A	2.22×10^{-6}	pure saliva
AB	1.25×10^{-6}	10s-90p
AB	1.22×10^{-6}	90s-10p
B	0.27×10^{-6}	50s-50p
Soft cheeses Mm & MMg		
group	mean k_B (m/s)	dilution
b. A	2.22×10^{-6}	pure saliva
AB	1.04×10^{-6}	90s-10p
BC	0.48×10^{-6}	pure cheese
BC	0.45×10^{-6}	50s-50p
C	0.41×10^{-6}	10s-90p

- highly diluted boluses (90s-10p) have an intermediate value,
- pure saliva has the highest mass transfer coefficient value.

The following equations were established to describe the evolution of the mass transfer coefficient (k_B) of ethyl propanoate in the bolus as a function of the cheese/saliva ratio r_{cs} . To do this, non-linear regressions were performed on experimental data for each group based on textural properties :

- $k_B = 7.85 \times 10^{-6} \times r_{cs}^2 - 7.71 \times 10^{-6} \times r_{cs} + 2.05 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0.83$) for the firm cheeses (FFm and Fg)

- $k_B = 3.19 \times 10^{-6} \times r_{cs}^2 - 4.42 \times 10^{-6} \times r_{cs} + 1.77 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0.85$) for the soft cheeses (Mm and MMg)

where $r_{cs} = 0$ for the flavored saliva and $r_{cs} = 1$ for the pure cheese.

The difference in the evolution of the mass transfer coefficient of ethyl propanoate in the bolus according to cheese firmness could be explained by the following assumptions :

1. during the formation of the bolus with hard cheeses, a heterogeneous mixture made of small pieces of cheese bathed in saliva is formed. In that case :
 - (a) for pure cheese boluses, we assumed that the fracturing of flavored watery pockets present in the matrix could promote a rapid transition of ethyl propanoate to the air phase ;
 - (b) for highly diluted boluses (90s-10p), we hypothesized that the small pieces of cheese in the bolus are exhausted in aroma compounds. The measurement of the mass transfer coefficient is therefore similar to the one in flavored saliva ;
 - (c) for intermediate dilutions (50s-50p and 10s-90p), we can assume that a combination of many factors (that must be identified) have to be considered, explaining a moderate transfer of ethyl propanoate to the air phase.
2. during the formation of the bolus with soft cheeses, a homogeneous mixture is formed. In this case, the more the food boluses are diluted, the less viscous they are, and the quicker the transfer of ethyl propanoate into the air phase is.

The different results show that there is a dilution effect on the air/bolus partition coefficient and both a dilution and a product effect (firmness) on the mass transfer coefficient in the bolus for ethyl propanoate. The physico-chemical properties of the aroma compound depending on the bolus state therefore seem to be important for flavor release. Validation of these results was performed with 2-nonanone, which is less volatile and more hydrophobic than ethyl propanoate.

15.1.3.3 Validation with 2-nonanone

For 2-nonanone, the air/bolus partition coefficient was only measured for the saliva and the pure product. We used Buttery's equation to obtain the intermediate air/bolus partition coefficients.

Results are presented in Table 15.3. The air/saliva partition properties of 2-nonanone were on the same order of magnitude as the ones available in the literature for similar aroma compounds (2-octanone and 2-decanone), even if the determination method used (static headspace analysis) or the type of solution (water, water+salts or water+salts+proteins) were different (van Ruth et al., 2001).

TABLE 15.3 – Experimental and calculated air/bolus partition coefficients for 2-nonanone at 35 °C according to the dilution rate by saliva

Cheese	Dilution	Mean K_{AB}	Method
Saliva	pure saliva	$45.68 \pm 2.65 \times 10^{-3}$	PRV
	90s-10p	11.46×10^{-3}	From adapted Buttery equation
FFm	50s-50p	2.87×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	10s-90p	1.64×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	pure cheese	1.32×10^{-3}	PRV
Mm	90s-10p	10.78×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	50s-50p	2.66×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	10s-90p	1.52×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	pure cheese	1.32×10^{-3}	PRV
Fg	90s-10p	17.04×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	50s-50p	4.86×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	10s-90p	2.83×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	pure cheese	2.23×10^{-3}	PRV
MMg	90s-10p	10.32×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	50s-50p	2.52×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	10s-90p	1.44×10^{-3}	From adapted Buttery equation
	pure cheese	1.25×10^{-3}	PRV

The mass transfer coefficients of 2-nonanone into the bolus were then determined with the same dynamic headspace method as described previously. Due to the high level of fat and the low flavoring of cheeses, experiments were at the limit of the method and of the detection of the PTR-MS apparatus. Therefore, only the low-fat cheeses (FFm and Mm) gave usable results. Nevertheless, the trends observed for ethyl propanoate were confirmed (Figs. 15.5 and 15.6) :

- the evolution of the mass transfer coefficient of 2-nonanone with the saliva/cheese ratio for the firm cheese FFm showed a parabolic shape ;
- three groups were obtained from the evolution of the mass transfer coefficient of 2-nonanone with the saliva/cheese ratio for the firm cheese Mm.

This step allowed us to validate the experimental and modeling approach on a more hydrophobic aroma compound than ethyl propanoate. Though, additional measurements with cheeses of interme-

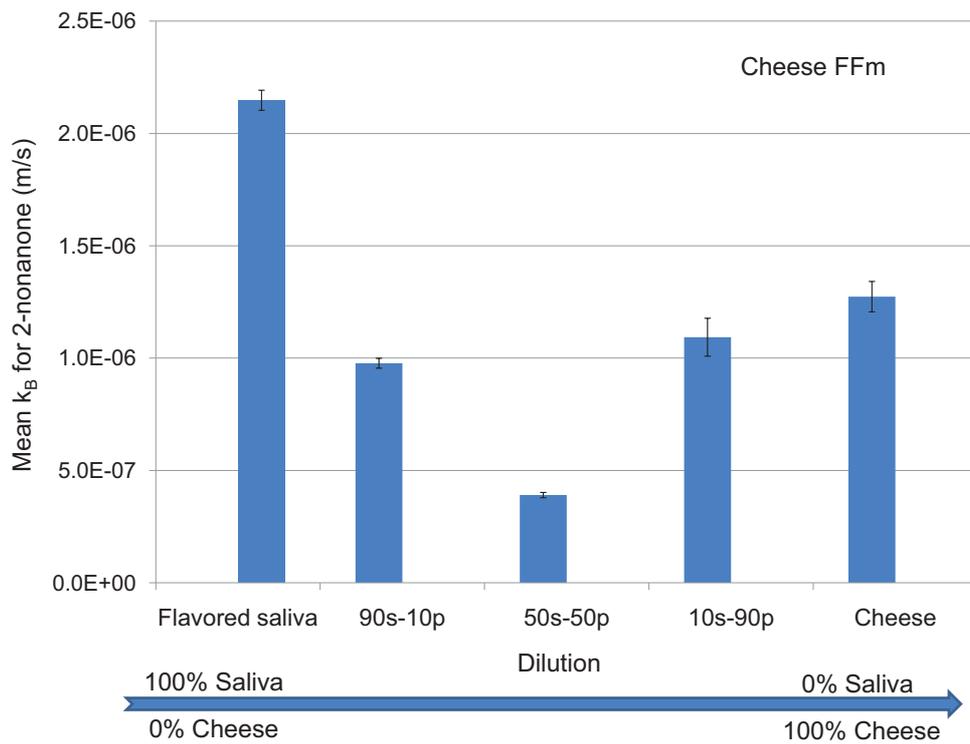


FIGURE 15.5 – Mass transfer coefficient and associated standard deviation of 2-nonanone in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of cheese FFm.

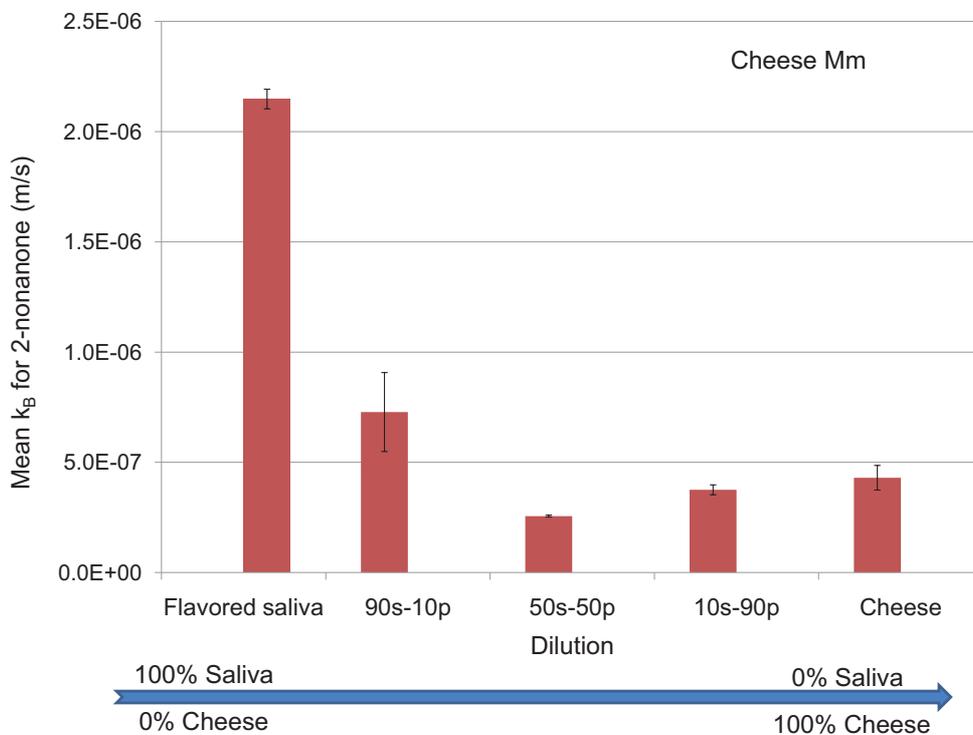


FIGURE 15.6 – Mass Mass transfer coefficient and associated standard deviation of 2-nonanone in the bolus (k_B) at 35°C as a function of saliva dilution : case of cheese Mm.

diate texture and composition or with other aroma compounds could help to confirm those results and to gain insight on the mechanisms that explain the different behaviors observed in this study.

15.1.4 Conclusions and discussion of potential application to modeling of flavor release

This study investigated the evolution of physico-chemical properties of boluses made of cheese and saliva at different stages of oral processing. It was observed that regardless of the cheese considered, the air/bolus partition coefficients for ethyl propanoate increase with the amount of saliva incorporated. For the mass transfer coefficients of ethyl propanoate within the bolus, two different trends were observed, depending on the level of firmness of cheeses.

These results have been validated with a less volatile and more hydrophobic aroma compound (2-nonanone) on low-fat cheeses.

These findings show that mastication and mixing with saliva changes the physico-chemical properties of aroma compounds in food boluses. Those properties are key parameters for determining flavor release during food consumption. As a consequence, their evolution during food consumption strongly affects aroma release.

Therefore, in terms of mechanistic modeling of flavor release during consumption of a solid food, those parameters have to be integrated into physical equations to give reliable predictions. Empirical regressions depending on saliva dilution were performed in this study to predict the physico-chemical properties of the aroma compound during bolus formation.

For the investigation of other complex foods and aroma compounds, the present experimental design could be difficult to perform. In that case, we would recommend using the adapted Buttery equation, which led to good predictions of air/bolus partition coefficients during the dynamic formation of the bolus. Considerable time can be saved by using this simple equation.

For the evolution of the mass transfer coefficient in the bolus with saliva dilution, we found that the structure of the products plays a key role. The trends observed for our specific foods and aroma compounds could not be easily predictable. Therefore, this type of determination is of great importance for the modeling approach and should be performed for each type of food investigated.

This study allowed us to better understand and predict the dynamics of the evolution of aroma compound transfer properties in solid food products during simulated oral processing. These results are useful tools that can be integrated into mechanistic models for *in vivo* flavor release prediction during the eating of solid foods.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the French National Research Agency (ANR) project “SensInMouth” for financial support. The authors gratefully acknowledge David Forest for technical assistance and Gail Wagman for revising the English version of the manuscript.

APPENDIX A (cf. section 9.3 page 141)

Nous venons de voir, à l'aide de mesures expérimentales *in vitro*, que les propriétés physico-chimiques des composés d'arôme évoluent lors de la formation du bol alimentaire. Nous allons à présent voir comment ces paramètres et ceux liés à l'individu influencent les cinétiques de libération des composés d'arôme étudiés. Pour cela, nous allons dans un premier temps analyser l'évolution des différentes variables de notre modèle. Puis, nous effectuerons par la suite une analyse de sensibilité. Enfin, nous observerons les cinétiques de libération obtenues *in vivo*, et nous les comparerons avec les simulations de notre modèle.

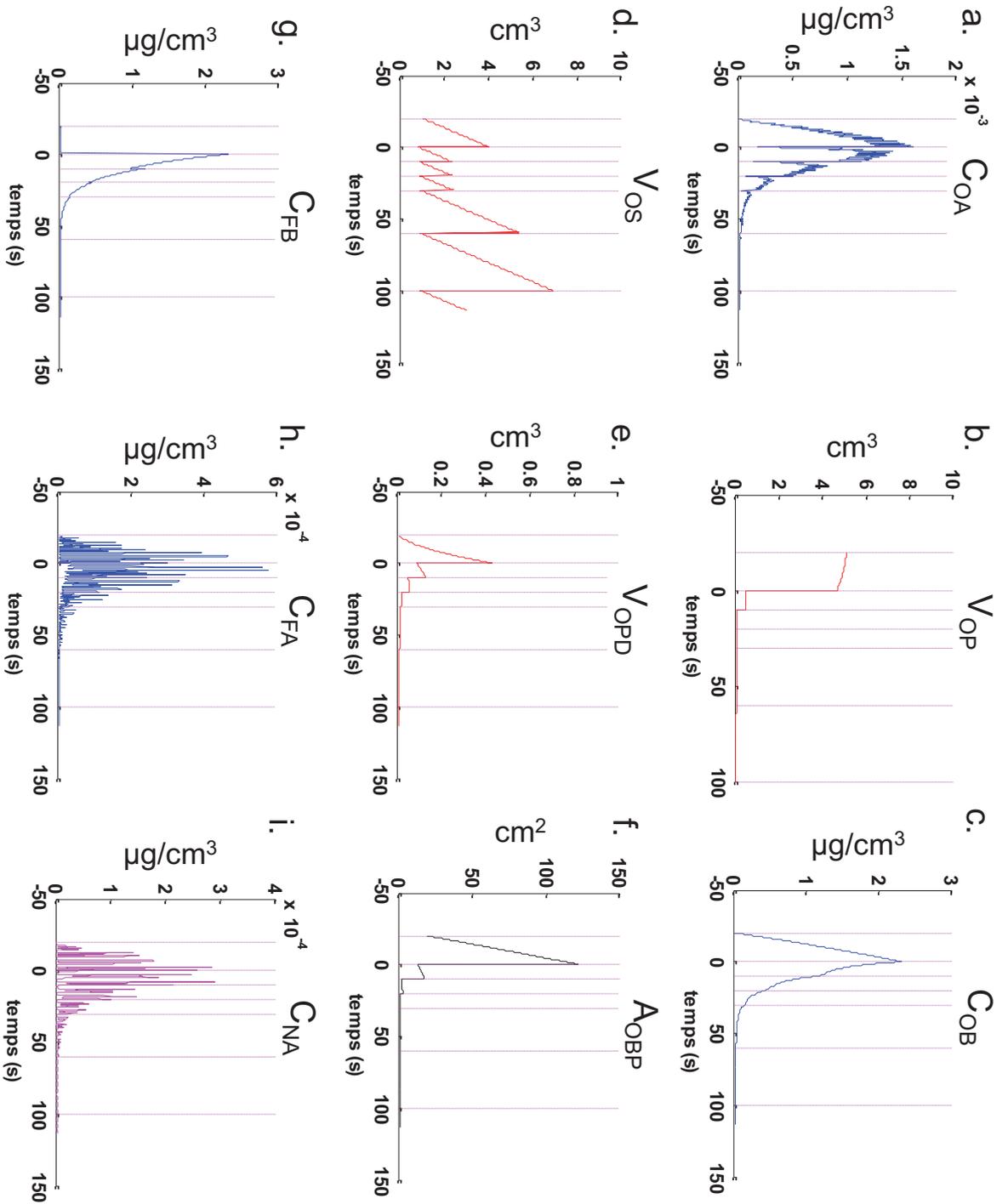


FIGURE 15.7 – Evolution des variables du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit solide : concentration en composé d'arôme dans l'air de la cavité orale C_{OA} (a), volume de produit V_{OP} (b), concentration en composé d'arôme dans la phase liquide du bol en bouche C_{OB} (c), volume de salive présent en bouche V_{OS} (d), volume de produit dissout dans la phase liquide du bol V_{OPD} (e), surface d'échange entre les phases solide et liquide du bol en bouche A_{OBP} (f), concentration en composés d'arôme dans le dépôt tapissant les parois du pharynx C_{FB} (g), concentration en composés d'arôme dans l'air du pharynx C_{FA} (h), concentration en composés d'arôme dans l'air de la cavité nasale C_{NA} (i). Exemple de la consommation d'un morceau de matrice fromagère FFn. Le temps 0 correspond à l'instant de la première déglutition. Le temps de mis en bouche et les déglutitions successives sont indiquées par des traits verticaux.

15.2 Evolution des variables du modèle lors de la consommation de la matrice fromagère FFm et relations avec les mécanismes de libération considérés

La figure 15.7 montre l'évolution des variables du modèle de libération des composés d'arôme au cours de la consommation d'un morceau de matrice fromagère FFm. 30 secondes de mastication avant la première déglutition ont été considérées, puis quatre déglutitions successives, espacées de 10 secondes chacune. Enfin, deux autres déglutitions beaucoup plus espacées ont également été rajoutées sur la fin de la consommation (60 et 100 secondes après la première déglutition).

15.2.1 Evolution des volumes des différents sous-compartiments du modèle (V_{OP} , V_{OS} et V_{OPD})

Nous observons que **le volume de produit présent en bouche V_{OP} diminue légèrement pendant la phase de mastication précédant la première déglutition (figure 15.7b). Ceci est dû au phénomène de dissolution (cf. équation 7.8 page 121). Il diminue ensuite brusquement lors de la déglutition, et passe ainsi d'un volume de 5 à moins de 1 cm³. Le modèle suppose en effet que, suite à la déglutition, seule une petite partie de produit reste en bouche (déterminée à partir de la fraction de bol restant dans la bouche r_{BB} , cf. paragraphe 7.3.5.1 page 125). Le principal phénomène responsable de la diminution de produit est donc la déglutition, la dissolution n'ayant qu'une contribution relativement mineure.**

L'évolution du **volume de salive présent en bouche V_{OS} est dépendante de la vitesse d'incorporation de salive dans la phase liquide du bol Q_{OS} (figure 15.7d). Autrement dit, plus le temps de mastication avant une déglutition sera long, plus ce volume sera important. On observe ici qu'il varie linéairement puisque la vitesse d'incorporation de la salive dans le bol est supposée constante.** 4 mL de salive se sont accumulés en bouche avant la première déglutition. Par la suite, chaque déglutition ramène le volume de salive en bouche à une valeur basale, déterminée d'après des valeurs de la littérature (Lagerlof et Dawes, 1984). Puis, lors des intervalles de consommation secondaires (~10 secondes), 2 mL de salive sont en moyenne incorporés au bol.

Enfin, **le volume de produit dissout dans la phase liquide du bol V_{OPD} présente une évolution équivalente à la perte de volume du produit non dissout (figure 15.7e). Sa contribution dans le volume total de la phase liquide du bol est mineure comparée au volume de salive incorporé.**

15.2.2 Evolution de la surface d'échange entre les phases solide et liquide du bol en bouche (A_{OBP})

La surface d'échange entre les phases solide et liquide du bol en bouche A_{OBP} évolue rapidement avant la première déglutition (figure 15.7f). Dans l'exemple présenté sur la figure 15.7, elle est multipliée par un facteur 6 à cause de la fragmentation du produit due à la mastication, et passe de 20 à 120 cm² en 30 secondes. Ceci est comparable à ce qui a été observé dans une étude précédente (de Loubens et al., 2011). Puis, la surface d'échange diminue très fortement lors de la déglutition. Sa variation entre les déglutitions secondaires est beaucoup moins marquée. Cela s'explique par la faible quantité de produit restant en bouche au cours de ces étapes (mêmes observations que pour l'évolution du volume de produit non dissout restant en bouche).

15.2.3 Evolution des concentrations en composés d'arôme dans les différents sous-compartiments de la sphère oro-naso-pharyngée (C_{OB} , C_{OA} , C_{FB} , C_{FA} et C_{NA})

Avant la première déglutition, la concentration en composés d'arôme dans la phase liquide du bol en bouche C_{OB} augmente par l'apport de composés d'arôme issus du produit. Lors de la phase précédant la première déglutition, le volume de produit en bouche est important et la surface d'échange A_{OBP} augmente, ce qui favorise l'augmentation de C_{OB} . Au moment de la déglutition, le volume de produit et la surface d'échange A_{OBP} diminuent brusquement. Par la suite, le transfert de composés d'arôme vers l'air et la dilution par la salive deviennent les phénomènes prépondérants : il y a donc plus de disparition que d'apport de composés d'arôme dans la phase liquide du bol, ce qui explique la diminution observée après la première déglutition.

La concentration en composés d'arôme dans l'air de la cavité orale C_{OA} augmente jusqu'à la déglutition (figure 15.7a). L'ouverture du vélopharynx engendre les petites dépressions cycliques de la concentration. La déglutition crée un renouvellement de l'air et donc une brusque diminution de la concentration à cet instant. Du fait que la bouche soit ventilée (et donc que l'air soit rapidement renouvelé), il n'y a pas d'accumulation de composés d'arôme entre les déglutitions. L'évolution de la libération de C_{OA} suit donc globalement celle du flux de composés d'arôme apporté par le bol ϕ_{OAB} (cf. équation 7.2 page 120) (et donc la cinétique de C_{OB} , compte tenu du coefficient de partage).

La concentration en composés d'arôme dans le dépôt tapissant les parois du pharynx C_{FB} est nulle lors de la phase de consommation précédant la première déglutition, puisqu'il n'y a pas encore de dépôt à ce moment là (figure 15.7g). Suite à la déglutition, une partie de la fraction liquide de bol vient se déposer au niveau du pharynx, et cette couche s'épuise petit à petit en composés d'arôme (phénomène de transfert de matière vers l'air du pharynx). Au moment des déglutitions secondaires, le dépôt est renouvelé par du bol issu de la cavité orale. Toutefois, le dépôt nouvellement apporté est déjà appauvri en composés d'arôme, ce qui explique la diminution générale observée pour C_{FB} .

La concentration en composés d'arôme dans l'air du pharynx C_{FA} reçoit des composés d'arôme du bol tapissant les parois du pharynx et de l'air de la cavité orale à chaque ouverture du vélopharynx (pics mineurs observés sur la courbe) (figure 15.7h). Globalement, la cinétique de la concentration en composés d'arôme dans l'air du pharynx C_{FA} suit la même allure que celle de la concentration en composé d'arôme dans l'air de la cavité orale C_{OA} .

La concentration en composés d'arôme dans l'air de la cavité nasale C_{NA} évolue de façon similaire à celle de l'air du pharynx C_{FA} mais à un facteur de dilution près (figure 15.7i). A chaque inspiration, de l'air frais dépourvu de composés d'arôme entre dans le nez, ce qui explique que le signal de C_{NA} revienne à zéro.

15.3 Analyse de sensibilité du modèle

La sortie du modèle étudiée ici est la concentration en composés d'arôme dans la cavité nasale. On rappelle que la phase 1 de la cinétique de libération correspond à la durée de consommation avant la première déglutition, et que la phase 2 correspond à la durée de consommation suivant la première déglutition (cf. section 10.3 page 151 de la partie Matériels et Méthodes).

Deux types d'analyse de sensibilité ont été effectuées :

- une analyse de sensibilité prenant en compte l'intensité totale du signal (analyse de sensibilité en absolu) ;

- une analyse de sensibilité prenant en compte uniquement la dynamique de libération (analyse de sensibilité en relatif).

Les valeurs des paramètres testés sont résumées dans le tableau 15.4. Pour les deux types d'analyse, une courbe de référence a été établie de la façon suivante :

- la valeur moyenne de chaque paramètre a été utilisée (cf. colonne « Point central » du tableau 15.4) ;
- les propriétés physico-chimiques du propanoate d'éthyle et de la matrice fromagère FFm ont été conservées ;
- les durées de consommation considérées sont les mêmes que celles utilisées lors de la présentation de l'évolution des variables du modèle (cf. paragraphe 15.2).

Puis, chaque paramètre a subi une variation d'un facteur 2 (augmentation et diminution) afin de voir son effet sur la cinétique de libération. Le même facteur de variation a été choisi pour tous les paramètres afin de faciliter les comparaisons. La valeur retenue ($\times 2$; $/2$) est compatible avec la gamme de variation observée expérimentalement pour la plupart des paramètres physiologiques et physico-chimiques.

15.3.1 Analyse de sensibilité de l'intensité absolue de la libération

Dans cette analyse, la courbe de référence et les courbes obtenues en modifiant les valeurs des paramètres ont été normalisées en les divisant par la valeur maximale de la courbe de référence. Le facteur de normalisation est le même pour toutes les courbes et conserve donc l'effet des paramètres sur l'intensité globale du signal.

15.3.1.1 Résultats de l'analyse de sensibilité

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 15.5 et indiquent que :

- **les paramètres physiologiques tels que la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation Q_{OS} , la fréquence respiratoire F_R et la surface de contact entre l'air et le bol en bouche A_{OAB} influencent très fortement l'ensemble de la cinétique de libération.** Par exemple, plus la fréquence respiratoire est élevée, plus l'air en bouche est appauvri rapidement en composés d'arôme, induisant un maximum d'intensité et une persistance aromatique plus faibles (figure 15.8a). D'autres paramètres tels que la fréquence masticatoire, et les volumes de nez et de pharynx influencent également l'ensemble de la cinétique, mais de façon plus modérée ;
- **les paramètres physico-chimiques tels que la vitesse de dissolution du produit v et le coefficient de transfert de matière dans le bol en bouche k_{OB} influencent très fortement l'ensemble de la cinétique de libération.** Par exemple, une vitesse de dissolution du produit ou un coefficient de transfert de matière en bouche élevés entraînent une libération plus intense en composés d'arôme lors de la phase 1, ainsi qu'une persistance plus longue au cours de la phase 2 (figure 15.8b) ;
- **la durée de la phase 1 Δ_{conso} présente un effet important sur l'allure de la phase 1 de la courbe ainsi que sur l'intensité maximale atteinte (plus la phase 1 est longue, plus la libération au cours de cette phase est importante, cf. figure 15.8c).** Le volume de salive en bouche présente également un léger effet sur cette même phase ;
- **la fraction de bol restant en bouche après la première déglutition r_{BB} , la surface d'échange entre l'air et le bol dans le pharynx A_{FAB} ainsi que l'épaisseur de bol résiduel dans le pharynx e ont un effet modéré uniquement sur la phase 2 de la courbe.** Par exemple, plus la fraction de bol restant en bouche augmente, plus la libération au cours de la phase 2 est importante (effet similaire pour la surface d'échange entre l'air et le bol dans le pharynx) ;

Tableau 15.4 – Valeurs des paramètres testés lors des analyses de sensibilité du modèle de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide (cas de la matrice fromagère FFM, et du composé d'arôme propanoate d'éthyle)

Liste des paramètres	Symbole	Unités	Min	Point central	Max
Volume de salive dans la cavité orale	V_{OS}	cm ³	0.5	1.0	2.0
Volume d'air moyen dans la cavité orale	V_{OAmoy}	cm ³	20	40	80
Variation de volume lors de la mastication	ΔV_{OA}^{*1}	%	10 (0)	20 (10)	40 (20)
Vitesse d'incorporation moyenne de la salive au cours de la consommation	Q_{OS}	cm ³ /s	0.075	0.15	0.3
Fréquence d'ouverture du vélopharynx	$fr_{ouverture}^{*1}$	nb coups dents/s	1.5 (0.3)	3 (1.5)	9 (3)
Durée de la mastication initiale	A_{conso}	s	10	20	40
Fréquence respiratoire	F_R	nb cycles/s	0.1	0.2	0.4
Volume courant	V_C	cm ³	450	900	1800
Volume de produit dans la cavité orale	V_{Op}	cm ³	2.5	5.0	10.0
Vitesse de dissolution	ν	cm/s	1.5×10^{-4}	3.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans la cavité orale	k_{OB}^{*2}	cm/s	Equation (A)/2	Equation (A)	Equation (A)x2
Coefficient de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}^{*3}	*	Equation (B)/2	Equation (B)	Equation (B)x2
Surface d'échange air/bol dans la cavité orale	A_{OAB}	cm ²	60	120	240
Ratio de bol restant en bouche	r_{BB}	%	5	10	20
Volume d'air dans le pharynx	V_{FA}	cm ³	15	30	60
Surface d'échange air/bol dans le pharynx	A_{FAB}	cm ²	32.5	65	130
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans le pharynx	k_{FB}^{*2}	cm/s	Equation (A)/2	Equation (A)	Equation (A)x2
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{FAB}^{*3}	*	Equation (B)/2	Equation (B)	Equation (B)x2
Épaisseur de produit résiduel dans le pharynx	e	cm	7.5×10^{-4}	1.5×10^{-3}	0.003
Volume d'air dans la cavité nasale	V_{NA}	cm ³	10	20	40

* : les valeurs sont exprimées en rapport sans dimension de concentrations massiques.

*1 : pour ces paramètres, la gamme de variations modifiée est indiquée entre parenthèses.

*2 : l'équation (A) a été déterminée au paragraphe 15.1.3.2 :

$k_{OB} = k_{FB} = 7.85 \times 10^{-6} \times r_{cs}^2 - 7.71 \times 10^{-6} \times r_{cs} + 2.05 \times 10^{-6}$ avec r_{cs} le ratio produit/fraction liquide du bol ($r_{cs} = 0$ s'il n'y a pas de produit).

*3 : l'équation (B) a été déterminée au paragraphe 15.1.3.1 :

$K_{AB} = K_{FB} = 2.18 \times 10^{-2} \times r_{cs}^2 - 3.82 \times 10^{-2} \times r_{cs} + 2.63 \times 10^{-2}$ avec r_{cs} le ratio produit/fraction liquide du bol ($r_{cs} = 0$ s'il n'y a pas de produit).

- les autres paramètres ne présentent pas ou peu d'effet sur la cinétique de libération dans la gamme de variation étudiée.

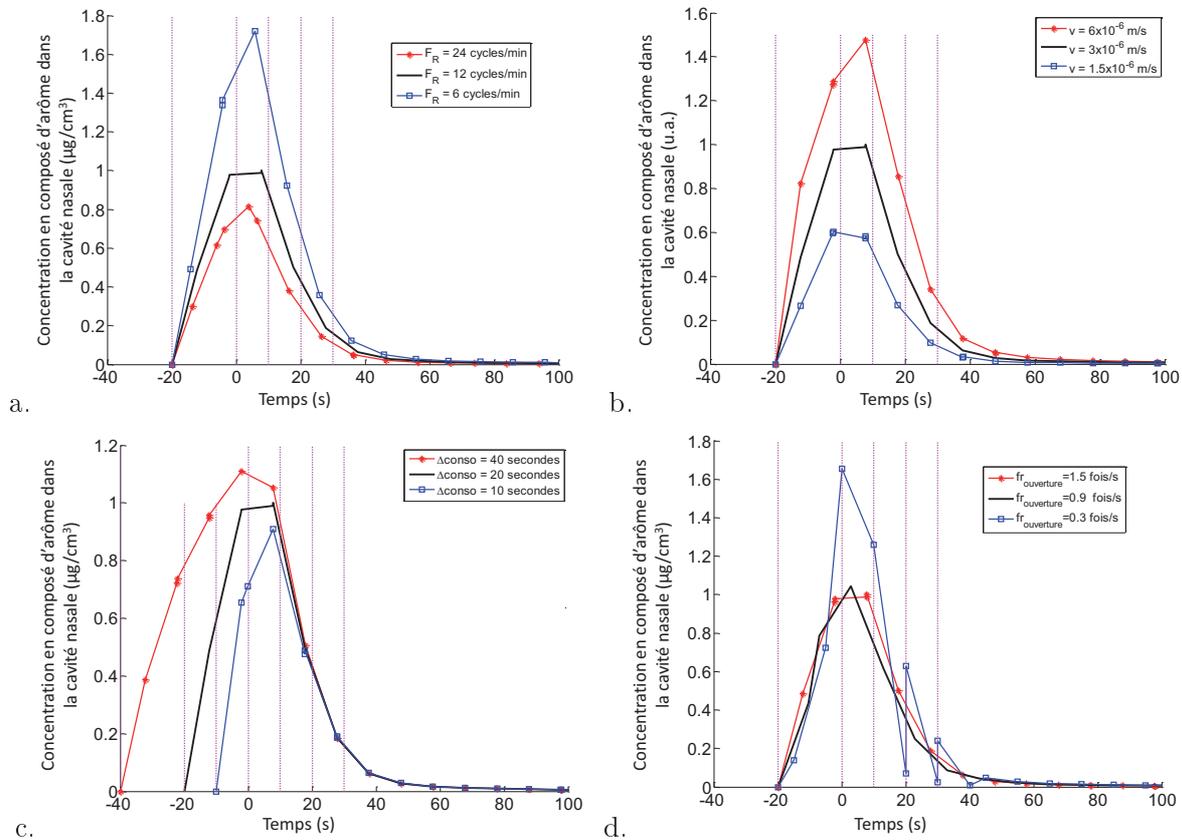


FIGURE 15.8 – Principaux résultats de l'analyse de sensibilité du modèle prenant en compte la dynamique de libération et l'intensité totale du signal, lors de la consommation d'une matrice fromagère FFm aromatisée avec du propanoate d'éthyle. Etude de l'effet de la fréquence respiratoire F_R (a), de la vitesse de dissolution du produit dans la phase liquide du bol v (b), de la durée de la phase 1 de la courbe $\Delta conso$ (c) et de la fréquence d'ouverture du vélopharynx $fr_{ouverture}$ (d).

Les résultats présentés ci-dessus nous permettent, de façon indirecte, de voir l'effet du flux d'air provenant de la bouche lors de l'ouverture du vélopharynx (Q_{OA}) sur les courbes de libération. En effet, **deux paramètres ont un effet sur ce flux d'air Q_{OA}** :

- la **fréquence masticatoire** $fr_{mastication}$, qui n'est utilisée dans le modèle que dans la loi de variation de Q_{OA} (cf. paragraphe 7.3.1.3 de la partie Modélisation : nous avons supposé que la fréquence d'ouverture du vélopharynx $fr_{ouverture}$ était égale à la fréquence masticatoire de l'individu $fr_{mastication}$, soit : $Q_{OA}(t) = 2 \times \pi \times fr_{mastication} \times \Delta V_{OA} \times \cos(2 \times \pi \times fr_{mastication} \times t)$);
- l'**amplitude d'ouverture de la bouche au cours de la consommation** ΔV_{OA} .

La présente analyse de sensibilité nous montre que l'amplitude et la fréquence d'ouverture du vélopharynx n'ont que peu d'influence sur la cinétique de libération des composés d'arôme. Toutefois, nous n'avons que très peu d'information sur la véritable gamme de variation ces deux paramètres en conditions réelles.

Afin de mieux évaluer l'influence du flux d'air provenant de la bouche lors de l'ouverture du vélopharynx Q_{OA} (cf. paramètres présentant un astérisque dans le tableau 15.4), nous avons décidé d'élargir les intervalles de valeurs à tester pour ces deux paramètres. Pour cela, nous

Tableau 1.5.5 – Récapitulatif de l'effet des différents paramètres du modèle sur la cinétique de libération des composés d'arôme (analyse de sensibilité en absolu). Cas de la consommation d'une matrice fromagère F1m aromatisée avec du propamate d'éthyle. Les signes « + » indiquent l'intensité de l'effet (+ : effet faible, ++ : effet modéré, +++ : effet très prononcé sur la cinétique de libération). « Cref » est l'abréviation pour courbe de référence, « Cmin » pour la courbe obtenue en divisant par deux le paramètre testé, et « Cmax » pour la courbe obtenue en multipliant par deux le paramètre testé.

Paramètres	Symboles	Localisation de l'effet	Intensité de l'effet	Sens de l'évolution quand paramètre ↗ (x2)...
Vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol en bouche au cours de la consommation	Q_{os}		+++	Imax ↘ (40%) et + tôt, durée et intensité lors de la phase 2 ↘
Fréquence d'ouverture du vélopharynx	$f_{ouverture}$		++	Imax ↘ (40% entre Cref et Cmin) et + tôt
Fréquence respiratoire	F_R		+++	Imax ↘ (20% entre Cref et Cmax, 80% entre Cref et Cmin), intensité lors de la phase 2 ↘
Volume courant	V_C	Effet sur l'ensemble de la cinétique (phase tot)	+++	Imax ↘ (25% entre Cref et Cmax, 50% entre Cref et Cmin), intensité lors de la phase 2 ↘
Vitesse de dissolution du produit dans la phase liquide du bol	ν		+++	Imax ↗ (50% entre Cref et Cmax, 40% entre Cref et Cmin), intensité lors de la phase 2 ↗
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans la cavité orale	k_{ob}		+++	Imax ↗ (80% entre Cref et Cmax, 30% entre Cref et Cmin), intensité lors de la phase 2 ↗
Surface d'échange air/bol dans la cavité orale	A_{oAB}		+++	Imax ↗ (80% entre Cref et Cmax, 30% entre Cref et Cmin) et + tôt, intensité lors de la phase 2 ↗
Volume d'air dans le pharynx	V_{FA}		++	Imax ↘ (15%), intensité lors de la phase 2 ↘
Volume d'air dans la cavité nasale	V_{NA}		++	Imax ↘ (20%), intensité lors de la phase 2 ↘
Durée de la mastication initiale	$\Delta conso$	Effet sur la phase de mastication uniquement (phase 1)	+++	Imax ↗ (10%) et + tôt
Volume de salive dans la cavité orale	V_{os}		+	Imax ↘ (20%)
Fraction de bol restant en bouche	r_{BB}		+	Imax ↗ (20% entre Cref et Cmax), durée et intensité lors de la phase 2 ↗
Surface d'échange air/bol dans le pharynx	A_{FAB}	Effet sur la phase suivant la 1ère déglutition (phase 2)	++	Imax ↗ (15 à 20%), intensité lors de la phase 2 (léger) ↗
Épaisseur	e		+	Imax ↗ (léger) (10%), intensité lors de la phase 2 (léger) ↗
Volume d'air moyen dans la cavité orale	V_{OAmoy}			
Variation volume lors de la mastication	ΔV_{OA}			
Volume de produit dans la cavité orale	V_{OP}	Pas d'effet majeur sur la cinétique de libération		
Coefficient de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}		Pratiquement aucun effet	
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{FAB}			
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans le pharynx	k_{FB}			

avons effectué :

- une variation de l'ouverture de la bouche (ΔV_{OA}) de 0 à 20 % du volume de la bouche. La borne 0 indique une absence d'ouverture vélopharyngienne au cours de la consommation.
- et une variation de la fréquence d'ouverture du vélopharynx ($fr_{ouverture}$), entre la fréquence respiratoire (valeur minimale) et la fréquence masticatoire (valeur maximale).

Les résultats de cette analyse de sensibilité complémentaire nous permettent d'observer qu'à la fois l'amplitude (cf. figure 15.8d) et la fréquence d'ouverture du vélopharynx (résultats non présentés) ont un effet sur l'allure des courbes de libération. Cet effet est particulièrement marqué sur l'intensité du maximum de la courbe.

15.3.1.2 Les paramètres responsables des variabilités inter-individuelles

D'après les résultats de cette analyse de sensibilité en absolu, certains paramètres physiologiques vont influencer la cinétique de libération (non normalisée) des composés d'arôme plus que d'autres. Ces paramètres auront d'autant plus d'influence qu'ils présentent une grande variabilité au sein de la population. Dans le cas de notre étude, la variabilité inter-individuelle sur chaque paramètre physiologique est présentée dans le tableau 15.6.

Tableau 15.6 – Variations inter-individuelles des paramètres physiologiques mesurés sur le panel du projet SensInMouth (50 sujets), et leurs effets sur la cinétique de libération des composés d'arôme. Les signes « + » indiquent l'intensité de l'effet (+ : effet faible, ++ : effet modéré, +++ : effet très prononcé sur la cinétique de libération).

Liste des paramètres	Symbole	% de variation des données expérimentales	Intensité de l'effet sur la cinétique de libération
Vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de consommation	Q_{OS}	70	+++
Fraction de bol restant en bouche suite à la déglutition	r_{BB}	70	+
Volume d'air dans la cavité nasale	V_{NA}	50	++
Volume d'air dans le pharynx	V_{FA}	40	++
Durée de la mastication initiale	$\Delta conso$	30	+++
Fréquence respiratoire au repos	F_R	25	+++
Volume courant	V_C	25	+++
Volume d'air moyen dans la cavité orale	V_{OAmoy}	25	Pratiquement aucun effet
Fréquence masticatoire	$fr_{mastication}$	15	++
Surface d'échange air/bol dans la cavité orale	A_{OAB}	15	+++

Finalement, ce sont les paramètres présentant à la fois une forte variabilité inter-individuelle et une forte influence sur la cinétique de libération qui seront responsables de la diversité des profils de libération (non normalisés) observés *in vivo* (croisement des tableaux 15.5 et 15.6). **Dans le cas de notre étude, on retrouve parmi les paramètres les plus influents (indiqués en gras dans le tableau 15.6) :**

- la vitesse d'incorporation moyenne de salive au bol alimentaire lors de la consommation Q_{OS} (70 % de variation) ;

- la fraction de bol restant en bouche suite à la première déglutition r_{BB} (70 % de variation);
- le volume de la cavité nasale V_{NA} (50 % de variation);
- le volume du pharynx V_{FA} (40 % de variation);
- la durée de la phase 1 Δ_{conso} (30 % de variation).

15.3.1.3 Les paramètres responsables des variabilités inter-produits

Les résultats de l'analyse de sensibilité en absolu présentés dans le tableau 15.5 montrent que le coefficient de transfert de matière des composés d'arôme en bouche et la vitesse de dissolution des matrices fromagères dans le bol jouent un rôle fondamental dans la libération des composés d'arôme.

Ces paramètres auront d'autant plus d'influence qu'ils présentent une grande variabilité entre les matrices fromagères étudiées. Dans le cas de notre étude, la variabilité inter-produits sur chaque paramètre physico-chimique est présentée dans le tableau 15.7. On remarque que la vitesse de dissolution du produit dans le bol alimentaire v ne varie pas beaucoup d'une matrice fromagère à l'autre (seulement 20 % de variation). En revanche, le coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dans le bol k_{OB} varie de façon considérable (jusqu'à 80 % de variation, entre la salive et les matrices fromagères pures, cf. tableau 15.7). En outre, les cinétiques d'évolution de ce paramètre sont très différentes entre les matrices fromagères molles et les matrices fromagères fermes de l'étude (cf. section 15.1). Le coefficient de transfert de matière au sein du bol va donc être en partie responsable des différents profils (non normalisés) de libération des composés d'arôme observés *in vivo* entre produits.

Tableau 15.7 – Variations des paramètres physico-chimiques du pronanoate d'éthyle et de la vitesse de dissolution des matrices fromagères lors de l'étude sur les produits solides. Les signes « +++ » indiquent un effet très prononcé sur la cinétique de libération.

Liste des paramètres	Symbole	% de variation des données expérimentales	Intensité de l'effet sur la cinétique de libération
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans la cavité orale	k_{OB}	80	+++
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans le pharynx	k_{FB}	80	Pratiquement aucun effet
Coefficient de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}	50	Pratiquement aucun effet
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{FAB}	50	Pratiquement aucun effet
Vitesse de dissolution du produit dans la phase liquide du bol alimentaire	v	20	+++

N.B. : le pourcentage de variation indiqué dans le tableau est calculé sur l'ensemble des valeurs déterminées expérimentalement sur les 4 matrices fromagères et la salive artificielle aromatisée, et pour les différents taux de dilutions testés lors de l'étude sur les bols modèles présentée à la section 15.1.

15.3.2 Analyse de sensibilité du modèle tenant compte de la dynamique de libération

Dans cette analyse en relatif, chacune des courbes a été divisée par sa propre intensité maximale. Cette procédure correspond à celle qui sera appliquée lors de la comparaison des prédictions du modèle avec les cinétiques de libération expérimentales. L'intensité est exprimée en unités arbitraires. Par rapport à la précédente analyse de sensibilité, une partie de l'information (notamment sur les différences d'intensités maximales atteintes) est perdue. En conséquence, les différences entre les courbes sont très fortement amoindries.

Les résultats obtenus lors de cette analyse sont présentés dans le tableau 15.8. **Ils indiquent que globalement, seules la vitesse d'incorporation moyenne de salive au bol Q_{OS} et la durée de la phase 1 $\Delta conso$ présentent une forte influence sur l'ensemble de la cinétique.**

La figure 15.9a nous montre qu'une augmentation de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol Q_{OS} entraîne une diminution de la persistance aromatique (renouvellement des dépôts de bol en bouche et dans le pharynx par apport de salive fraîche).

Nous observons également que plus la durée de la phase 1 est importante, plus la cinétique de libération des composés d'arôme avant la déglutition est modifiée (figure 15.9b).

Les autres paramètres qui présentaient un fort impact sur l'ensemble de la cinétique lors de l'analyse de sensibilité en absolu n'ont plus que de légers effets.

Tout comme précédemment, nous avons étendue la gamme de variation de deux paramètres, afin de mieux appréhender l'effet du flux d'air provenant de la bouche lors de l'ouverture du vélopharynx Q_{OA} sur les courbes de libération. Pour cela, nous avons fait varier :

- l'ouverture de la bouche ΔV_{OA} de 0 à 20 % du volume de la bouche ;
- et la fréquence d'ouverture du vélopharynx $f_{ouverture}$, entre la fréquence respiratoire F_R (valeur minimale) et la fréquence masticatoire $f_{masticatoire}$ (valeur maximale).

Les résultats de cette analyse complémentaire nous permettent d'observer qu'à la fois l'amplitude et la fréquence d'ouverture du vélopharynx ont un effet sur l'allure des courbes de libération (figures 15.9 c et d).

D'après les résultats de cette analyse de sensibilité, nous pouvons conclure que les paramètres présentant à la fois une forte variabilité inter-individuelle et une forte influence sur les cinétiques de libération seront responsables de la diversité des profils *in vivo* normalisés (croisement des tableaux 15.6 et 15.8). **Dans le cas de notre étude, ces paramètres sont les suivants :**

- la vitesse d'incorporation moyenne de salive au bol alimentaire lors de la consommation Q_{OS} (70 % de variation) ;
- la durée de la phase 1 $\Delta conso$ (30 % de variation) ;
- les comportements d'ouverture (fréquence et amplitude) du vélopharynx des individus. Nous n'avons pas le pourcentage de variation de ces paramètres pour les sujets de notre étude. Toutefois, une étude de Matsuo et al. (2010) montre que la fréquence d'ouverture du vélopharynx varie fortement selon les individus (entre 30 à 100 % des cycles masticatoires lors de la consommation de différents types d'aliments).

Ces résultats sont différents de ceux trouvés lors de la consommation d'un fluide newtonien, où l'épaisseur de bol résiduel dans le pharynx, le coefficient de transfert de matière au sein du bol et la fréquence respiratoire étaient les trois paramètres majeurs gouvernant la libération aromatique en relatif (cf. article Doyennette et al., 2011 présenté dans le chapitre 14). Cette différence s'explique par un temps séjour du produit solide en bouche $\Delta conso$ beaucoup plus long dans le cas de la mastication, ce qui permet la sécrétion de volumes de salive importants.

Tableau 15.8 – Récapitulatif de l'effet des différents paramètres du modèle sur la cinétique de libération des composés d'arôme (analyse de sensibilité en relatif). Cas de la consommation d'une matrice fromagère Ffm aromatisée avec du propanoate d'éthyle. Les signes « + » indiquent l'intensité de l'effet (+ : effet faible, ++ : effet modéré, +++ : effet très prononcé sur la cinétique de libération). « Cref » est l'abréviation pour courbe de référence, « Cmin » pour la courbe obtenue en divisant par deux le paramètre testé, et « Cmax » pour la courbe obtenue en multipliant par deux le paramètre testé.

Paramètres	Symboles	Localisation de l'effet	Importance de l'effet	Sens de l'évolution quand paramètre ↗ (x2)...
Flux d'incorporation de salive au bol de la bouche au cours de la consommation	Q_{os}	Effet sur l'ensemble de la cinétique (phase tot)	+++	Imax + tôt, durée et intensité lors de la phase 2 ↘
Fréquence d'ouverture du vélopharynx	$f_{ouverture}$		+	Localisation Imax variable, intensité lors de la phase 2 ↘
Fréquence respiratoire	F_r	Effet sur l'ensemble de la cinétique (phase tot)	+	Imax ↘ (20% entre Cref et Cmax, 80% entre Cref et Cmin), intensité lors de la phase 2 ↘
Fraction de bol restant en bouche	r_{RB}		+	Durée et intensité lors de la phase 2 ↗
Vitesse de dissolution du produit dans la phase liquide du bol	ν		+	Imax + tard, intensité lors de la phase 2 ↗
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans la cavité orale	k_{OB}		+	Imax + tôt, intensité lors de la phase 2 ↘
Surface d'échange air/bol dans la cavité orale	A_{OAB}	Effet sur la phase de mastication uniquement (phase 1)	+	Imax + tôt, durée et intensité lors de la phase 2 ↘
Durée de la mastication initiale	A_{conso}		+++	Imax + tôt
Surface d'échange air/bol dans le pharynx	A_{PAB}	Pas d'effet majeur sur la cinétique de libération	+	Imax plus tard
Volume d'air moyen dans la cavité orale	V_{Oamoy}			
Variation du volume de la bouche lors de la mastication	ΔV_{O4}			
Volume de produit dans la cavité orale	V_{OP}			
Volume de salive dans la cavité orale	V_{OS}			
Volume courant	V_C			
Coeff. de partage air/bol dans la cavité orale	K_{OAB}			
Coefficient de partage air/bol dans le pharynx	K_{PAB}			
Épaisseur	e			
Coefficient de transfert de matière dans le bol dans le pharynx	k_{PB}			
Volume d'air dans le pharynx	V_{PA}			
Volume d'air dans la cavité nasale	V_{NA}			

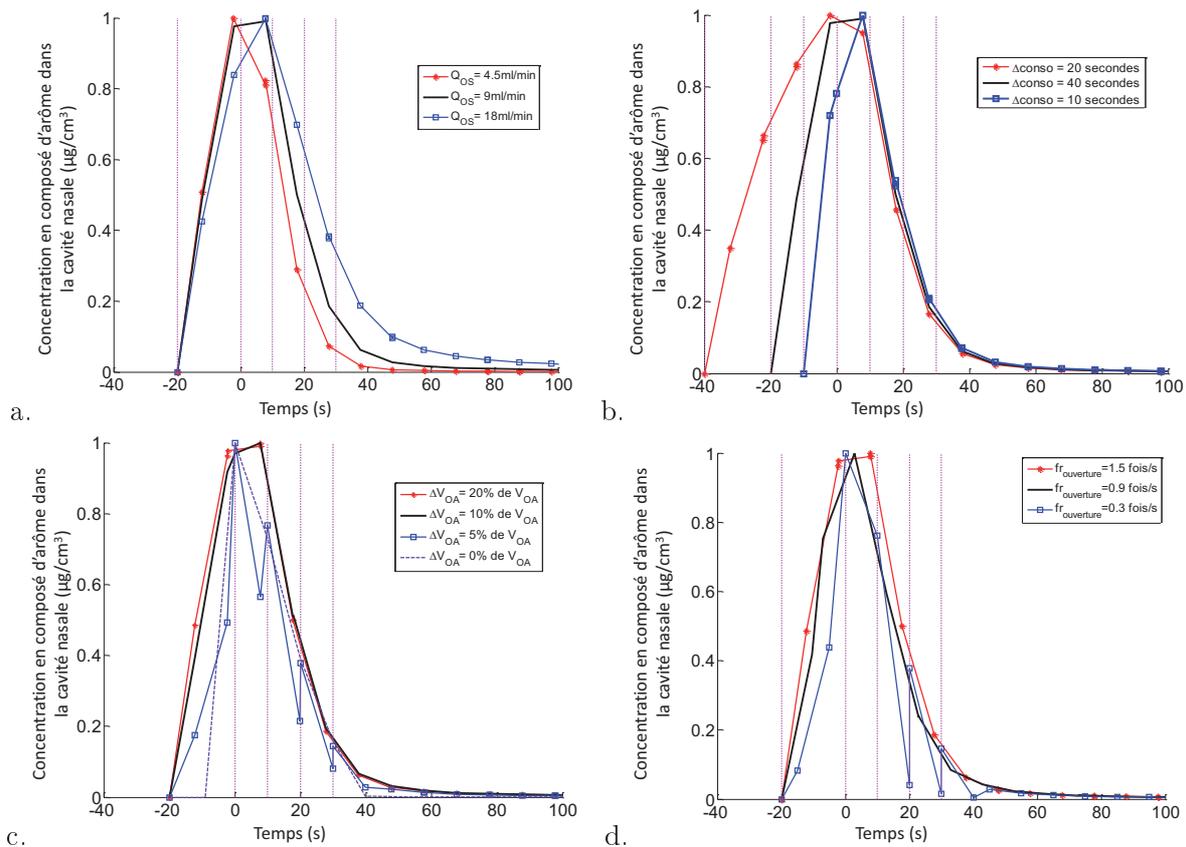


FIGURE 15.9 – Principaux résultats de l’analyse de sensibilité du modèle prenant en compte la dynamique de libération lors de la consommation d’une matrice fromagère FFm aromatisée avec du propanoate d’éthyle. Etude de l’effet de la vitesse d’incorporation moyenne de salive dans le bol Q_{OS} (a) ; de la durée de la phase 1 $\Delta conso$ (b), de l’amplitude ΔV_{OA} (c) de la fréquence d’ouverture du vélopharynx $fr_{ouverture}$ (d).

15.3.3 Choix des paramètres ajustés

Certaines grandeurs nécessaires au modèle n’ont pas pu être déterminées par mesure directe. Par exemple, nous n’avons pas trouvé de méthode non invasive permettant d’évaluer la surface d’échange entre l’air et le bol alimentaire en bouche au cours de la consommation d’un aliment A_{OAB} , ou permettant de mesurer l’épaisseur de bol résiduel e tapissant le pharynx suite à la déglutition.

Par conséquent, la détermination de ces paramètres comme décrit dans la partie Matériels et Méthodes (cf. chapitre 12) peut être discutable :

- la valeur de la surface d’échange entre l’air et le bol alimentaire en bouche au cours de la consommation d’un aliment A_{OAB} a été assimilée à la valeur de la surface totale de la cavité orale. On peut toutefois supposer que seule une partie de la surface de la bouche est recouverte par le produit. C’est probablement le cas lors de la consommation de produits peu mastiqués ou pour des temps de séjour en bouche courts ;
- la valeur de l’épaisseur du dépôt de produit résiduel dans le pharynx e a été fixée à $15\mu\text{m}$ pour tous les individus. Or, il se peut qu’il y ait des variations de cette valeur d’un individu à l’autre.

D’autres grandeurs n’ont pas pu être mesurées simultanément à l’acquisition des données de libération *in vivo* (mesures APCI-MS). C’est le cas de la fraction de bol restant en bouche suite à la première déglutition r_{BB} , ou de la vitesse d’incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de

la consommation Q_{OS} . Or, d'une séance à l'autre, de nombreux éléments peuvent venir perturber la façon dont le sujet va consommer un même produit : variation de la composition et du flux salivaire, degré de satiété, niveau de stress etc... Ces éléments sont susceptibles d'engendrer des valeurs mesurées légèrement différentes de celles qui auraient été obtenues si les mesures avaient été faites simultanément aux mesures d'APCI-MS (c'est-à-dire dans la même séance).

Enfin, certaines lois d'évolution des variables du modèle restent approximatives faute de données et de connaissances suffisantes (flux d'air engendré par l'ouverture du vélopharynx Q_{OA} , évolution de la surface d'échange entre le produit et le bol A_{OBP} engendrée par la mastication).

Il semble donc important de connaître l'impact de ces différents paramètres ou lois d'évolution sur des cinétiques de libération normalisées des composés d'arôme, afin d'évaluer dans quelle mesure leur connaissance approximative ou leur estimation a un effet les simulations. D'après les résultats de l'analyse de sensibilité (en relatif) du modèle (cf. paragraphe précédent), seuls trois paramètres gouvernent la dynamique de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide. Les autres paramètres ne présentent qu'un effet mineur sur les cinétiques de libération. Leur variation *in vivo* étant dans le même ordre de grandeur (ou inférieur) à la variation testée lors de l'analyse de sensibilité du modèle, nous pouvons garder les valeurs des paramètres A_{OAB} , r_{BB} , A_{OBP} et e obtenues par les mesures décrites dans la partie Matériels et Méthodes, même si elles sont approximatives.

Par ailleurs, la durée de la phase 1 de la courbe est un paramètre connu puisqu'il a été déterminé pour chaque expérience. **Par conséquent, la vitesse d'incorporation moyenne de salive au bol lors de la consommation Q_{OS} et la loi de variation du flux d'air engendré par ouverture du vélopharynx Q_{OA} seront les deux degrés de liberté du modèle.**

- A partir de l'observation des données *in vivo*, nous constatons que le cas de fermeture totale du vélopharynx n'est atteint par aucun juge lors de la consommation des matrices fromagères de l'étude. Comme l'amplitude et la fréquence d'ouverture sont des paramètres qui jouent de façon couplée sur la cinétique de libération des composés d'arôme, nous avons choisi de ne faire varier qu'un seul de ces paramètres au cours des simulations. Seule la fréquence d'ouverture du vélopharynx $f_{ouverture}$ sera modulée dans une gamme de variation physiologiquement convenable (variant entre la valeur de la fréquence respiratoire et de la fréquence masticatoire) ; l'amplitude de la variation de volume ΔV_{OA} sera fixée à 20 % du volume de la bouche.
- La valeur de la vitesse d'incorporation moyenne de salive au bol lors de la consommation Q_{OS} , calculée comme indiquée dans la partie Matériels et Méthodes (cf. section 11.4.3, calcul à partir du produit de 2 valeurs obtenues lors de deux séances distinctes) a servi de valeur indicative initiale, mais constitue un degré de liberté du modèle, dans la mesure d'une gamme de variation raisonnable.

D'après l'analyse de sensibilité ne prenant en compte que la dynamique de la cinétique, nous avons vu que :

- la vitesse d'incorporation moyenne de salive au bol Q_{OS} joue principalement sur la phase 2 de la courbe,
- la loi de variation du flux d'air engendré par ouverture du vélopharynx Q_{OA} joue principalement sur la phase 1 de la courbe.

15.4 Caractéristiques du panel sélectionné pour l'étape de comparaison entre les simulations obtenues avec le modèle et les données de libération *in vivo*

Nous voulons tester la capacité du modèle à représenter différents comportements de consommation. Pour cela, nous allons présenter brièvement les caractéristiques des individus sélectionnés, afin de mettre en évidence la diversité de leurs comportements masticatoires.

15.4.1 Sélection du panel servant à la comparaison entre les données de libération *in vivo* et les simulations de cette libération

Dix sujets, sur le panel de cinquante personnes initialement recrutées pour les enregistrements des données de libération des composés d'arôme par APCI-MS, ont été sélectionnés pour la phase de validation du modèle.

Une première sélection a été effectuée sur une classification des juges par l'équipe CSGA, distinguant trois groupes d'individus sur la base de leur comportement masticatoire, de leur intensité de libération et sur les propriétés rhéologiques de leurs bols alimentaires. Les résultats de cette classification indiquent que :

- les sujets de la classe 1 libèrent plus de composés d'arôme, avec une plus grande amplitude que les autres. Ils développent un travail moyen par cycle masticatoire plus important et incorporent davantage de salive au bol qui a une hauteur initiale¹ ainsi qu'une granulométrie faibles ;
- les sujets de la classe 2 libèrent moins de composés d'arôme et avec une intensité plus faible. Le taux d'écrasement de leurs bols est faible et la granulométrie élevée ;
- les sujets de la classe 3 ont une phase de mastication plus longue, qui induit une libération plus grande des composés d'arôme. La hauteur initiale, ainsi que le taux d'écrasement du bol sont élevés. Le travail moyen par cycle masticatoire et le nombre de cycles sont importants.

Sur la base de ce classement, un nombre équilibré d'individus de chacune de ces classes a été sélectionné, afin d'avoir une large gamme de comportements de consommation. Puis une seconde sélection a été effectuée afin de conserver dix juges présentant une bonne représentativité du panel initial sur les grandeurs qui seront nécessaires au fonctionnement du modèle (c'est-à-dire les caractéristiques physiologiques et de comportement masticatoire). Au final, trois sujets de la classe 1 (S086, S089 et S090), quatre sujets de la classe 2 (S002, S016, S066 et S067) et trois sujets de la classe 3 (S001, S090 et S097) ont été conservés dans le panel réduit. Leurs caractéristiques physiologiques et de comportement masticatoire sont présentées et comparées avec celles de l'ensemble du panel sur la figure 15.10. **Les 10 individus sélectionnés sont bien représentatifs du panel de 50 sujets du projet SensInMouth.**

Puis, la comparaison de la durée des différentes phases de libération de la courbe (phase 1, phase 2, et phase tot), ainsi que la comparaison des aires sous la courbe associées à ces périodes de consommation (AUC1, AUC2 et AUCtot) nous a permis d'identifier des comportements de consommation différents, selon le type de matrice fromagère ou le type d'individu considéré. Ces résultats seront présentés dans le paragraphe suivant pour le cas de la libération du propanoate d'éthyle.

1. hauteur évaluée lors de la formation d'une « carotte » de bol obtenue à l'aide d'une seringue (cf. Patarin et al., 2010)

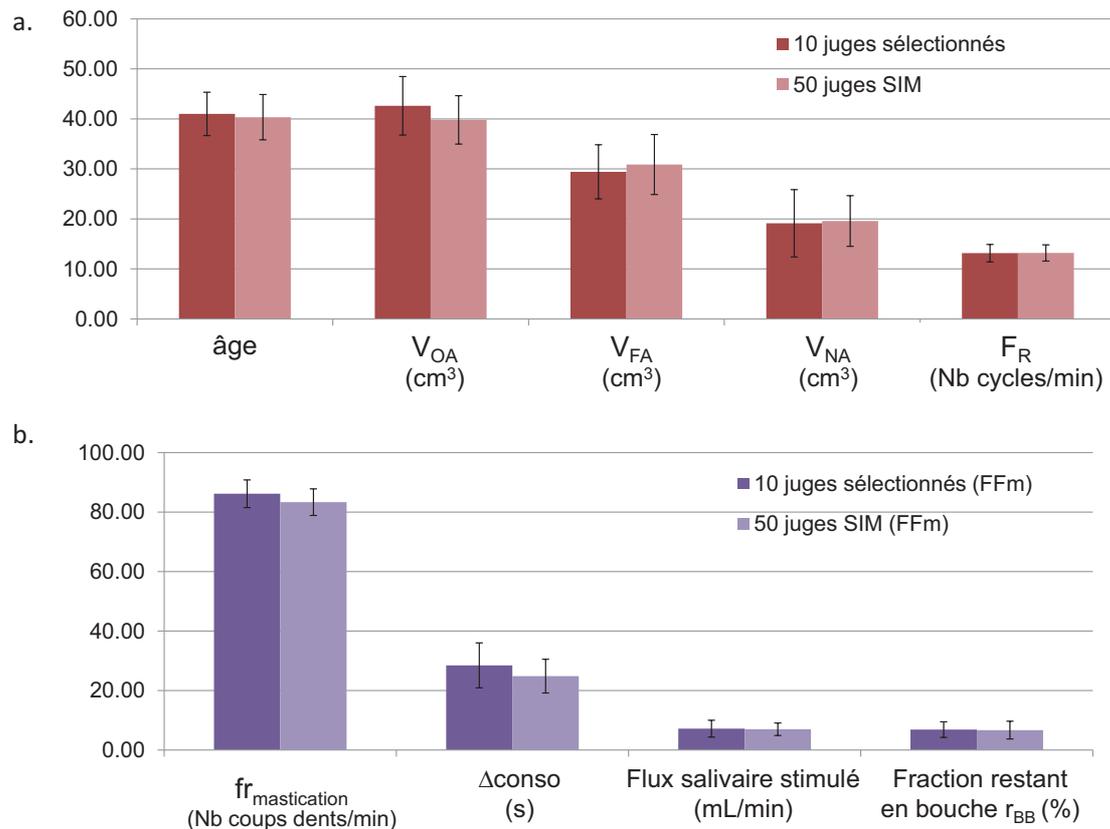


FIGURE 15.10 – Grandeurs physiologiques (a) et liées au comportement de consommation (exemple lors de la consommation de la matrice fromagère FFm) (b) pour les 10 individus sélectionnés pour l'étape de validation du modèle et pour l'ensemble du panel de l'étude sur les produits solides.

15.4.2 Profils de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle en fonction du type de matrice fromagère consommée

Une analyse statistique de chaque paramètre caractéristique extrait des courbes de libération du propanoate d'éthyle (phase 1, AUC1 etc... cf. section 10.3 de la partie Matériels et Méthodes) en fonction du type de matrice fromagère consommée a été effectuée. Les données n'ayant pas leur résidu normalement distribué et étant donnée la petite taille de l'échantillon testé, un test de Friedman a été effectué à chaque fois (le seuil de significativité a été fixé à 5 %). Puis, un test de Bonferroni a permis de classer les données en plusieurs groupes (le seuil de significativité a également été fixé à 5 %). La figure 15.11 montre une comparaison des temps des phases 1 et 2 et des aires sous la courbe correspondantes entre les quatre matrices fromagères de l'étude.

On observe que la matrice fromagère FFm (ferme et gélifiée) est mastiquée significativement plus longtemps que les 3 autres matrices fromagères au cours de la phase 1 (25.4 ± 11.8 s vs 20.5 ± 9.1 s en moyenne pour les matrices fromagères Mm et Fg et 10.9 ± 4.9 s en moyenne pour la matrice fromagère MMg) et présente une libération également significativement plus importante (6.1 ± 3.4 u.a. vs 4.38 ± 2.93 u.a. en moyenne pour les matrices fromagères Mm et Fg et 1.6 ± 1.6 u.a. en moyenne pour la matrice fromagère MMg) (figure 15.11a et b). Cette mastication particulièrement longue peut être expliquée par une contrainte et une déformation à la rupture particulièrement élevées pour cette matrice fromagère.

A l'inverse, la matrice fromagère MMg est très rapidement avalée et ne possède

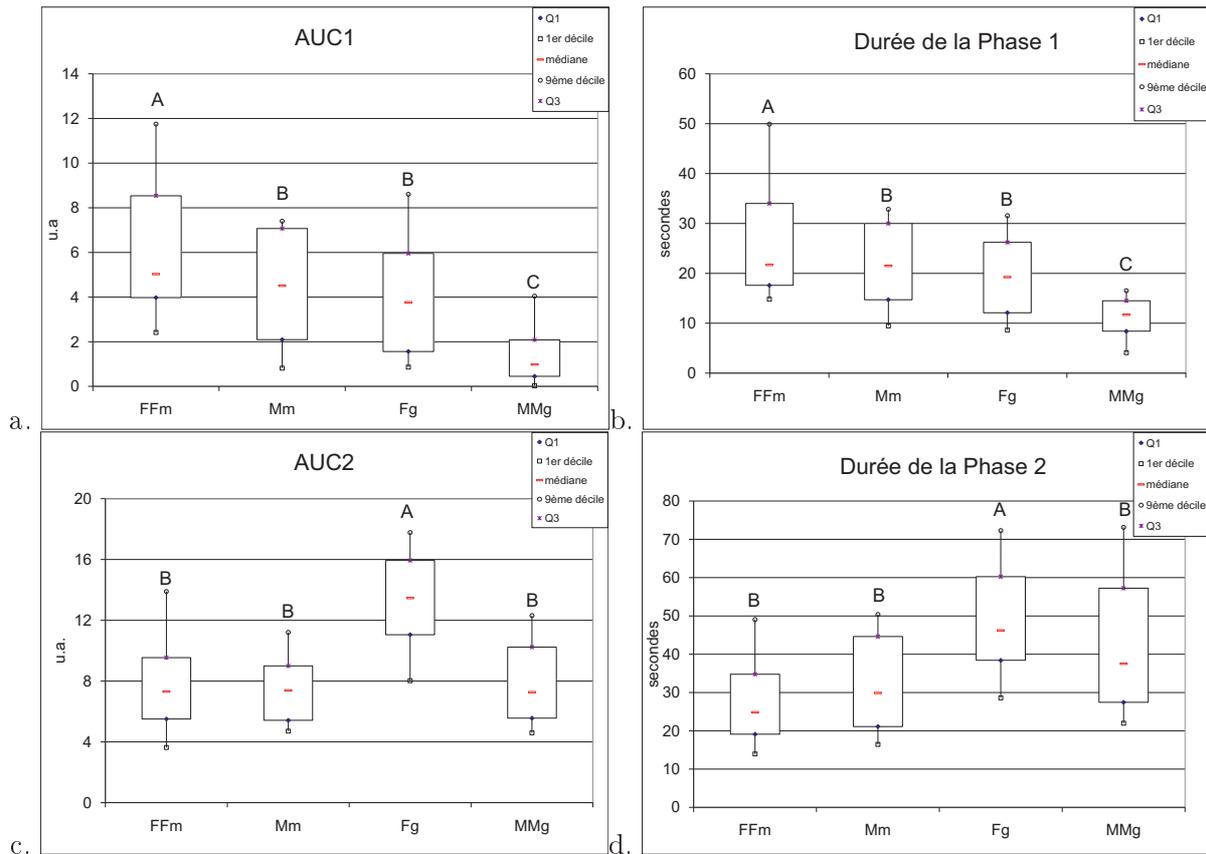


FIGURE 15.11 – Comparaison des paramètres caractéristiques extraits des courbes de libération expérimentales du propanoate d'éthyle en fonction du type de matrice fromagère. Aire sous la courbe de la phase 1 (AUC1) (a), durée de la phase 1 (b), aire sous la courbe de la phase 2 (AUC2) (c), durée de la phase 2 (d). Tests de Friedman et de Bonferroni significatifs au seuil de 5 %. Les matrices fromagères n'ayant pas de lettres communes sont significativement différentes

qu'une libération très faible au cours de cette même phase (figures 15.11a et b). Cette caractéristique lui donne l'aire sous la courbe totale (AUCtot) la plus faible statistiquement : 9.6 ± 2.5 u.a. vs 13.1 ± 4.6 u.a. en moyenne pour les matrices fromagères Mm et FFm, et 17.2 ± 5.1 u.a. en moyenne pour la matrice fromagère Fg (figure 15.12a). **La texture molle et collante de cette matrice fromagère, de surcroît riche en matière grasse, peut expliquer ces temps de séjour en bouche particulièrement courts (la matrice fromagère est presque avalée « tout rond »).**

Au cours de la phase 2, c'est la matrice fromagère Fg (ferme et pâteuse) qui se détache particulièrement des autres par ses valeurs élevées de temps de consommation (50.0 ± 19.6 s vs 35.17 ± 17.9 s en moyenne pour les 3 autres matrices fromagères) et pour son importante quantité d'arômes libérés : 13.0 ± 4.4 u.a. vs 7.76 ± 3.21 u.a. en moyenne pour les 3 autres matrices fromagères) (figures 15.11c et d). Ces caractéristiques lui donnent un temps de consommation et une quantité d'arômes libérés totale statistiquement les plus importants. Ainsi, la durée de la consommation totale (phase tot) pour la matrice fromagère Fg est de 68.8 ± 20.2 s (vs 55.2 ± 20.6 s en moyenne pour les 3 autres matrices fromagères), et son aire sous la courbe totale (AUCtot) est de 17.2 ± 5.1 u.a. (vs 11.9 ± 4.3 u.a. en moyenne pour les 3 autres matrices fromagères) (figures 15.12a et b). **La valeur élevée de la contrainte à la rupture (traduisant une fermeté importante) et la haute teneur en matière grasse de cette matrice fromagère (50 % de**

l'extrait sec) peuvent expliquer le temps de consommation particulièrement long après la première déglutition. Sa grande fermeté engendre un temps de mastication plus important que les matrices fromagères molles (Mm et MMg), et la présence de matière grasse favorise le tapissage du produit en bouche, ce qui permet une libération « étalée » dans le temps.

L'ensemble de ces résultats nous permet de mettre en évidence des profils de libération types selon la matrice fromagère considérée. Seule la matrice fromagère Mm (gélifiée, et à faible teneur en matière grasse) présente un profil de libération intermédiaire, quelle que soit la phase de la courbe considérée.

D'autre part, on remarque que les profils de libération sont principalement gouvernés par des temps de consommation plus ou moins longs, qui permettent une libération plus ou moins importante des composés d'arôme. D'ailleurs, les valeurs de corrélation entre durées des phases de la cinétique de libération et aires sous la courbe associées sont significatives (test de Spearman à un seuil de 5 %) et particulièrement élevées (cf. tableau 15.9).

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats que le comportement mastocatoire de l'individu présente un effet déterminant sur les cinétiques de libération des composés d'arôme. Ce comportement est adapté aux propriétés texturales de la matrice fromagère consommée (observations similaires effectuées par Yven et al. (2010b) et Tarrega et al. (2011) dans leurs études respectives).

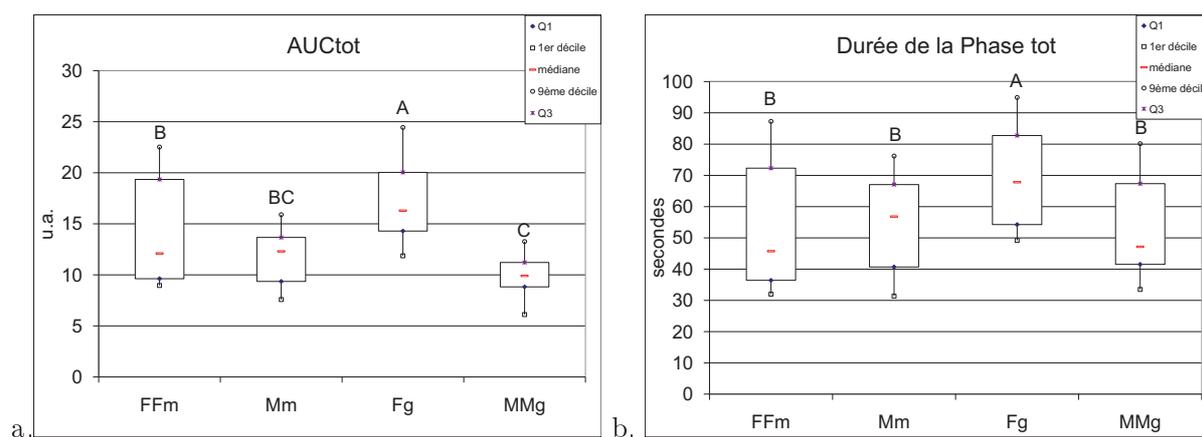


FIGURE 15.12 – Comparaison des paramètres globaux caractéristiques extraits des courbes de libération du propanoate d'éthyle en fonction du type de matrice fromagère consommée. Aire sous la courbe totale (AUCtot) (a), durée de l'ensemble de la mastication (phase tot) (b). Tests de Friedman et de Bonferroni significatifs à un seuil de 5 %. Les matrices fromagères n'ayant pas de lettres communes sont significativement différentes.

Tableau 15.9 – Coefficients de corrélation entre la durée des phases des cinétiques de libération du propanoate d'éthyle et les aires sous la courbe correspondantes, par type de matrice fromagère. Tests de Spearman significatifs à un seuil de 5 %.

	phase 1-AUC1	phase 2-AUC2	phase tot-AUCtot
FFm	0.92	0.59	0.81
Fg	0.93	0.58	0.59
Mm	0.84	0.50	0.70
MMg	0.76	0.58	0.67

15.4.3 Profils de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle en fonction des individus sélectionnés

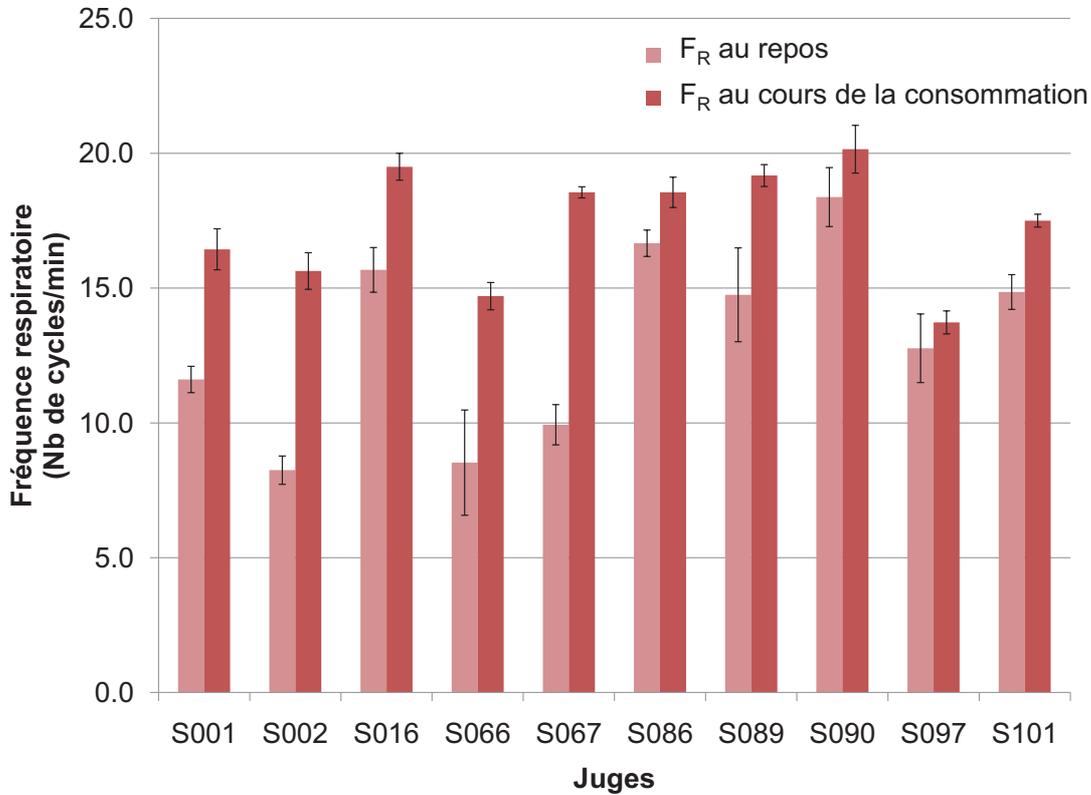


FIGURE 15.13 – Comparaison des fréquences respiratoires au repos et en cours de consommation du panel réduit de l'étude sur les produits solides. Les barres d'erreur représentent l'écart type des mesures.

La figure 15.13 présente les fréquences respiratoires au repos et en cours de consommation des dix juges sélectionnés. **Tout d'abord, on observe que la fréquence respiratoire des individus au cours de la consommation est plus élevée que celle enregistrée au repos** (test de corrélation de Spearman significatif à 5 %).

Cette observation est confirmée par Matsuo et al. (2008) qui remarquent une augmentation de 20 % de la fréquence respiratoire sur les 10 individus de leur étude, au cours de la consommation de divers aliments (banane, cookie, viande, carotte). Dans le cas de notre étude, l'augmentation de la fréquence respiratoire, bien que systématique, est très variable d'un individu à l'autre (39 ± 32 %). Cette grande disparité peut en partie être expliquée par les conditions expérimentales pouvant susciter plus ou moins de stress chez les individus.

L'ensemble des caractéristiques des cinétiques de libération des sujets lors de la consommation des matrices fromagères ont été analysées et sont présentées dans le tableau 15.10. Les résultats des analyses statistiques mettent en évidence quatre individus présentent des profils de libération particuliers (mais homogènes sur les quatre matrices fromagères étudiées) :

- le sujet **S001 mastique longtemps les matrices fromagères et libère une quantité importante de propanoate d'éthyle tout au long de la consommation** (figure 15.14a). La durée totale de consommation de ce panéliste (phase tot) est la plus longue : 76.8 ± 2.0 s

Tableau 15.10 – Paramètres extraits des cinétiques de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle pour les dix sujets du panel restreint. Tests de Friedman et de Bonferroni significatifs au seuil de 5 %. Les juges n'ayant pas de lettres communes sont significativement différents

AUC1 (u.a.)			Durée de la phase 1 (s)		
	Moyenne (\pm écart type)	Groupe		Moyenne (\pm écart type)	Groupe
S001	5.29 \pm 4.02	A	S001	24.10 \pm 11.88	AB
S002	3.43 \pm 2.35	ABC	S002	15.40 \pm 5.70	BCD
S016	5.14 \pm 4.44	AB	S016	28.58 \pm 14.33	A
S066	4.84 \pm 3.10	AB	S066	20.31 \pm 6.06	ABC
S067	6.36 \pm 3.62	A	S067	26.16 \pm 8.03	A
S086	5.15 \pm 2.24	AB	S086	24.29 \pm 7.39	AB
S089	1.84 \pm 1.76	CD	S089	9.96 \pm 5.95	CD
S090	1.84 \pm 1.43	BC	S090	11.06 \pm 5.18	CD
S097	2.94 \pm 2.13	BC	S097	15.37 \pm 4.48	BCD
S101	0.51 \pm 0.72	D	S101	7.10 \pm 2.15	D
AUC2 (u.a.)			Durée de la phase 2 (s)		
	Moyenne (\pm écart type)	Groupe		Moyenne (\pm écart type)	Groupe
S001	13.16 \pm 6.51	A	S001	52.71 \pm 18.35	A
S002	8.91 \pm 5.32	AB	S002	47.33 \pm 22.75	ABC
S016	9.60 \pm 4.34	AB	S016	39.34 \pm 15.41	ABC
S066	5.49 \pm 1.96	B	S066	28.58 \pm 8.31	BC
S067	8.39 \pm 4.17	AB	S067	36.55 \pm 21.87	ABC
S086	10.17 \pm 3.77	A	S086	36.50 \pm 10.62	ABC
S089	9.46 \pm 3.46	AB	S089	39.38 \pm 19.77	ABC
S090	7.87 \pm 2.44	AB	S090	31.44 \pm 17.10	C
S097	9.73 \pm 3.71	AB	S097	45.05 \pm 24.93	ABC
S101	12.16 \pm 2.05	A	S101	55.29 \pm 21.43	AB
AUCtot (u.a.)			Durée de la phase tot (s)		
	Moyenne (\pm écart type)	Groupe		Moyenne (\pm écart type)	Groupe
S001	18.45 \pm 7.31	A	S001	76.81 \pm 21.99	A
S002	12.33 \pm 4.84	BC	S002	62.73 \pm 20.25	AB
S016	14.73 \pm 6.48	AB	S016	67.92 \pm 22.25	A
S066	10.33 \pm 2.85	BC	S066	48.89 \pm 11.31	AB
S067	14.75 \pm 5.49	ABC	S067	62.71 \pm 20.78	AB
S086	15.33 \pm 4.62	AB	S086	60.79 \pm 13.58	AB
S089	11.31 \pm 2.79	BC	S089	49.33 \pm 15.81	B
S090	9.71 \pm 2.21	C	S090	42.50 \pm 14.71	B
S097	12.67 \pm 3.24	BC	S097	60.40 \pm 25.12	AB
S101	12.68 \pm 2.28	ABC	S101	62.39 \pm 20.76	AB

- (vs 56.7 ± 20.0 s en moyenne pour les autres juges) et son aire sous la courbe correspondante (AUC_{tot}) est statistiquement la plus grande : 18.4 ± 7.3 u.a. (vs 12.8 ± 4.6 u.a. en moyenne pour les autres juges) ;
- à l'inverse, le sujet **S090** consomme très rapidement les matrices fromagères, et libère très peu de propanoate d'éthyle (figure 15.14c). Il présente la durée totale de consommation (phase tot) la plus courte : 42.5 ± 14.7 s (vs 60.8 ± 21.0 s en moyenne pour les autres juges), et l'aire sous la courbe totale (AUC_{tot}) la plus faible statistiquement : 9.7 ± 2.2 u.a. vs 13.8 ± 5.3 u.a. en moyenne pour les autres juges ;
 - le sujet **S067** mastique longtemps les matrices fromagères avant de déglutir pour la première fois (figure 15.14b). Il a une phase 1 parmi les plus longues (26.2 ± 8.0 s vs 18.9 ± 10.8 s en moyenne pour les autres juges) et possède l'aire sous la courbe de la phase 1 la plus grande (6.4 ± 3.6 u.a. vs 3.9 ± 3.2 u.a. en moyenne pour les autres juges) ;
 - à l'inverse, le sujet **S101** avale presque instantanément les matrices fromagères, puis présente ensuite une phase de consommation et une intensité de libération aromatique très importantes (figure 15.14d). Il présente une phase 1 (et une aire sous la courbe associée AUC1) très courte (7.1 ± 2.1 s vs 21.1 ± 10.6 s en moyenne pour les autres juges), mais une durée de consommation après la première déglutition (phase 2) très étendue (55.3 ± 21.4 s vs 39.6 ± 7.6 s pour les autres juges) ainsi qu'une aire sous la courbe correspondante (AUC2) importante (12.2 ± 2.0 u.a. vs 9.2 ± 2.0 u.a. pour les autres juges).

Les autres sujets de l'étude présentent des profils de libération intermédiaires. **L'ensemble de ces résultats nous permet de mettre en évidence des profils de libération variés au sein du panel sélectionné et nous allons à présent vérifier si le modèle est capable de les reproduire.**

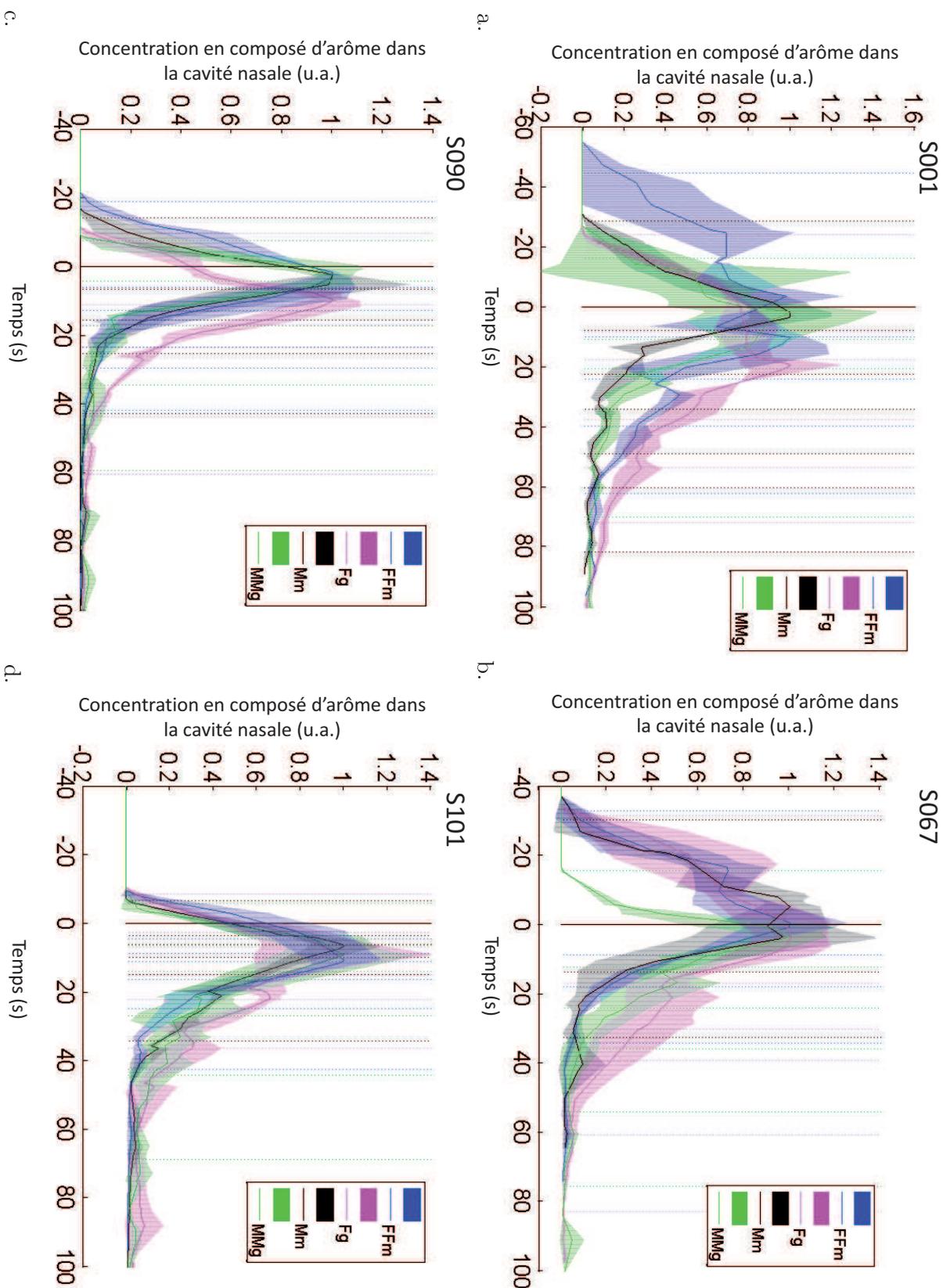


FIGURE 15.14 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle de 4 individus de l'étude obtenus par AP-CI-MS : S001 (a), S090 (b), S067 (c) et S101 (d). Courbe moyenne des trois répétitions (trait fin) et courbe enveloppe (partie grisée) représentant l'écart type sur les trois répétitions, instants caractéristiques de la consommation (traits verticaux) (la mise en bouche du produit et les déglutitions successives). Chaque matrice fromagère est identifiée par une couleur.

15.5 Confrontation des prédictions du modèle aux données de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle

15.5.1 Ajustement des simulations sur les données de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 15.3.3, les simulations ont été ajustées aux données expérimentales de libération du propanoate d'éthyle *in vivo* afin de déterminer les paramètres inconnus de notre modèle (la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation Q_{OS} et la fréquence d'ouverture du vélopharynx $f_{ouverture}$).

L'ensemble des simulations ont pu être ajustées de façon satisfaisante par rapport aux données de libération *in vivo*, comme nous pouvons l'observer sur les figures 15.15 et 15.16 pour les sujets S016 et S089 et pour les 4 matrices fromagères. L'ensemble des comparaisons simulations/données de libération *in vivo* est présenté en Annexe F, p.261.

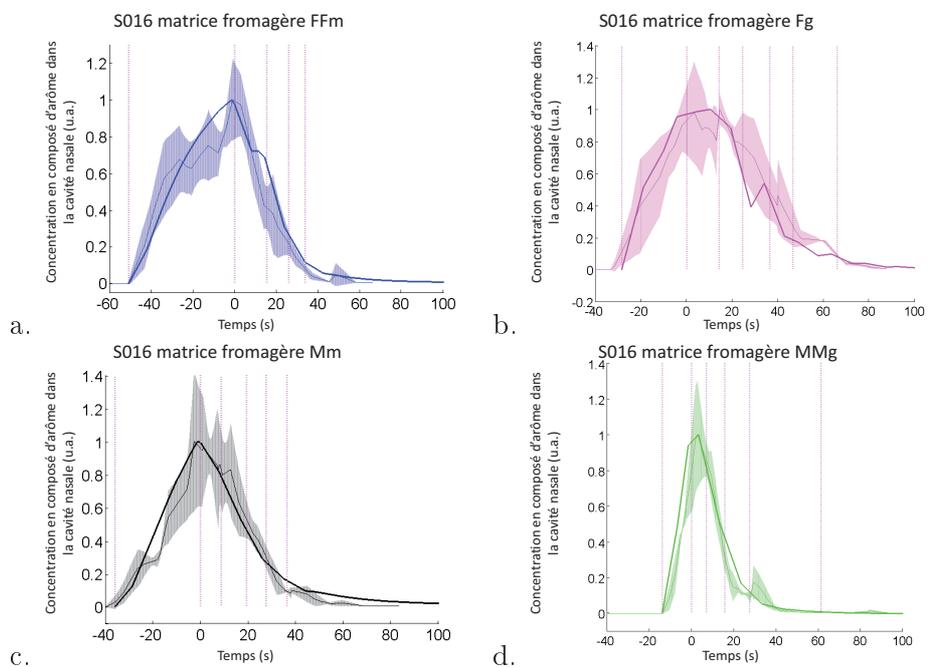


FIGURE 15.15 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données expérimentales *in vivo*) pour le sujet S016 et pour les 4 matrices fromagères étudiées. Simulation (trait épais), courbe moyenne expérimentale des trois répétitions (trait fin) et courbe enveloppe représentant l'écart type sur les trois répétitions (partie grisée), instants caractéristiques de la consommation (traits verticaux).

Seules quelques simulations semblent moins satisfaisantes, bien que l'allure générale des cinétiques soit conservée (figure 15.17). Il est fort probable que pour ces cas là, un ajustement d'autres paramètres (notamment de l'amplitude de l'ouverture du vélopharynx ΔV_{OA} ou de la fraction de bol restant en bouche r_{BB}) puisse permettre d'améliorer les prédictions. Notons que la courbe enveloppe représentée sur les figures ne montre qu'un intervalle de \pm l'écart type, soit 50 % des valeurs (distribution de Student à deux degrés de liberté).

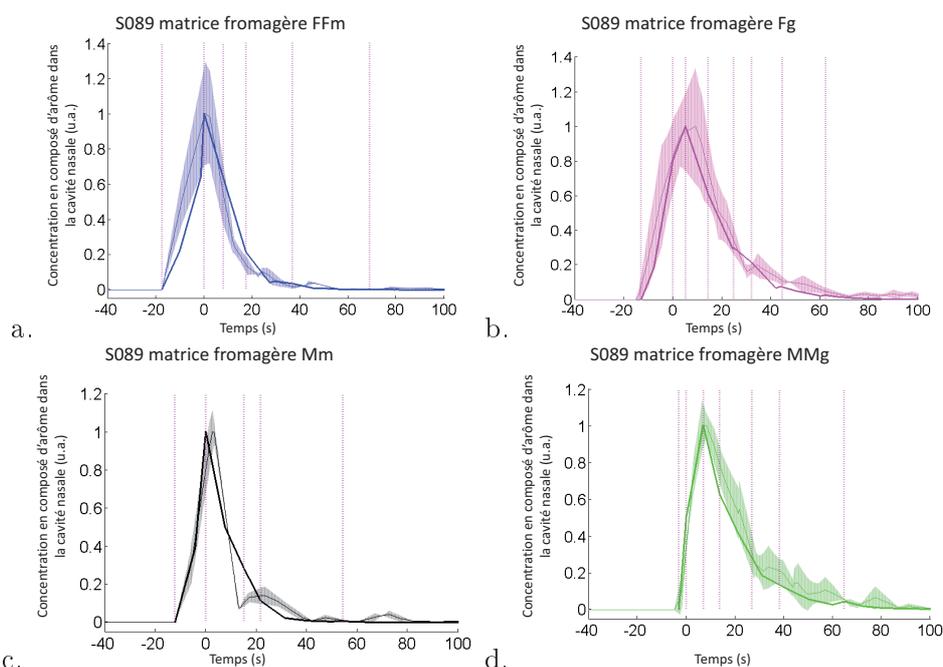


FIGURE 15.16 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données expérimentales *in vivo*) pour le sujet S089 et les 4 matrices fromagères étudiées. Simulation (trait épais), courbe moyenne expérimentale des trois répétitions (trait fin) et courbe enveloppe représentant l'écart type sur les trois répétitions (partie grisée), instants caractéristiques de la consommation (traits verticaux).

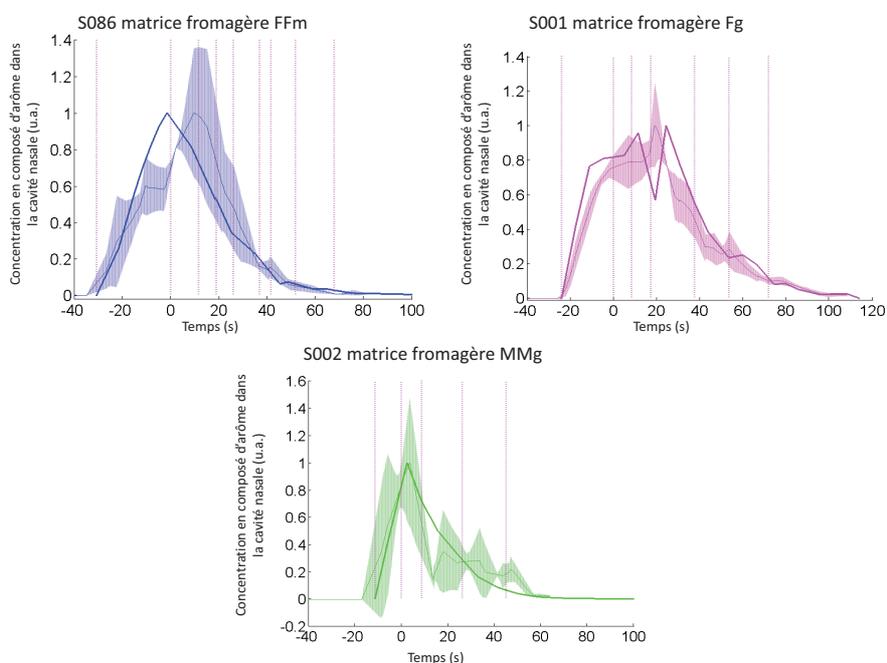


FIGURE 15.17 – Exemples de simulations s'ajustant le moins bien aux données de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle. Simulation (trait épais), courbe moyenne expérimentale des trois répétitions (trait fin) et courbe enveloppe représentant l'écart type sur les trois répétitions (partie grisée), instants caractéristiques de la consommation (traits verticaux).

15.5.2 Vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation

Les vitesses d'incorporation moyennes de salive dans le bol Q_{OS} , estimées par ajustement des simulations sur les données expérimentales, sont présentées dans la figure 15.18 pour chaque individu (troisième série de barres).

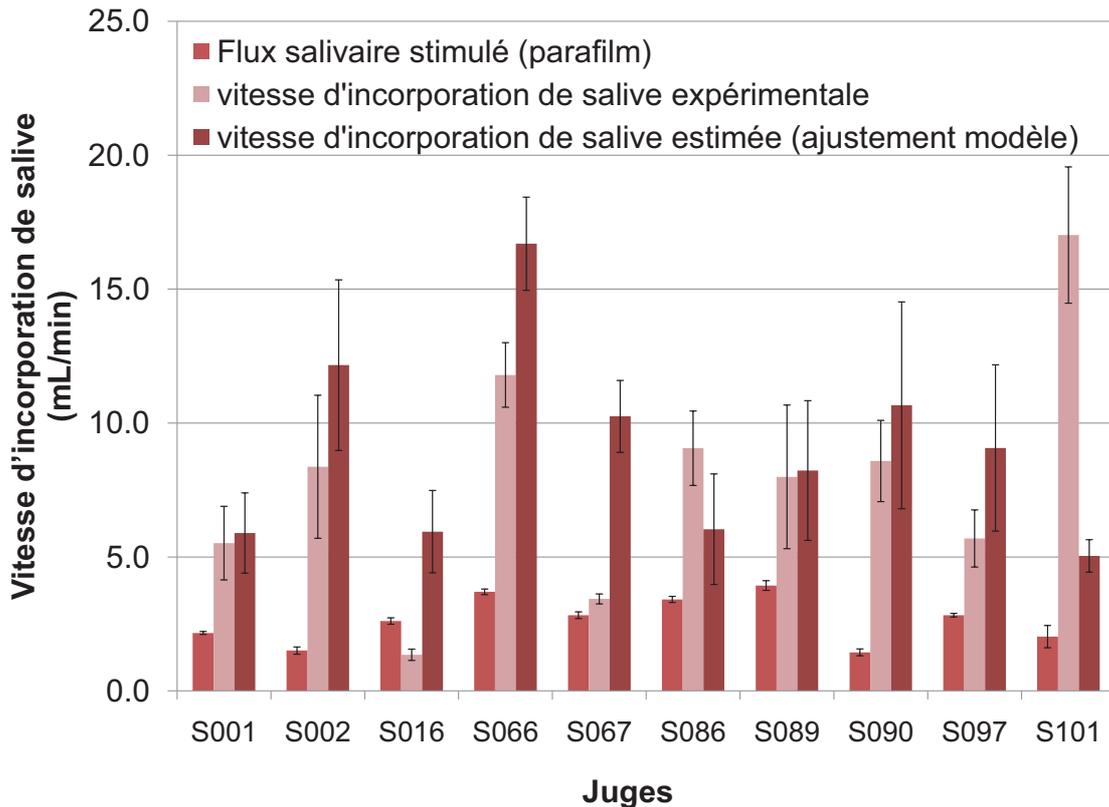


FIGURE 15.18 – Comparaison du flux salivaire stimulé mécaniquement et de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol alimentaire au cours de la consommation (valeur déterminée expérimentalement et valeur ajustée sur les données de libération *in vivo*)

Le flux d'incorporation de salive moyen Q_{OS} est de 9.00 ± 3.65 mL/min sur l'ensemble des dix individus sélectionnés. La valeur moyenne, qui avait été calculée expérimentalement (en utilisant le pourcentage de salive incorporé au bol et le temps de mastication moyen, cf 11.4.3 page 156), est légèrement inférieure, mais reste dans le même ordre de grandeur : 7.88 ± 4.39 mL/min.

Ce flux estimé est du même ordre de grandeur (moyenne et écart type) que les valeurs de flux salivaires mesurées expérimentalement en cours de consommation par d'autres auteurs (cf. section 1.1.2.4 de la partie Bibliographie), comme présenté sur la figure 15.19.

Par exemple, Watanabe et Dawes (1988) ont mesuré (à l'aide d'expectorats de 16 sujets) des flux salivaires en cours de consommation variant de 4 ± 1.4 mL/min (riz bouilli, carotte crue) à 6.7 ± 1.7 mL/min (gâteau à la rhubarbe).

Gaviao et al. (2004) ont observé des flux salivaires du même ordre de grandeur (mêmes conditions expérimentales que Watanabe et Dawes (1988)), bien que les écarts types de leurs mesures soient

plus élevés (flux salivaires variant entre 7.32 et 8.64 mL/min selon le type d'aliment ingéré ; écart type variant de 3.6 à 5 mL/min selon le type d'aliment considéré).

Enfin, Tarrega et al. (2011) ont déterminé des flux salivaires (flux salivaire=quantité d'eau incorporée/temps de mastication) variant de 3 à 6 mL/min (écart type moyen de 1ml/min) lors de la consommation de fromages modèles. Ils ont également observé que le flux salivaire variait au cours de la consommation (flux plus important lors des 10 premiers cycles de mastication, et variant entre 4.2 à 11 mL/min).

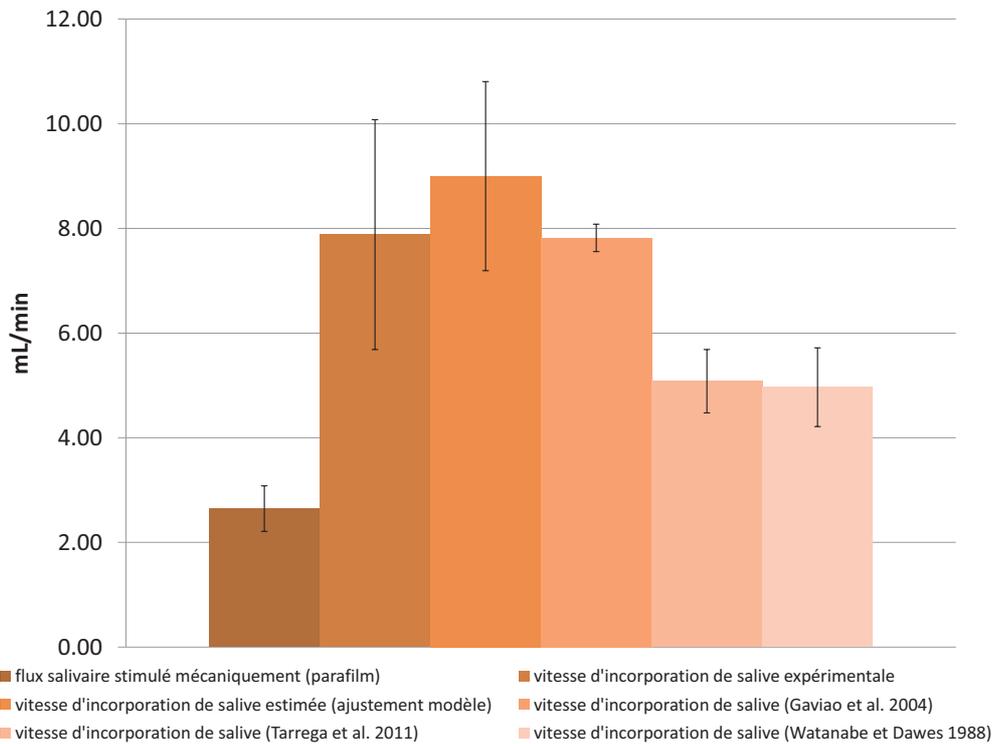


FIGURE 15.19 – Comparaison de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol obtenue par ajustement du modèle, au flux salivaire stimulé mécaniquement et aux données de la littérature

D'autre part, la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol, estimée par ajustement des simulations sur les données expérimentales, est très supérieure aux flux salivaires mesurés par stimulation mécanique (9.00 ± 3.65 mL/min *vs* 2.65 ± 0.87 mL/min, cf. figure 15.19), ce qui est également observé par Gaviao et al. (2004). **Nous pouvons donc en déduire que le flux stimulé mécaniquement n'est pas représentatif de la consommation de produits réels.** Ce paramètre jouant un rôle essentiel sur les prédictions de libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide, il est primordial de pouvoir le déterminer avec précision.

Une analyse par matrice fromagère (tableau 15.11) nous montre que **la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol pour la matrice fromagère Fg est statistiquement plus faible que pour les autres matrices fromagères** (facteur 2 entre la matrice fromagère Fg et les matrices fromagères FFm et MMg).

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la matrice fromagère Fg soit consommée sur une durée particulièrement longue. Or, Tarrega et al. (2011) ont mis en évidence que le flux salivaire diminuait au cours des cycles de mastication (et donc au cours du temps). De plus, une diminution du flux salivaire a été observée en présence de matière grasse lors de la consommation de matrices fromagères modèles (Tarrega et al., 2008). Dans le cas de notre étude, il est fort probable que la faible valeur de la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol pour la matrice fromagère

Fg soit la résultante des deux phénomènes cités ci-dessus.

Tableau 15.11 – Comparaison des vitesses d'incorporation moyennes de salive dans le bol en fonction du type de matrice fromagère consommée. Tests de Friedman et de Bonferroni significatifs au seuil de 5 %. Deux matrices fromagères sont statistiquement différentes si elles ne comportent pas la même lettre.

	Moyenne (mL/min)	Ecart type	Groupe
FFm	10.50	5.70	A
Fg	10.80	4.97	A
Mm	9.43	6.16	AB
MMg	5.27	3.08	B

15.5.3 Fréquence d'ouverture du vélopharynx lors de la consommation d'un aliment solide

Suite à l'ajustement des simulations aux courbes de libération *in vivo*, nous avons trouvé que :

- dans 53 % des cas, il y a ouverture du vélopharynx à chaque coup de dents (synchronisation de l'ouverture du vélopharynx avec la fréquence masticatoire) ;
- dans 37 % des cas, il y a synchronisation de l'ouverture du vélopharynx avec la fréquence respiratoire ;
- dans les 10 % des cas restants, les sujets présentent une fréquence d'ouverture du vélopharynx intermédiaire.

Il semble donc qu'il y ait des différences d'ouverture du vélopharynx inter-individuelles. Ces résultats sont en accord avec les observations de la littérature (Matsuo et al. 2005, 2010) :

- Matsuo et al. (2005) ont étudié par vidéofluorographie l'ouverture du vélopharynx de 9 personnes lors de la consommation de divers aliments (banane, cookie, viande). Ils ont mis en évidence que la fréquence d'ouverture du vélopharynx varie grandement selon les sujets, mais que la durée d'ouverture est liée aux mouvements de mâchoire ;
- dans une étude complémentaire utilisant le même type d'analyse sur 11 personnes, Matsuo et al. (2010) montrent qu'il y a un lien entre la respiration et les mouvements du vélopharynx d'un individu. Ainsi, ils observent qu'au cours de la consommation, il y a une diminution des mouvements du vélopharynx en phase d'inspiration. Les auteurs en concluent que la fréquence et l'intensité d'ouverture du vélopharynx sont variables au cours de la mastication, et qu'en moyenne, le vélopharynx s'élève lors de 76 % des cycles masticatoires, mais que cette fréquence d'ouverture peut varier entre 30 et 100 % des cycles masticatoires.

L'ensemble de ces résultats montrent que nous avons pu ajuster de façon satisfaisante les simulations de notre modèle par rapport aux données de libération du propanoate d'éthyle *in vivo*. Les paramètres inconnus de notre modèle (la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation Q_{OS} et la fréquence d'ouverture du vélopharynx $f_{ouverture}$) ont pu être déterminés, et leur gamme de variation est du même ordre de grandeur que celle que l'on trouve dans la littérature (Gaviao et al., 2004; Matsuo et al., 2005, 2010; Tarrega et al., 2011).

Nous allons à présent voir si le modèle peut également donner des simulations satisfaisantes pour une autre molécule d'arôme plus hydrophobe : la 2-nonanone.

15.6 Application du modèle aux données de libération *in vivo* de la 2-nonanone sur les matrices fromagères maigres

En raison de problèmes de sensibilité d'appareil de mesure, la détermination des propriétés physico-chimiques de la 2-nonanone n'a pu être faite que sur les matrices fromagères maigres de l'étude FFm et Mm (cf. 15.1). La validation du modèle ne se fera donc que sur ces matrices fromagères.

15.6.1 Cinétiques de libération *in vivo* de la 2-nonanone

Les profils de libération de la 2-nonanone sont globalement similaires aux profils de libération du propanoate d'éthyle : on observe des différences de libération *in vivo* de la 2-nonanone en fonction du type de fromage et de l'individu considéré. Toutefois, on remarque une différence majeure entre la libération des deux molécules *in vivo* : la 2-nonanone présente un signal de libération au cours de la phase 2 qui reste élevé beaucoup plus longtemps que celui du propanoate d'éthyle. Il en résulte une aire sous la courbe associée à la phase 2 beaucoup plus élevée. Cet effet de persistance, illustré sur la figure 15.20 pour deux sujets et deux matrices fromagères, est observé pour tous les individus et toutes les matrices fromagères étudiées.

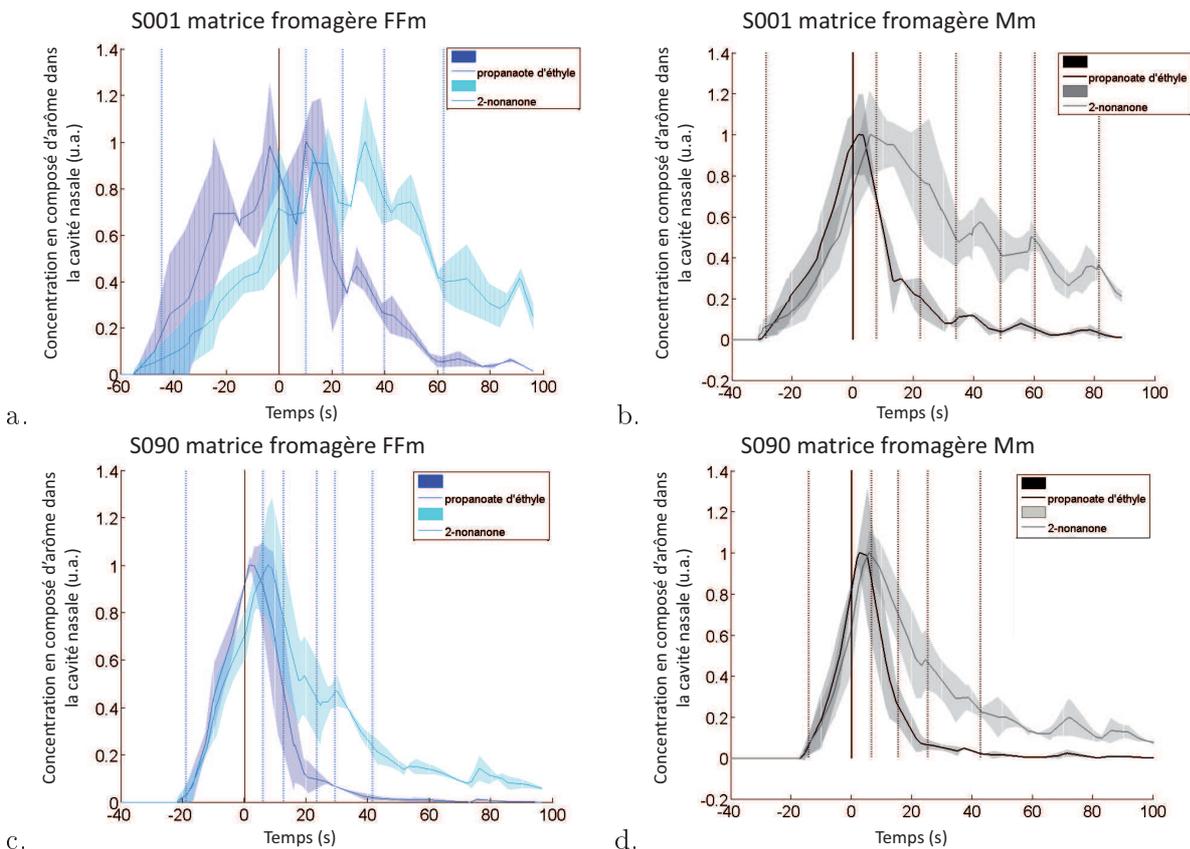


FIGURE 15.20 – Comparaison des profils de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle (trait fin et courbe enveloppe gris foncé) et de la 2-nonanone (trait fin et courbe enveloppe gris clair) pour le sujet S001 matrice fromagère FFm (a) et matrice fromagère Mm (b) et le sujet S090 matrice fromagère FFm (c) et matrice fromagère Mm (d). Les instants caractéristiques de la consommation (c'est-à-dire la mise en bouche du produit et les déglutitions successives) sont représentés par les traits verticaux.

Ces différences de libération entre les deux molécules d'arôme sont significatives sur la phase 2 de la courbe et pour les quatre matrices fromagères (figure 15.21 pour les matrices fromagères FFm et Mm).

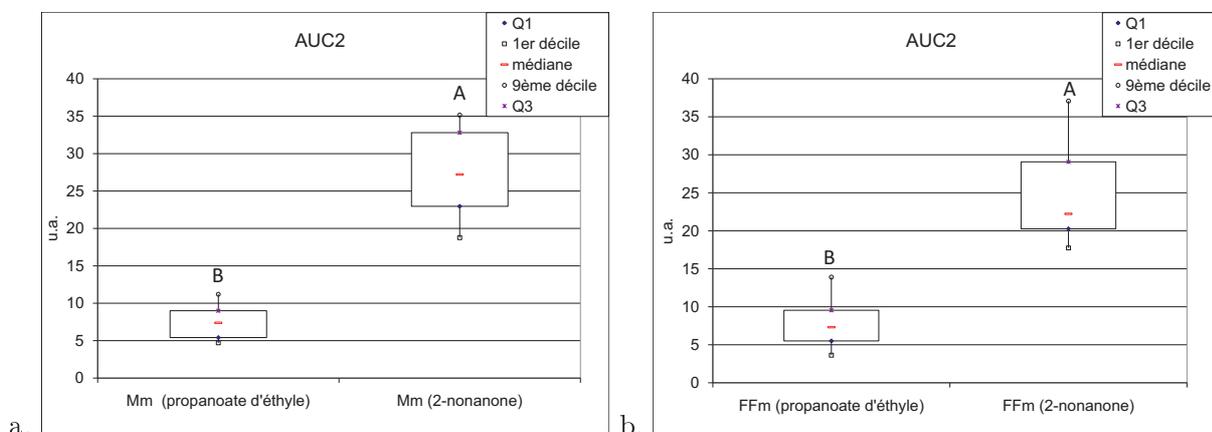


FIGURE 15.21 – Comparaison des aires sous la courbe de la phase 2 (AUC2) des cinétiques de libération du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone pour les matrices fromagères FFm (a), et Mm (b). Tests de Friedman et de Bonferroni significatifs au seuil de 5 %. Les matrices fromagères n'ayant pas de lettres communes sont significativement différentes

15.6.2 Phénomènes d'interaction entre la 2-nonanone et les muqueuses

D'après l'observation des courbes *in vivo*, nous constatons que les deux composés d'arôme ne présentent pas le même comportement en terme de persistance. Cette dernière étant systématiquement plus importante dans le cas de la 2-nonanone, il semblerait que cette molécule interagisse avec les muqueuses de l'individu. Afin de vérifier cette hypothèse, cinq individus ont aspiré, puis dégluti de l'air aromatisé avec du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone. Le suivi de la libération de ces deux molécules a été effectué par PTR-MS comme décrit dans la partie Matériels et Méthodes (cf. section 10.1.4 page 149).

Un exemple des courbes de libération, normalisées par rapport à leur propre intensité maximale, est présenté dans la figure 15.22. On observe clairement que la 2-nonanone (trait continu) persiste beaucoup plus longtemps que le propanoate d'éthyle (trait pointillé) dans l'air expiré par le sujet. Cet effet a été observé sur les cinq juges de l'étude et à chaque répétition.

L'observation de données de libération *in vitro* de ces deux molécules, obtenues par balayage de l'espace de tête d'un flacon contenant une solution aqueuse aromatisée avec ces deux composés d'arôme, a permis de vérifier que ce phénomène de rétention n'était pas observé *in vitro*, et qu'il n'était donc pas issu d'une interaction avec les tubes constituant la ligne de transfert de l'appareil de mesure.

Il y a donc bien rétention de la 2-nonanone sur les muqueuses buccales, pharyngées et/ou nasales des individus.

15.6.3 Simulations sur les données de libération *in vivo* de la 2-nonanone

Pour effectuer les simulations du modèle sur les données de libération *in vivo* de la 2-nonanone, nous avons utilisé :

- les paramètres ajustés sur les données de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle (cf. paragraphe 15.5.1) ;

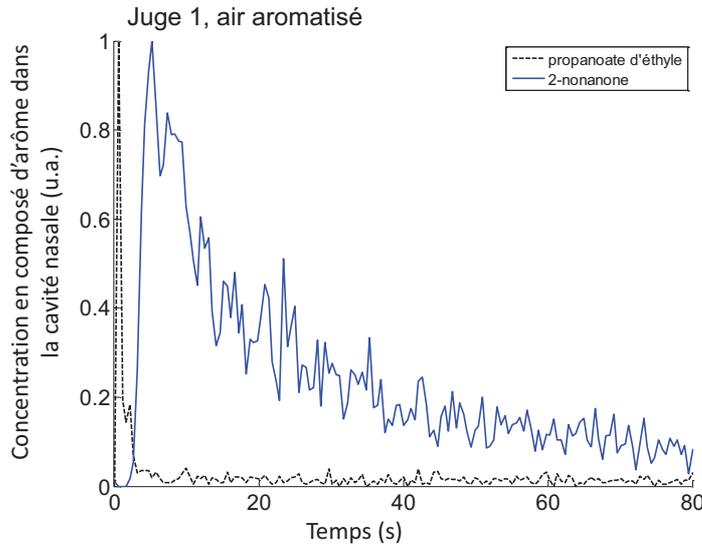


FIGURE 15.22 – Comparaison de la libération *in vivo* du propanoate d'éthyle (trait pointillé) et de la 2-nonanone (trait continu) suite à l'ingestion d'air aromatisé (au temps zéro). Les données sont normalisées par rapport à leur propre intensité maximale.

– et les données physico-chimiques déterminées dans la section 15.1.

Toutefois, les simulations obtenues avec ces paramètres ne permettent pas de bien simuler la phase 2 de la cinétique de libération (cf. figure 15.23 pour deux exemples). Les différences physico-chimiques entre les deux composés d'arôme ne suffisent pas à elles seules pour expliquer les profils de libération différents. Il est donc nécessaire d'intégrer dans le modèle précédemment développé la rétention de la 2-nonanone sur les muqueuses.

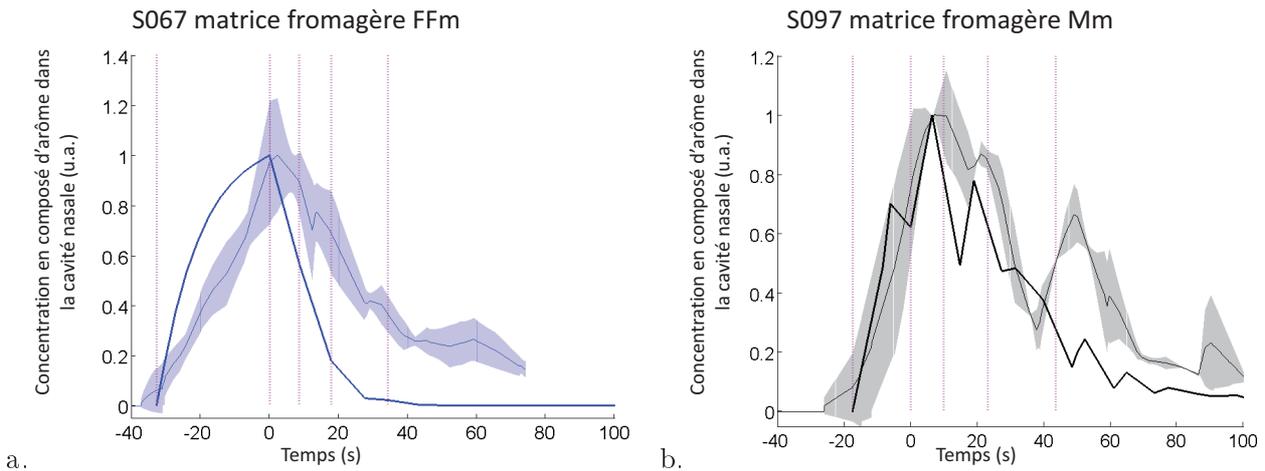


FIGURE 15.23 – Exemples de simulations du modèle de libération de la 2-nonanone lors de la consommation de matrices fromagères maigres. Juges S067 (matrice fromagère FFm) (a) et S097 (matrice fromagère Mm) (b). Simulation (trait épais), courbe moyenne expérimentale des trois répétitions (trait fin) et courbe enveloppe représentant l'écart type sur les trois répétitions (partie grisée), instants caractéristiques de la consommation (traits verticaux).

Pour améliorer ce modèle, il faudrait prendre en compte plusieurs réservoirs de composés d'arôme supplémentaires pour représenter l'interaction avec les muqueuses. Ces compartiments pourraient être à différents endroits : un dans la bouche, un dans le pharynx de l'individu et éventuellement un dans le nez. Ils échangeraient de la matière avec la phase liquide du bol tapissant les muqueuses et avec l'air du nez (phénomène de transfert). Par ailleurs, il est probable que les coefficients de transfert de matière dans le bol (k_B) et dans les muqueuses (k_M) soient comparables, et que le coefficient de partage muqueuses/bol soit proche de 1 ($K_{MB} \sim 1$). Il n'est donc pas sûr que l'on puisse utiliser la formule simplifiée de l'Annexe C (équation 18.7 page 250). En posant :

$$\frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_M} + \frac{K_{MB}}{k_B} \quad (15.3)$$

avec k_T le coefficient de transfert de matière global entre le bol et les muqueuses. Le bilan de matière dans le compartiment muqueuse nous donne alors la relation suivante :

$$V_M \times \frac{dC_M}{dt} = k_T \times A_{BM} \times (K_{MB} \times C_B - C_M) \quad (15.4)$$

avec C_B (respectivement C_M) les concentrations en composés d'arôme dans la phase liquide du bol (respectivement dans les muqueuses), A_{BM} la surface d'échange entre les muqueuses et le bol, V_M le volume de la couche de muqueuse et K_{MB} est le coefficient de partage muqueuses/bol.

En faisant un bilan de matière au niveau des muqueuses, et en posant $e_M = \frac{V_M}{A_M}$ l'épaisseur de la couche de muqueuse, on obtient :

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_T}{e_M} \times (K_{MB} \times C_B - C_M) \quad (15.5)$$

Il ne reste que deux constantes inconnues par compartiment :

- K_{MB} , qui gouverne la « capacité » du réservoir que constituent les muqueuses. Plus K_{MB} est grand, plus la capacité de réservoir des muqueuses sera importante.
- $\frac{k_T}{e_M}$ (mesuré en s^{-1}), qui est assimilable à la vitesse d'échange spécifique en composés d'arôme entre les muqueuses et le bol.

Entre la bouche et le pharynx, on peut s'attendre à des valeurs proches pour ces deux paramètres. En revanche, si l'on considère le compartiment nez, les échanges se font avec l'air et non le bol (les équations décrites ci-dessus sont valables, mais en substituant B par A). Dans ce cas, deux paramètres supplémentaires sont à déterminer : K_{MA} et $\frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_M} + \frac{K_{MA}}{k_A}$.

Ces paramètres n'ont pas été déterminés expérimentalement dans le projet SensInMouth, et il est probable que leur mesure demande des mises au point méthodologiques importantes.

Afin de tester l'ajout de compartiments supplémentaires au niveau du nez, de la bouche et du pharynx, un premier travail de simulation exploratoire a été effectué, en prenant en compte des ordres de grandeurs réalistes pour les coefficients de transfert de matière et de partage pour la 2-nonanone. Toutefois, ces essais n'ont pas été concluants puisque les simulations effectuées n'ont pas permis d'obtenir un ajustement satisfaisant des courbes de libération *in vivo*, en considérant des phénomènes de transfert et de partage entre phases. Outre l'introduction d'un réservoir supplémentaire, il est donc fort probable qu'il faille prendre en considération des phénomènes d'interaction avec certains constituants de la muqueuse, qui retarderaient la libération de la 2-nonanone, comme cela a pu être mis en évidence par certains auteurs avec des composés volatils aroma tels que l'éthanol ou le menthol notamment (Mozell et Jagodowicz (1973); Dahl et al. (1991); Normand et al. (2004); van Ruth et al. (2008)). L'absorption puis la désorption des molécules odorantes au niveau des muqueuses reste un phénomène complexe qu'il convient de plus amplement étudier afin de comprendre quels les mécanismes sont déterminants (épaisseur et composition variable des différentes muqueuses,

interactions possibles avec certains composants des muqueuses, réversibles ou non...)(Medinsky et al., 1993; Keyhani et al., 1997; Medinsky et Bond, 2001; Kurtz et al., 2004; Cu et Saltzman, 2009).

15.7 Conclusions sur les travaux de modélisation concernant les produits solides

Les travaux effectués dans le but de mieux comprendre la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un aliment solide par une approche de modélisation mécanistique nous ont permis de mettre en évidence certains résultats originaux.

Tout d'abord, **il a fallu prendre en compte l'aspect dynamique de la formation du bol dont la composition et la rhéologie évoluent au cours de la consommation** (formation d'un mélange « produit/salive » de plus en plus visqueux et hydraté). Une étude expérimentale nous a permis de mettre en évidence que ce phénomène engendre une évolution des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme dans le bol. **Ainsi, le coefficient de partage air/bol du propanoate d'éthyle est influencé par le taux de dilution du bol par la salive (plus il y a de salive incorporée au bol, plus le coefficient de partage air/bol dans le bol est élevé). Le coefficient de transfert de matière du propanoate d'éthyle dans le bol est quant à lui à la fois influencé par le taux de dilution du bol par la salive, mais aussi par la fermeté des matrices fromagères étudiées :**

- pour les matrices fromagères fermes, une évolution parabolique est observée, le coefficient de transfert de matière le plus faible étant atteint pour les bols constitués de 50% de salive et 50% de matrices fromagères;
- en revanche, pour les matrices fromagères molles, le coefficient de transfert de matière diminue globalement lorsque la quantité de fromage augmente.

Ces résultats ont été validés avec la 2-nonanone pour les matrices fromagères à faible teneur en matières grasses FFm et Mm.

Cette étude a permis d'obtenir des régressions empiriques du coefficient de partage air/bol et du coefficient de transfert de matière dans le bol en fonction de la dilution du bol par la salive. Ces régressions ont été intégrées dans le modèle mécanistique construit pour la libération des composés d'arôme des produits alimentaires solides.

Par la suite, une analyse de sensibilité du modèle en relatif (sans tenir compte de l'intensité totale du signal) a permis de mettre en évidence que seuls trois paramètres avaient une influence majeure sur les cinétiques de libération des composés d'arôme :

- l'ouverture du vélopharynx (fréquence $f_{ouverture}$ et amplitude ΔV_{OA}),
- le flux d'incorporation de salive dans le bol Q_{OS} ,
- et la durée de la consommation Δ_{conso} .

Ces résultats sont différents de ceux obtenus dans le cadre de la modélisation pour les aliments de type fluides newtoniens, où...

- la fréquence respiratoire de l'individu F_R ,
- le coefficient de transfert de matière dans le bol k_{OB} ,
- et l'épaisseur de produit résiduel tapissant les parois du pharynx suite à la déglutition e ,

...étaient les trois paramètres influençant le plus les profils de libération.

Ces différences majeures entre les deux modèles peuvent être expliquées par les différents modes de consommation des produits, et le temps de séjour en bouche particulièrement long pour les aliments solides.

Afin de pouvoir comparer le modèle à des données expérimentales de libération *in vivo*, dix sujets présentant des profils de libération différents lors de la consommation des quatre matrices fromagères

ont été sélectionnés pour l'étape de validation du modèle. **L'ensemble des simulations a pu être ajusté de façon satisfaisante par rapport aux données de libération du propanoate d'éthyle *in vivo*.** La fréquence d'ouverture du vélopharynx et le flux d'incorporation de salive dans le bol étant des paramètres qu'il est difficile de déterminer expérimentalement, ils ont constitué les deux degrés de liberté de notre modèle. Les valeurs des deux paramètres ajustés de notre modèle sont dans une gamme de variation du même ordre de grandeur que celle que l'on trouve dans la littérature.

En revanche, le modèle actuel n'est pas capable de générer des simulations correctes pour la 2-nonanone, en raison de la probable adsorption de ce composé d'arôme sur les muqueuses au cours de la libération. Ce phénomène a pour conséquence de retarder la libération, et il serait donc nécessaire d'ajouter un compartiment supplémentaire au modèle actuel pour pouvoir représenter correctement les cinétiques de libération de la 2-nonanone.

Cinquième partie

Conclusions et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse avaient pour but de comprendre le rôle de la manipulation intra-orale des aliments solides sur la cinétique de libération des composés d'arôme.

Pour cela, une démarche de modélisation de libération des composés d'arôme au cours de la consommation alimentaire en deux temps a été effectuée :

- la première étape de cette modélisation a été de construire un modèle de libération afin de mieux comprendre le rôle du résidu post-pharyngé et de la viscosité des aliments liquides ou semi-liquides sur la cinétique de libération des composés d'arôme
- la seconde étape a été de faire évoluer ce modèle, et de l'étendre à la consommation de produits solides nécessitant une mastication. Pour cela, des produits induisant des comportements masticatoires différents ont été sélectionnés.

A chaque étape, un modèle mécanistique a été développé afin de découpler les parts relatives de l'individu, du produit et de leur interaction sur la libération des composés d'arôme.

Compréhension du rôle du résidu post-pharyngé et de la viscosité des aliments liquides ou semi-liquides sur la cinétique de libération des composés d'arôme

Un premier modèle mécanistique a été développé pour étudier les aliments liquides ou semi-liquides, qui ont un temps de résidence en bouche très court et qui ne nécessitent pas de manipulation intra-orale complexe. Le modèle mathématique proposé est basé sur celui d'Atlan (2007). Il décompose le processus de libération des composés d'arôme en trois étapes : temps de séjour du produit en bouche, déglutition et libération post-déglutition. Il repose sur des bilans de matière prenant en compte des mécanismes de transfert entre certains sous-compartiments de la sphère « oro-naso-pharyngée » et les équilibres aux interfaces. Des simplifications du modèle d'Atlan (2007) ont été effectuées : résistance au transfert négligée côté air et phases de déglutition très rapides devant le temps de séjour moyen en bouche. Cela a permis d'éliminer certains paramètres qui étaient difficilement mesurables et de n'obtenir que 11 paramètres (au lieu de 24) nécessaires à son fonctionnement.

L'analyse de sensibilité en relatif du modèle développé a permis de mettre en évidence que la fréquence respiratoire de l'individu, le coefficient de transfert de matière dans le bol ainsi que l'épaisseur du dépôt tapissant les parois du pharynx suite à la déglutition sont les trois paramètres gouvernant la cinétique de libération des composés d'arôme.

Pour l'étape de validation du modèle, des fluides newtoniens aromatisés avec du diacétyle et de l'hexanoate d'éthyle ont été consommés par 5 individus. Les caractéristiques physiologiques du consommateur, les propriétés physico-chimiques des composés d'arôme étudiés ont été mesurées. Seul le paramètre d'interaction produit-individu (épaisseur de produit résiduel dans le pharynx) n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Cette grandeur est en effet difficilement mesurable *in situ* et peu de données sont disponibles dans la littérature concernant son lien avec la viscosité du produit consommé.

Le modèle a été confronté aux données de libération de diacétyle *in vivo*. Pour cela, deux hypothèses différentes concernant la nature du dépôt pharyngé post-déglutition ont été explorées. La première hypothèse suppose qu'une couche de produit pur est déposée sur les muqueuses pharyngées suite à la déglutition. Dans ce cas, les coefficients de partage air/bol et de transfert de matière des composés d'arôme dans le bol à utiliser dans le modèle sont ceux du produit pur.

La deuxième hypothèse suppose que le produit tapissant les muqueuses pharyngées est très dilué par la salive. Dans ce cas, les paramètres physico-chimiques du bol doivent

être recalculés en fonction du taux de dilution considéré.

Cette seconde hypothèse (forte dilution du bol avec de la salive) a été validée par notre modèle : les prédictions sont en accord avec les données observées *in vivo* et montrent que quel que soit le pourcentage de matière sèche initial, environ 10 % de la solution initiale est conservée dans le mélange « salive/fluide newtonien » final. En utilisant ces facteurs de dilution et en appliquant le modèle à l'hexanoate d'éthyle (molécule très hydrophobe), les résultats obtenus sont également satisfaisants. Des études mécaniques complémentaires effectuées par de Loubens (2010) confirment l'absence de couche de produit distincte de la couche de salive dans le pharynx, et confortent l'hypothèse de forte dilution. Par ailleurs, l'épaisseur du dépôt tapissant les parois du pharynx a été estimée à approximativement 15 μm , ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur calculée par de Loubens et al. (2010).

Ainsi, les résultats de cette étude montrent que les propriétés pertinentes à prendre en considération pour la libération des composés d'arôme à partir d'un fluide newtonien sont celles d'un mélange de produit hautement dilué par la salive (dans la gamme de viscosité étudiée).

Compréhension du rôle de la manipulation intra-orale dans la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit solide

Dans une seconde étape, nous avons voulu vérifier si les paramètres clés gouvernant la libération des composés d'arôme lors de la consommation d'un produit alimentaire mastiqué étaient les mêmes que ceux trouvés précédemment. Au cours de sa consommation, le produit va être fragmenté et va se dissoudre progressivement, tandis que la salive va permettre l'hydratation du bol en cours de formation. Ces modifications vont engendrer la création d'un bol alimentaire dont la composition et les propriétés rhéologiques vont évoluer au cours du temps.

Un modèle mécanistique de libération des composés d'arôme lors de la consommation (manipulation intra-orale et la déglutition) d'un produit solide a été construit. **L'originalité de ce modèle repose sur la prise en compte du phénomène de dissolution du produit dans la salive au cours de la mastication, conduisant à la formation d'un bol hétérogène. En outre, la génération d'une surface d'échange produit/fraction liquide du bol a été formalisée mathématiquement sur la base d'études menées en parallèle sur des matrices de type fromages et sur la libération du sel (de Loubens et al., 2011).** Le modèle prend aussi en compte l'ouverture vélopharyngienne qui a lieu au cours de la mastication du produit et qui permet le transfert de composés d'arôme vers le pharynx et la cavité nasale. Au final, 18 paramètres sont nécessaires au bon fonctionnement de ce modèle.

Dans un premier temps, un travail expérimental a été réalisé afin de déterminer les propriétés physico-chimiques de deux composés d'arôme (le propanoate d'éthyle et la 2-nonanone) au cours de la dynamique de formation du bol en bouche. Dans ce contexte, quatre matrices fromagères présentant des compositions et des propriétés texturales différentes ont été sélectionnées. Chaque matrice a été mélangée avec différentes quantités de salive artificielle pour recréer *in vitro* des bols représentant ceux existants aux différents stades de la mastication. Les coefficients de partage air/bol et de transfert de matière des composés d'arôme dans le bol ont été déterminés dans chaque condition expérimentale. Les résultats de cette étude montrent qu'il existe un effet de la dilution par la salive sur le coefficient de partage air/bol du propanoate d'éthyle et un effet combiné de la dilution par la salive et du produit (fermeté) sur le coefficient de transfert de matière dans le bol. Ces effets ont également été mis en évidence avec la 2-nonanone pour les matrices fromagères à faible teneur en matières grasses. **Ces résultats montrent que la mastication et le mélange du produit consommé avec la salive engendrent une évolution des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme dans le bol alimentaire, et qu'il est nécessaire de bien les appréhender**

dans la modélisation mécanistique.

Une analyse de sensibilité du modèle prenant en compte l'intensité de la libération des composés d'arôme a permis de mettre en évidence que le coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dans le bol est l'un des paramètres ayant une forte influence sur les cinétiques de libération. Par conséquent, des régressions empiriques décrivant l'évolution des propriétés physico-chimiques des composés d'arôme au cours de la formation du bol ont été intégrées dans les équations mathématiques du modèle mécanistique de libération.

L'analyse de sensibilité du modèle en relatif (prenant en compte uniquement la dynamique de libération) a permis de mettre en évidence que l'ouverture du vélopharynx (fréquence et amplitude), le flux d'incorporation de salive dans le bol et la durée de la consommation étaient les trois paramètres clés gouvernant les cinétiques de libération des composés d'arôme, lors de la consommation d'un produit solide. Ces résultats mettent en avant le rôle prépondérant de l'individu et de l'interaction produit-individu sur les cinétiques de libération lors de la consommation d'un aliment mastiqué. Dans ce cas, le rôle du produit semble donc être fortement atténué par rapport au cas de la consommation d'un aliment liquide ou semi-liquide.

L'ouverture du vélopharynx (fréquence et amplitude) et le flux d'incorporation de salive dans le bol n'ayant pas pu être déterminés expérimentalement (nous n'avons pas trouvé de moyens expérimentaux non invasifs), ils ont constitué les deux degrés de liberté du modèle.

Dix panélistes présentant des profils de libération différents lors de la consommation des matrices fromagères étudiées ont été sélectionnés pour l'étape de validation du modèle. **Les résultats montrent que l'ensemble des simulations ont pu être ajustées de façon satisfaisante par rapport aux données de libération du propanoate d'éthyle *in vivo*. De plus, les deux paramètres inconnus de notre modèle (la vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol et la fréquence d'ouverture du vélopharynx) ont pu être déterminés, et leur gamme de variation est similaire à celle que l'on trouve dans la littérature.**

En revanche, la comparaison des simulations avec les données de libération de la 2-nonanone *in vivo* montrent un décalage des prédictions du modèle par rapport aux données *in vivo*. Cela est dû au fait que **la 2-nonanone s'adsorbe sur les muqueuses ce qui contribue à augmenter la durée de la persistance aromatique. Afin de pouvoir prendre en compte ce mécanisme dans le modèle, il faudrait rajouter un compartiment « réservoir » qui traduirait l'interaction de la molécule avec les muqueuses.**

L'introduction d'un compartiment supplémentaire représente une suite immédiate de ce travail. Beaucoup d'incertitudes restent à explorer :

- localisation de la rétention de la 2-nonanone (muqueuses buccales, pharyngées et/ou nasales) ;
- durée de cette rétention ;
- quantité retenue sur les muqueuses.

De plus, peu de données sont disponibles sur des coefficients de partage salive/muqueuses ou des coefficients de transfert de matière au sein des muqueuses pour les molécules d'arômes testées. Il serait donc nécessaire de les déterminer expérimentalement ou de trouver un moyen d'obtenir un ordre de grandeur de ces valeurs. Par exemple, dans le modèle de Normand et al. (2004), les coefficients de transfert de matière globaux et de partage salive/muqueuse des molécules étudiées (anéthole, acétate d'éthyle, menthol...) constituent les degrés de liberté du modèle. Les auteurs mettent en évidence que le coefficient de transfert de matière a une grande influence sur le profil de libération des molécules.

Par ailleurs, compte tenu de la taille importante de la base de données acquise pour l'étude des produits solides, toute sa richesse n'a pas encore été exploitée. Nous avons privilégié, pour

commencer, d'étudier seulement une partie des individus et d'effectuer une approche « au cas par cas » d'ajustement du modèle. Cela nous permet d'avoir une bonne compréhension de la diversité des cinétiques de libération, de l'effet de chaque paramètre et des comportements individuels.

Pour la suite, nous pouvons envisager une méthode d'ajustement du modèle plus rigoureuse et plus automatisée. Il faudrait pour cela distinguer clairement les paramètres connus et spécifiques pour chaque individu, produit et molécule. On peut par exemple admettre que la fréquence respiratoire est spécifique à l'individu, mais ne dépend pas de la matrice ni de la molécule. Le coefficient de transfert de matière des composés d'arôme dépend en revanche de la matrice et de la molécule, mais pas de l'individu etc... On peut ensuite fixer des valeurs cibles pour chaque paramètre, égales aux valeurs mesurées ou trouvées dans la littérature, ainsi qu'une gamme de variation admissible.

Finalement, l'ajustement se ferait sur l'ensemble des individus (50), des produits (6) et des molécules (2) simultanément, et en se donnant comme objectif un compromis entre :

1. l'ajustement aux courbes de libération des composés d'arôme mesurées *in vivo* ;
2. et le rapprochement des paramètres de leurs valeurs cibles, pondéré par la gamme de variation admissible.

Ce type d'ajustement global a déjà été réalisé avec succès dans le cas des cinétiques de libération du sel *in vivo*, mais à une échelle beaucoup plus réduite (moins de paramètres, d'individus, et un seul composé, le NaCl (travaux de de Loubens et al. (2011))).

Une autre perspective de ce travail serait de généraliser le modèle concernant les produits solides à des matrices alimentaires autres que celles étudiées (par exemple céréales, viandes, etc...) et éventuellement de l'étendre à des produits pour lesquels un changement d'état (fusion) a lieu au cours de la consommation (crèmes glacées, chocolat, ...).

Il pourrait être également intéressant d'affiner la loi de génération de surface d'échange entre le produit et la fraction liquide du bol au cours de la mastication. En effet, cette dernière a été considérée linéaire, pour le moment, mais des études complémentaires sur des expectorats permettraient de définir une loi plus précise. Comme cela a été fait précédemment (de Loubens et al., 2011), il serait intéressant de parvenir à relier cette loi à un paramètre de l'individu caractérisant son aptitude à générer des fragments au cours de la mastication. On pourrait aussi envisager d'avoir des lois de génération de surfaces d'échanges par familles de produits par exemple, ou en lien avec les propriétés mécaniques de l'aliment considéré (du solide au gel).

Par ailleurs, introduire une approche mécanique dans notre modélisation permettrait d'approfondir une partie des résultats trouvés. Par exemple, trouver une propriété caractéristique du produit que l'on pourrait relier au temps de mastication, rendrait le modèle plus prédictif, et permettrait de le généraliser à un plus grand nombre de produits.

Les modèles développés ont permis de mieux comprendre la relation entre la physiologie orale de l'individu et la libération des composés d'arôme. **C'est un premier pas pour permettre de mieux concevoir les produits alimentaires en respectant les recommandations des PNNS (réduction de la quantité de matière grasse, de sel et/ou de sucre par exemple). A long terme, ces modèles prédictifs pourraient également permettre d'adapter les produits alimentaires à des catégories de personnes qui présentent des caractéristiques physiologiques particulières (enfants, seniors, sportifs...).** Par exemple, les personnes âgées ont travail masticatoire faible, des temps de consommation longs et leurs flux salivaires sont parfois altérés par la prise de médicaments. Par l'utilisation de la modélisation, il est possible d'envisager une aide à la reformulation de la composition du produit ou une modification des traitements thermique et mécanique assistée par ordinateur pour optimiser les produits développés en fonction de la catégorie de personnes ciblées. Pour cela, certains critères (liés au produit et/ou à l'individu) seraient rentrés en paramètres cibles. Puis, des simulations automatisées permettraient par exemple

de générer la meilleure combinaison d'ingrédients à utiliser pour optimiser la texture de l'aliment, et pour permettre ainsi la libération des composés d'arôme souhaitée.

L'étape finale de ce travail de modélisation serait de relier la libération des stimuli olfactifs à la perception aromatique, puisque c'est finalement l'appréciation sensorielle du produit (incluant sa texture, son odeur et son goût) qui va constituer le critère d'acceptabilité par le consommateur.

Des études ont tenté de relier des profils de libération *in vivo* à des mesures sensorielles de type Temps-Intensité (T-I) ou de Dominance Temporelle des Sensations (DTS). Elles ont permis de mettre en évidence que deux éléments modifient la perception aromatique : les interactions multisensorielles et la dynamique de libération des composés d'arôme (Taylor et Linforth, 1996; Baek et al., 1999). D'autres travaux ont également tenté de comprendre le rôle de la physiologie de l'individu dans ces mécanismes (Pionnier et al., 2004a,b). Toutefois, malgré l'utilisation de méthodes d'investigations performantes, de nombreuses zones d'ombre persistent sur la compréhension du lien entre libération et perception. **Coupler ces méthodes d'investigations dynamiques, qu'elles soient *in vivo* ou *in vitro* à des modèles mécanistiques (*in silico*) permettrait de compléter les approches d'exploration déjà existantes. Notamment, l'utilisation de ces outils de prédiction permettrait de découpler les mécanismes issus de l'effet du produit, de l'individu et de leurs interactions, et d'apporter ainsi une meilleure compréhension des rôles de chacun.**

Des mesures de perception temporelle ont été faites ultérieurement à ce travail dans le cadre projet SensInMouth, sur les mêmes matrices fromagères que celles étudiées dans ce manuscrit. Leur exploitation, couplée avec les données de libération *in vivo* et les modèles mécanistiques construits dans ce travail de thèse, permettra d'approfondir la compréhension du rôle de la manipulation intra-orale des aliments sur la libération et la perception des produits alimentaires.

Enfin, la démarche la plus complète que nous pourrions envisager serait d'intégrer à la démarche précédente la modélisation de la libération des stimuli sapides qui vont interagir avec les composés volatils, afin d'appréhender et de mieux comprendre les interactions multi-sensorielles ayant lieu lors de la consommation des aliments.

Ce projet m'a permis de me rendre compte de l'immensité du domaine de l'ingénierie, de l'aliment jusqu'à la perception.

Sixième partie

Annexes

Chapitre 16

Annexe A : Récapitulatif des études concernant l'influence de la salive sur la libération des composés d'arôme

Référence	Conditions expérimentales	Type de salive	Composition de la salive artificielle (pour 1L)	Aliment étudié	Ratio salive/produit	Temps de mise en contact	Méthode d'investigation	Résultats
van Ruth et Roozen (2000)	<i>in vitro</i> (+ mastication)	humaine/artificielle	cf. Van Ruth, Roozen & Legger-Huysman, 1997.	Poivrons rouges et haricots	4/1.2	1h	Piégeage+ GCFID	- la salive artificielle étudiée (eau, sels, mucine et alpha-amylase) est un bon substitut à la salive réelle (en terme de libération des composés d'arôme). - la libération des composés diminue avec une augmentation du volume de salive.
van Ruth et al. (1996)	<i>in vitro</i> (+ mastication)	artificielle	cf. van Ruth et al. (1995)*	Haricots	4/1.2	1h	Piégeage+ GCFID	- l'ajout de mucine diminue la libération aromatique; - la présence d'amylase augmente la libération des composés d'arôme (par dégradation de l'amidon) à partir de poivrons (riches en amidon); - diminution de la libération des composés d'arôme par augmentation du volume de salive.
van Ruth et al. (1995)	<i>in vitro</i> (+ mastication)	artificielle	cf. van Ruth et al. (1995)*	Poivrons rouges	4/1.2	1h	Piégeage+ GCFID	- effet de la composition de la salive sur la libération des composés d'arôme; - dans certains cas, pas d'effet visible de la mucine (effet couplé des forces mécaniques perturbant les interactions).

* van Ruth et al. (1995) : Composition de la salive avec sels (pour 1 L) : $NaHCO_3$ (5.208 g), $K_2HPO_4 + 3H_2O$ (1.369 g), $NaCl$ (0.877 g), KCl (0.477 g), et $CaCl_2 + 2H_2O$ (0.441 g) + eau. Na_2N_3 a été ajouté (0.5 g/L) pour limiter le développement microbien.

La salive avec sels et mucine contient en plus : 2.160 g de mucine de proc et 20000 unités d'amylase alpha.

** Friel et Taylor (2001) : Composition de la salive (pour 1 L) : $CaCl_2 + 2H_2O$ (7.5 mmol), $NaCl$ (37.5 mmol), $NaHCO_3$ (15.5 mmol), $K_2HPO_4 + 3H_2O$ (15 mmol), KCl (15 mmol), mucine gastrique de porc (ou BSM) (0.2 %).

Toutes les études ont été faites à 37°C, sauf Friel et Taylor (2001) (25°C).

Chapitre 17

Annexe B : Récapitulatif des différents effets de la texture sur la libération des composés d'arôme

Tableau 17.1 – Récapitulatif des différents effets de la texture sur la libération des composés d'arôme. Etudes avec expérimentation *in vitro*

Référence	Conditions expérimentales (<i>in vitro</i> / <i>in vivo</i>)	Matrice étudiée	Résultats <i>in vitro</i>	Résultats <i>in vivo</i>	Résultats perception sensorielle
Bæk et al. (1999)	<i>in vitro</i> (agitation), <i>in vivo</i> (protocole libre)	gels de gélatine	Pas d'influence de la texture	Pas d'influence de la texture, mais différences entre juges	Diminution de la perception aromatique avec l'augmentation de la fermeté
Gierczynski et al. (2007)	<i>in vitro</i> (cisaillement), <i>in vivo</i> (protocole imposé)	gels laitiers (fromages)	Pas d'influence de la texture	Augmentation de l'intensité maximale (et temps associé plus tardif) avec l'augmentation de la fermeté.	
Hansson et al. (2003)	<i>in vitro</i> (mastication + salive)	gels de pectine	Effet négligeable de la texture par rapport à la mastication		
Carr et al. (1996)	<i>in vitro</i> (agitation)	gels modèles (différents épaisissants)	Diminution de la libération aromatique avec l'augmentation de la fermeté		Diminution de la perception aromatique avec l'augmentation de la fermeté

Tableau 17.2 – Récapitulatif des différents effets de la texture sur la libération des composés d'arôme. Etudes avec expérimentation *in vivo*

Référence	Conditions expérimentales <i>in vitro</i>	Matrice étudiée	Résultats <i>in vivo</i>	Résultats perception sensorielle
Apréa et al. (2006)	<i>in vivo</i> (protocole imposé/libre)	crèmes dessert type flan	<ul style="list-style-type: none"> - Protocole imposé : augmentation de l'intensité maximale (et temps associé plus tardif) avec l'augmentation de la fermeté. - Protocole libre : pas d'influence de la texture, mais : <ul style="list-style-type: none"> – pour les juges qui déglutissent tôt (<4s) : diminution de la libération aromatique avec l'augmentation de la fermeté – pour les juges qui déglutissent tard (>6s) : augmentation de la libération aromatique avec l'augmentation de la fermeté 	
Cook et al. (2003b)	<i>in vivo</i> (protocole imposé)	solutions d'hydrocolloïdes	Pas d'influence de la texture	Diminution de la perception aromatique avec l'augmentation de la fermeté => interactions multisensorielles
Mestres et al. (2005)	<i>in vivo</i> (protocole imposé)	gels de protéines	Pas d'influence de la texture	Diminution de la perception aromatique avec l'augmentation de la fermeté
Weel et al. (2002)	<i>in vivo</i> (protocole imposé)	gels de protéines	Pas d'influence de la texture	Diminution de la perception aromatique avec l'augmentation de la fermeté
Lethuaut et al. (2004)	<i>in vivo</i> (protocole imposé)	desserts lactés	Pas d'influence de la texture	Augmentation de la perception aromatique avec la quantité de sucre.
Boland et al. (2006)	<i>in vivo</i> (protocole libre)	gels de pectine et de gélatine	Augmentation de la libération aromatique avec l'augmentation de la fermeté, mais vitesse de libération plus faible.	Diminution de la perception aromatique avec l'augmentation de la fermeté

Chapitre 18

Annexe C : Hypothèse permettant de négliger, à l'interface air/bol, la résistance du transfert dans l'air par rapport à la résistance du transfert dans le bol

Soit le système représenté dans la figure 18.1 présentant un produit au contact avec de l'air. Les deux compartiments sont supposés agités.

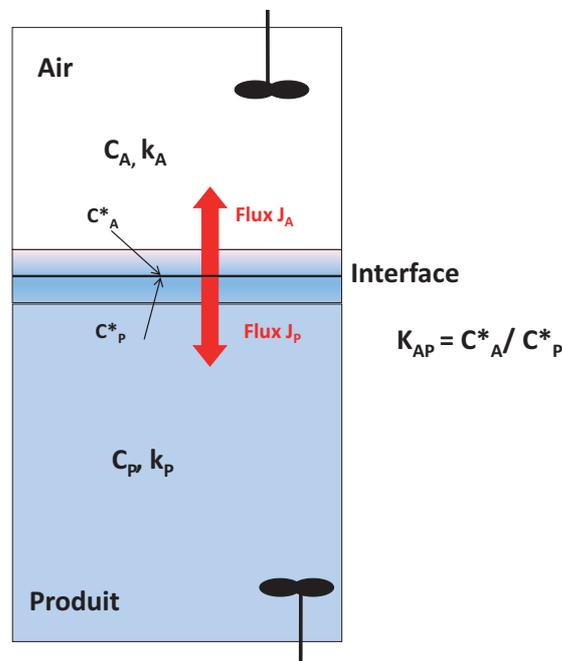


FIGURE 18.1 – Représentation schématique d'un produit au contact de l'air dans un système fermé

Le flux de matière du côté de l'air J_A peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_A = k_A \times (C_A - C_A^*) \quad (18.1)$$

avec k_A le coefficient de transfert de matière dans l'air, et C_A et C_A^* les concentrations respectives dans l'air du compartiment et à l'interface avec le produit.

Le flux de matière du côté du produit J_P peut s'écrire de façon similaire :

$$J_P = k_P \times (C_P - C_P^*) \quad (18.2)$$

avec k_P le coefficient de transfert de matière dans le produit et C_P et C_P^* les concentrations respectives dans le produit et à l'interface avec l'air.

Au niveau de l'interface :

- en supposant l'équilibre thermique local (Cussler, 1997), les concentrations de part et d'autre de l'interface (C_P^* et C_A^*) sont liées par la relation suivante :

$$\frac{C_A^*}{C_P^*} = K_{AP}$$

Dans le cas de solutions fortement diluées comme c'est le cas pour nos solutions aromatisées, le coefficient de partage air/produit K_{AP} ne dépend pas de la concentration en composés d'arôme ;

- l'absence d'accumulation de matière nous donne la relation :

$$- J_A = J_P = J \quad (18.3)$$

L'ensemble de ces hypothèses nous permet de décrire le flux de matière J à l'aide d'un coefficient de transfert et des concentrations dans les deux phases :

$$J = k_T \times (K_{AP} \times C_P - C_A) \quad (18.4)$$

avec, d'après Marin et al. (1999) :

$$\frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_A} + \frac{K_{AP}}{k_P} \quad (18.5)$$

Pour des molécules volatiles, le coefficient de transfert de matière dans l'air k_A est de l'ordre de grandeur de $10^{-2}m/s$, tandis que le coefficient de transfert de matière dans le produit k_P est de l'ordre grandeur de $10^{-6}m/s$, et le coefficient de partage air/produit K_{AP} varie entre 10^{-4} et 10^{-1} (valeur d'autant plus grande que la molécule est volatile).

Au voisinage de l'interface, le coefficient de transfert de matière dans l'air k_A dépend de l'écoulement d'air (nombre de Reynolds). Plus le débit d'air est élevé (comme lors d'un entrainement par la respiration par exemple), plus l'écoulement des composés d'arôme dans l'air sera rapide, et donc le terme $\frac{1}{k_A}$ sera d'autant plus négligeable.

Plus le produit considéré est visqueux, plus le coefficient de transfert de matière dans le produit k_P sera faible, et plus la molécule est volatile (et donc le coefficient de partage air/produit K_{AP} est élevé), plus $\frac{K_{AP}}{k_P}$ sera grand. Dans ces conditions, la résistance de transfert dans l'air (représentée par k_A) par rapport à celle dans le produit k_P est négligée. On peut alors faire l'approximation suivante : $C_A^*(t) = C_A(t)$, ce qui revient à considérer que la résistance au transfert dominante se situe côté produit. Avec cette hypothèse :

$$C_P^*(t) = \frac{C_A(t)}{K_{AP}(t)} \quad (18.6)$$

et :

$$\phi_{AP} = k_P(t) \times A_{AP}(t) \times (C_P(t) - \frac{C_A(t)}{K_{AP}(t)}) \quad (18.7)$$

Chapitre 19

Annexe D : Comparaison des modèles de transfert de matière et de dissolution

Le produit mis en bouche va être déstructuré au cours de la manipulation intra-orale par la mastication. Deux phénomènes concomitants vont avoir lieu :

- le transfert de matière entre le produit et la salive,
- la fonte ou dissolution du produit dans la salive, modifiant le volume du produit et sa surface d'échange avec la salive.

L'objectif de cette annexe est de présenter les équations relatives aux mécanismes de transfert de matière et de dissolution afin de voir si elles présentent des similitudes.

Représentation schématique de l'évolution du compartiment bouche au cours de la consommation

On considère 3 sous-compartiments dans la cavité orale : l'air, la phase liquide du bol, et la phase solide du bol (produit non dissout). L'évolution du compartiment « bouche » lors de la fragmentation (phénomène de transfert de matière entre les phases liquide et solide du bol) ou de la dissolution du produit solide au cours de la consommation sont représentés dans la figure 19.1. Les notations des différentes variables et paramètres de cette figure sont expliqués dans le tableau 4.1.

Equations mathématiques décrivant les deux modèles considérés

Bilans de matière communs aux deux modèles

L'air de la bouche échange des composés d'arôme avec la phase liquide du bol et avec l'air du pharynx (dans le cas d'une ouverture du vélopharynx). Le bilan de matière dans l'air de la bouche donne la relation suivante :

$$V_{OA}(t) \times \frac{dC_{OA}(t)}{dt} = \phi_{OAB}(t) + \begin{cases} Q_{OA}(t) \times (C_{FA}(t) - C_{OA}(t)) & \text{si } Q_{OA}(t) \geq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (19.1)$$

avec

$$\phi_{OAB}(t) = -k_B \times A_{OAB}(t) \times (C_{OB}(t) - C_{OBA}^*(t)) \quad (19.2)$$

En supposant que $k_A \gg \frac{k_{OB}}{K_{OAB}}$ comme discuté dans l'Annexe C, on a alors :

$$\phi_{OAB}(t) = A_{OAB}(t) \times (C_{OB}(t) - \frac{C_{OA}(t)}{K_{OAB}}) \quad (19.3)$$

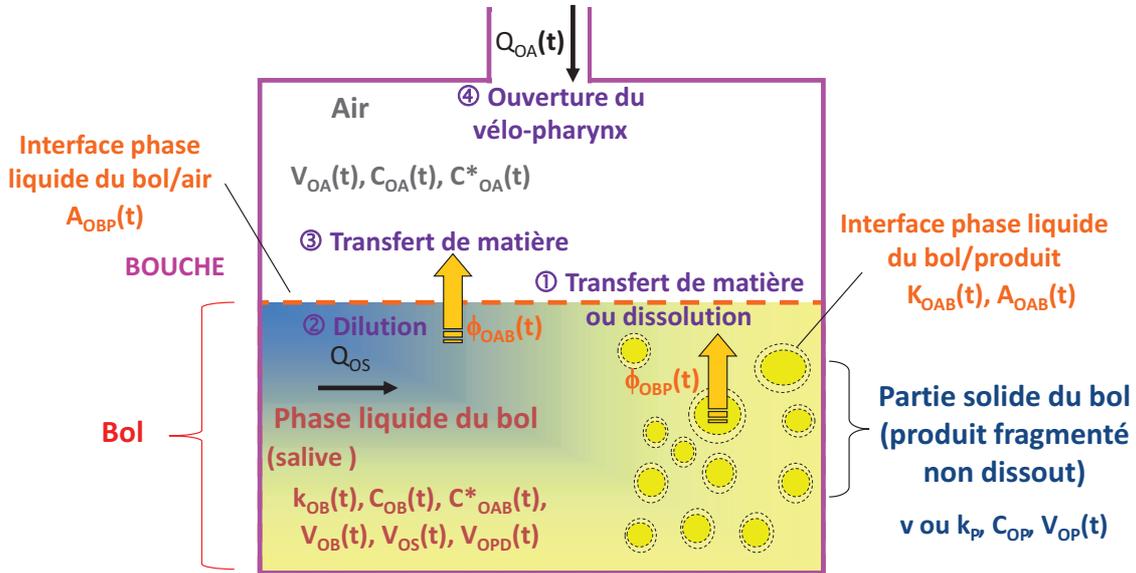


FIGURE 19.1 – Représentation schématique de l'évolution du compartiment « bouche » lors du transfert de matière ou de la dissolution du produit solide au cours de la consommation. Par convention, le sens des flèches indique un flux positif.

En outre, le volume d'air en bouche $V_{OA}(t)$ est variable en raison des mouvements cycliques de la mastication. Son évolution est donnée par la relation suivante :

$$V_{OA}(t) = V_{OA moy} + \Delta V_{OA} \times \sin(2 \times \pi \times f_{ouverture} \times t) \quad (19.4)$$

La fraction liquide du bol échange des composés d'arôme avec le produit non dissout et l'air présent en bouche. Le bilan de matière dans la fraction liquide du bol donne la relation suivante :

$$V_{OB}(t) \times \frac{dC_{OB}(t)}{dt} + C_{OB}(t) \times \frac{dV_{OB}(t)}{dt} = \phi_{OBP}(t) - \phi_{OAB}(t) \quad (19.5)$$

Bilans de matière pour le modèle de transfert de matière

Le volume de la phase liquide du bol V_{OB} augmente par apport de salive (flux salivaire Q_{OS}) soit :

$$\frac{dV_{OB}(t)}{dt} = Q_{OS}(t) \quad (19.6)$$

Le volume de produit reste constant, on a donc :

$$\frac{dV_{OP}}{dt} = 0 \quad (19.7)$$

Le flux de composés d'arôme du produit vers la phase liquide du bol ϕ_{OBP} est gouverné par le transfert de matière entre ces deux phases :

$$\phi_{OBP} = A_{OBP}(t) \times k_{BP} \times (K_{OBP} \times C_{OP}(t) - C_{OB}(t)) \quad (19.8)$$

avec k_{BP} le coefficient de transfert de matière global défini par la relation suivante :

$$\frac{1}{k_{BP}} = \frac{1}{k_{OB}} + \frac{K_{OBP}}{k_P} \quad (19.9)$$

Enfin, le bilan de matière au sein du produit nous donne :

$$V_{OP} \times \frac{dC_{OP}(t)}{dt} = -\phi_{OBP} \quad (19.10)$$

Bilans de matière pour le modèle de dissolution du produit solide

La phase liquide du bol est initialement composée de salive pure, puis elle s'enrichit petit à petit de produit. Son volume V_{OB} augmente par apport de salive (flux salivaire Q_{OS}) et par apport de produit dissout :

$$\frac{dV_{OB}(t)}{dt} = Q_{OS}(t) + v \times A_{OBP}(t) \quad (19.11)$$

avec v la vitesse de dissolution du produit dans la phase liquide du bol.

Le volume de produit V_{OP} diminue à cause du phénomène de dissolution :

$$\frac{dV_{OP}(t)}{dt} = -v \times A_{OBP}(t) \quad (19.12)$$

Le flux de composés d'arôme du produit vers la phase liquide du bol ϕ_{OBP} est gouverné par la dissolution du produit, soit :

$$\phi_{OBP} = v \times A_{OBP}(t) \times C_{OP}(t) \quad (19.13)$$

Enfin, on considère que la concentration en composés d'arôme au sein du produit reste constante, soit :

$$\frac{dC_{OP}(t)}{dt} = 0 \quad (19.14)$$

Comparaison des deux modèles

Plusieurs observations peuvent être faites concernant l'évolution de certaines variables :

- **variation du volume de la fraction liquide du bol V_{OB}** (équations 19.6 et 19.11) : avec des valeurs numériques usuelles, on a $v \times A_{OBP} \ll Q_{OS}$. Dans ce cas, l'évolution du volume de la fraction liquide du bol V_{OB} est quasiment identique pour les deux modèles ;
- **variation du volume de produit non dissout V_{OP}** (équations 19.7 et 19.12) : dans le modèle de transfert de matière, ce volume est constant, ce qui n'est pas le cas dans le modèle de dissolution. Toutefois, dans la pratique, les plus grosses variations de volume sont dues à la déglutition. Dans ces conditions, on pourrait remplacer l'équation 19.12 par l'équation 19.7 ;
- **l'écriture du flux de composé d'arôme du produit vers la phase liquide du bol ϕ_{OBP} est la principale différence entre les deux modèles.** Dans le cas du modèle de transfert de matière, il y a la présence du coefficient de partage phase liquide du bol/produit K_{OBP} . Il peut être sensiblement inférieur à 1 (dans le cas d'un composé d'arôme hydrophobe et d'un produit riche en matière grasse) ou proche de 1 (dans les autres cas). Dans le cas où

le coefficient de partage phase liquide du bol/produit K_{OBP} est proche de 1, la vitesse de dissolution v va jouer le rôle du coefficient de transfert de matière global k_{BP} ;

- enfin, les différences entre les équations 19.10 et 19.14 reflètent les mécanismes supposés dans chaque cas (transfert de matière du produit dans la phase liquide du bol ou dissolution).

Il est difficile d'identifier la véritable expression du flux de composé d'arôme du produit vers la phase liquide du bol ϕ_{OBP} (équations 19.8 et 19.13) avec les données dont nous disposons (pas de mesure directe de la libération des composés d'arôme dans la fraction liquide du bol). La réalité est sans doute un mélange des deux mécanismes décrits ci-dessus. Compte tenu des produits étudiés (matrices fromagères), nous avons arbitrairement choisi d'attribuer la libération des composés d'arôme dans la phase liquide du bol à un seul mécanisme (la dissolution) tout en étant conscients que le transfert de composés d'arôme du produit solide vers la phase liquide du bol y contribue également.

Chapitre 20

Annexe E : Récapitulatif de l'ensemble des méthodes expérimentales

Les tableaux 20.1 et 20.2 donnés dans l'Annexe E, p.20 récapitulent l'ensemble des manipulations expérimentales effectuées pour chaque étude du travail présenté.

Tableau 20.1 – Récapitulatif des mesures expérimentales effectuées pour l'étude sur les produits liquides et semi-liquides (fluides newtonniens)

Objectif de la mesure	Paramètre	Nom et principe de la méthode employée	Appareil de mesure	Références bibliographiques	Paragraphe détaillant le protocole de mesure
Caractérisation des produits	Viscosité des sirops de glucose à 35°C	Mesure de la viscosité des solutions étudiées	Rhéomètre		section 8.1 page 133
	Coefficient de partage air/matrice à 35°C du diacétyle et de l'hexanoate d'éthyle	Méthode de « Phase Ratio Variation » : mesure à l'équilibre par spectrométrie de masse de la quantité de composés d'arôme dans des flacons présentant différents volumes de produit aromatisé	GC-FID	Ettre et al. (1993); Lauverjat et al. (2009)	section 9.2 page 140
=mesures <i>in vitro</i>	Coefficient de transfert de matière (du diacétyle et de l'hexanoate d'éthyle) au sein des produits à 35°C	Balayage de l'espace de tête d'un flacon contenant un bol alimentaire aromatisé par un flux d'air puis analyse par spectrométrie de masse	PTR-MS	Lauverjat et al. (2009); Marin et al. (1999)	section 9.3 page 141
Caractérisation des individus	Flux salivaire en condition stimulée	Méthode de pesée : mesure du flux salivaire sur une minute lors de la mastication d'un morceau de parafilm	Balance		section 11.4.1 page 155
	Flux Respiratoire	Calcul du flux respiratoire à partir de mesures de spirométrie	Spiromètre		section 11.5 page 156
= mesures <i>in vivo</i>	Détermination des volumes oraux et nasaux	Détermination des volumes oraux et nasaux par envoi d'ondes sonores respectivement dans la bouche et dans le nez d'un individu	Rhinopharyngomètre		section 11.2 page 153
Caractérisation de la consommation	Cinétiques de libération des composés d'arôme	Mesure en ligne de la libération des composés d'arôme dans la cavité nasale d'un individu par spectrométrie de masse par réaction de transfert de protons	PTR-MS		section 10.1.4 page 149
interaction produit-individu	Epaisseur de produit résiduelle	Degré de liberté du modèle = Ajustement aux données expérimentales	aucun		section 12.1 page 159

N.B. : les mesures de paramètres physico-chimiques ont été faites à 35°C

Tableau 20.2 – Récapitulatif des mesures expérimentales effectuées pour l'étude sur les produits solides

Objectif de la mesure	Paramètre	Nom et principe de la méthode employée	Appareil de mesure	Lieu de réalisation des essais	Références bibliographiques / Paragraphe détaillant le protocole de mesure						
Caractérisation des produits	Coefficient de partage air/bol à 35°C du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone	Méthode de « Phase Ratio Variation » : mesure à l'équilibre par chromatographe en phase gazeuse de la quantité de composés d'arôme dans des flacons présentant différents volumes de bol alimentaire aromatisé	GC-FID	LGMMPA	section 9.2 page 140 ; Eltre et al. (1993); Laurerjat et al. (2009)						
						=mesures <i>in vitro</i>	Coefficient de transfert de matière du propanoate d'éthyle et de la 2-nonanone dans le bol à 35°C	Balayage de l'espace de tête d'un flacon contenant un bol alimentaire aromatisé par un flux d'air puis analyse par spectrométrie de masse	PTR-MS	LGMMPA	section 9.3 page 141 ; Laurerjat et al. (2009); Marin et al. (1999)
Caractérisation	vitesse d'incorporation moyenne de salive dans le bol au cours de la consommation	Calcul sur la base de deux données expérimentales*		LGMMPA	section 11.4.3 page 156						
des individus au cours de la consommation	Flux respiratoire	Calcul du flux respiratoire à partir de mesures de spirométrie	Spiromètre	Equipe FLAVI, CSGA	Pionnier et al. (2004a)						
						Détermination des volumes oraux et nasaux	Détermination des volumes oraux et nasaux par envoi d'ondes sonores respectivement dans la bouche et dans le nez d'un individu	Rhinopharyngomètre	Equipe FLAVI, CSGA	Mishellany-Dutour et al. (2011)	
...						

* %de salive incorporée x Quantité de fromage mise en bouche
100 x Durée de mise en bouche

Objectif de la mesure	Paramètre	Nom et principe de la méthode employée	Appareil de mesure	Lieu de réalisation des essais	Références bibliographiques / Paragraphe détaillant le protocole de mesure
	Cinétiques de libération des composés d'arôme	Mesure en ligne de la libération des composés d'arôme dans la cavité nasale d'un individu par spectrométrie de masse par ionisation chimique à pression atmosphérique	APCI-MS	Equipe FLAVI, CSGA	Gierczynski et al. (2007)
	Fréquence masticatoire	Enregistrement de l'activité musculaire des muscles masséter et temporaux au cours de la consommation. Calcul d'une fréquence masticatoire à partir du nombre de cycle et de la durée masticatoires.	ElectroMyoGraphie	Equipe FLAVI, CSGA	Yven et al. (2006); Mioche et al. (1999)
	Temps des déglutitions successives	Enregistrement des mouvements mandibulaires et buccaux au cours de la consommation à l'aide d'émetteurs infra-rouges	Otopotrak	Equipe FLAVI, CSGA	de Liz Pocztaruk et al. (2011); Gaviao et al. (2004)
	Pourcentage d'incorporation de salive à l'aliment	Calcul à partir de l'extrait sec des bols par dessiccation à infrarouge.	Dessicateur infra rouge	Equipe FLAVI, CSGA	section 11.4.2 page 156 pour les détails du calcul
	Quantité restante en bouche suite à la 1ère déglutition	Evaluation du tapissage en bouche par extraction de curcumine dans le produit restant en bouche suite à la déglutition	Dosage de la fluorescence	Equipe FLAVI, CSGA	Pivk et al. (2008)
	Composition de la salive	Analyse de la composition de la salive en différents solutés	Tests enzymatiques	Equipe FLAVI, CSGA	Drago et al. (2011)
	interaction produit-individu	Epaisseur de produit résiduelle Surface bol/produit au moment de la déglutition	degré de liberté du modèle = Ajustement aux données expérimentales Surface déterminée à partir du volume de produit consommé et de la taille moyenne de particule au moment de la déglutition obtenue par mesure de la rhéologie du bol alimentaire	aucun Appareil de compression	LGMPA Laboratoire de rhéologie de Grenoble/Equipe FLAVI, CSGA

Chapitre 21

Annexe F : Comparaison des données de libération *in vivo* du propanoate d'éthyle et des simulations du modèle

Pour chaque figure, la simulation est représentée par un trait épais, la courbe moyenne des trois répétitions par un trait fin et la courbe enveloppe représentant l'écart type sur les trois répétitions est représentée par la partie « grisée ». Les instants caractéristiques de la consommation (la mise en bouche du produit et les déglutitions successives) sont représentés par des traits verticaux.

Les deux graphes sous forme de barres, à droite de la figure principale, présentent les valeurs des deux paramètres avant et après ajustement du modèle. La valeur indicative initiale a le symbole carré, et la valeur estimée suite à l'ajustement du modèle a le symbole triangle. Les valeurs maximales et minimales indiquées donnent la gamme de variation pour chaque paramètre (les valeurs extrêmes sont extraites du panel des 50 juges du projet SensInMtouh).

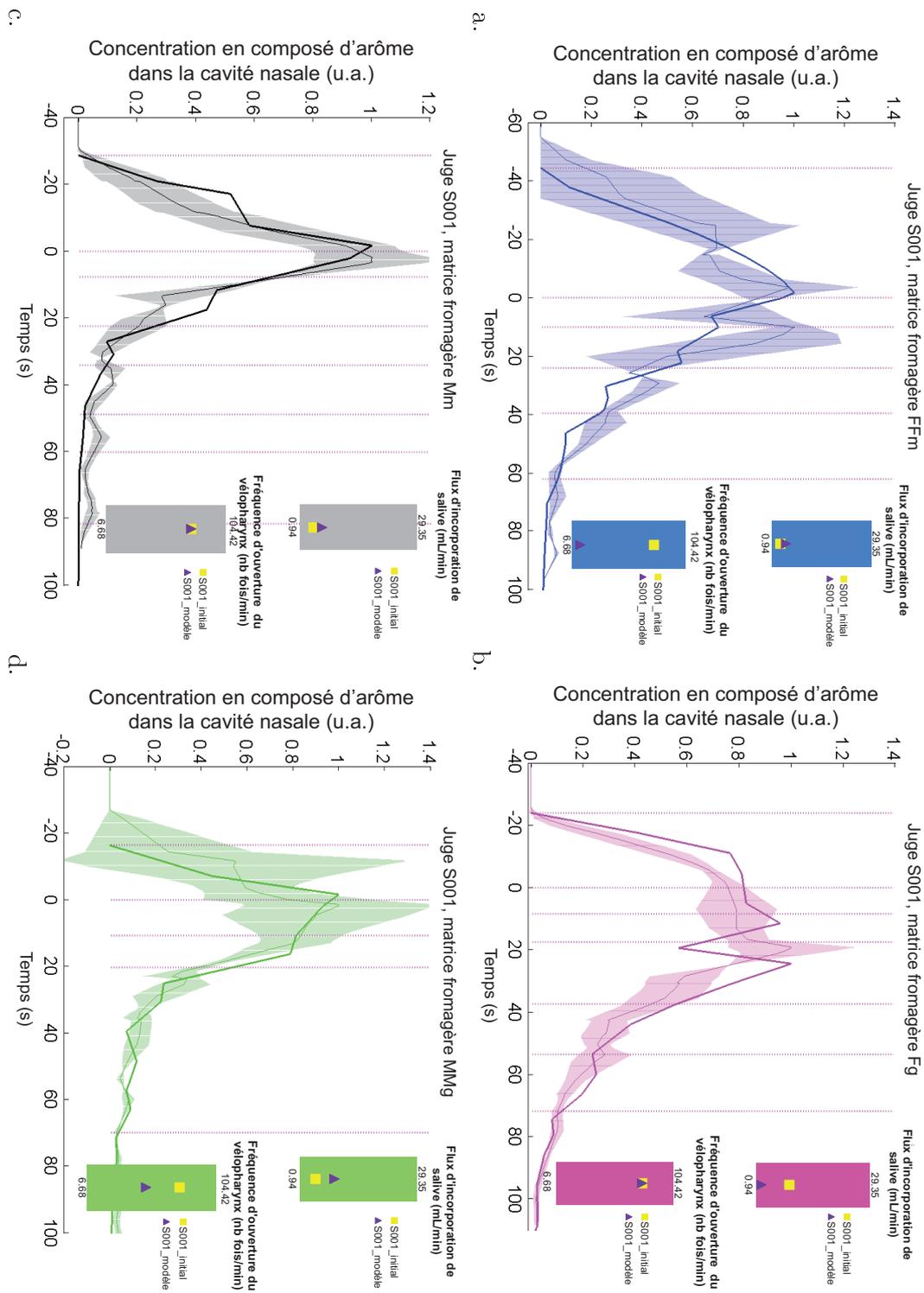


FIGURE 21.1 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panéliste S001 et les 4 matrices fromagères étudiées.

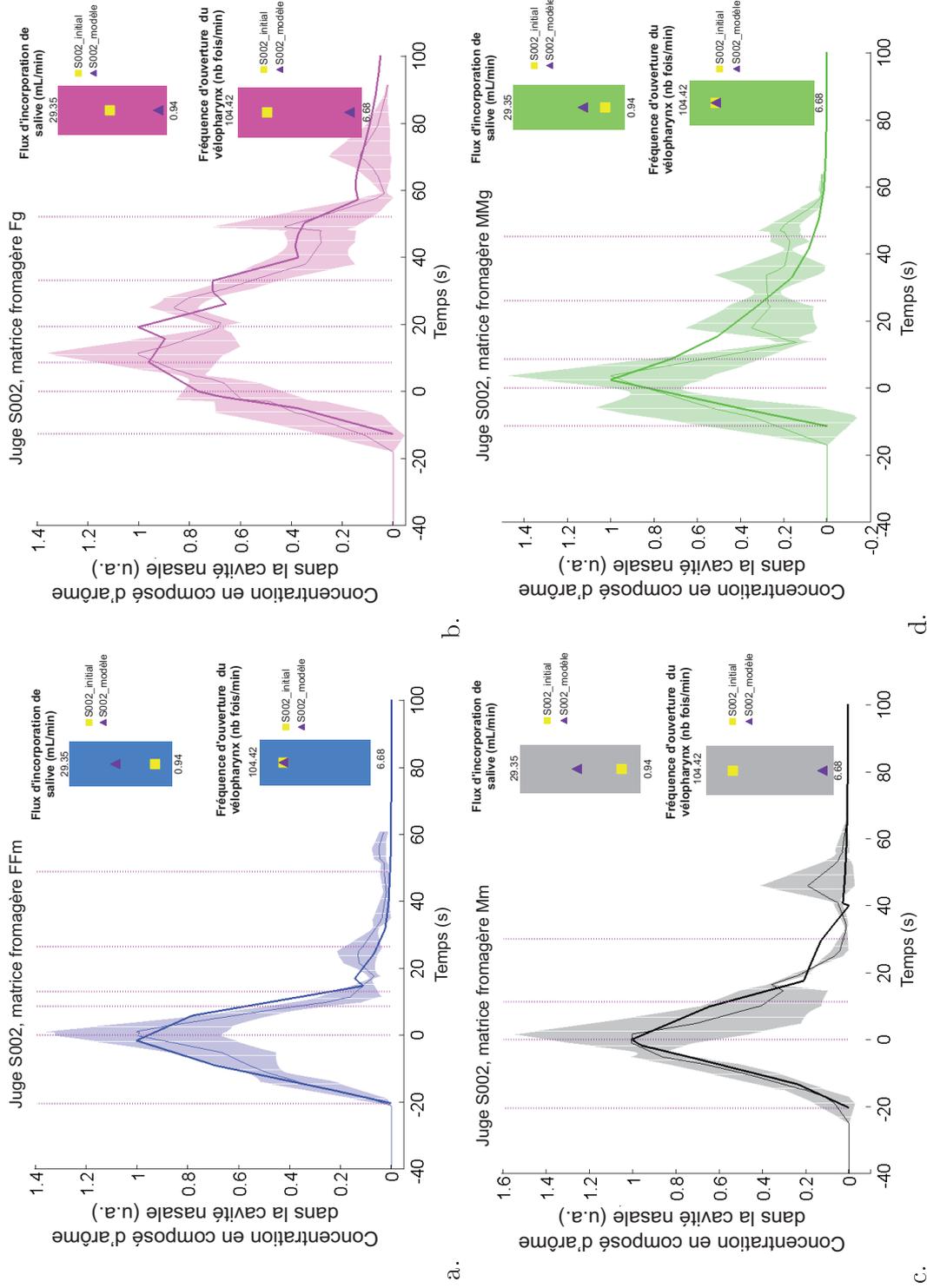


FIGURE 21.2 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le pancléste S002 et les 4 matrices fromagères étudiées.

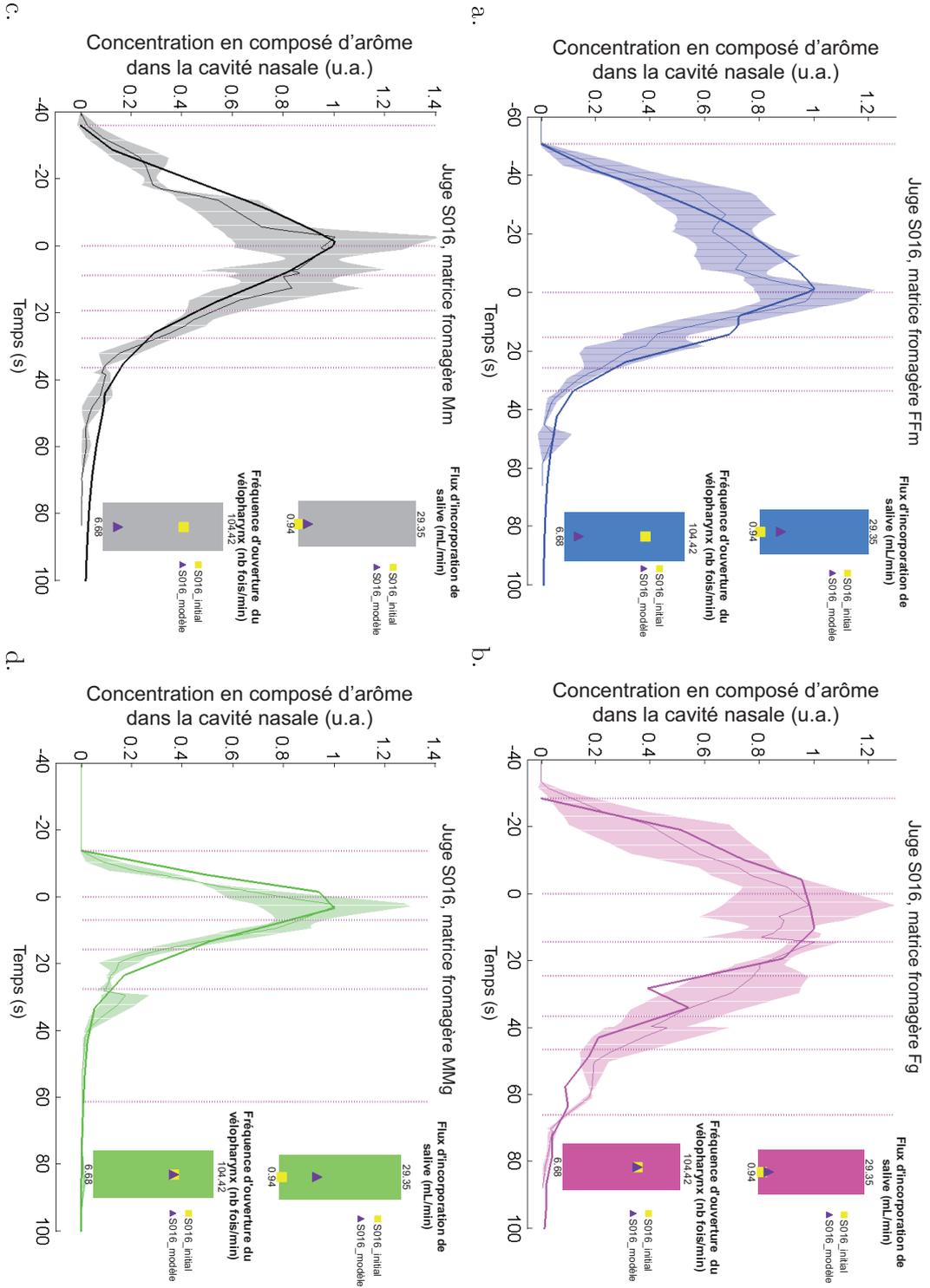


FIGURE 21.3 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le paneliste S016 et les 4 matrices fromagères étudiées.

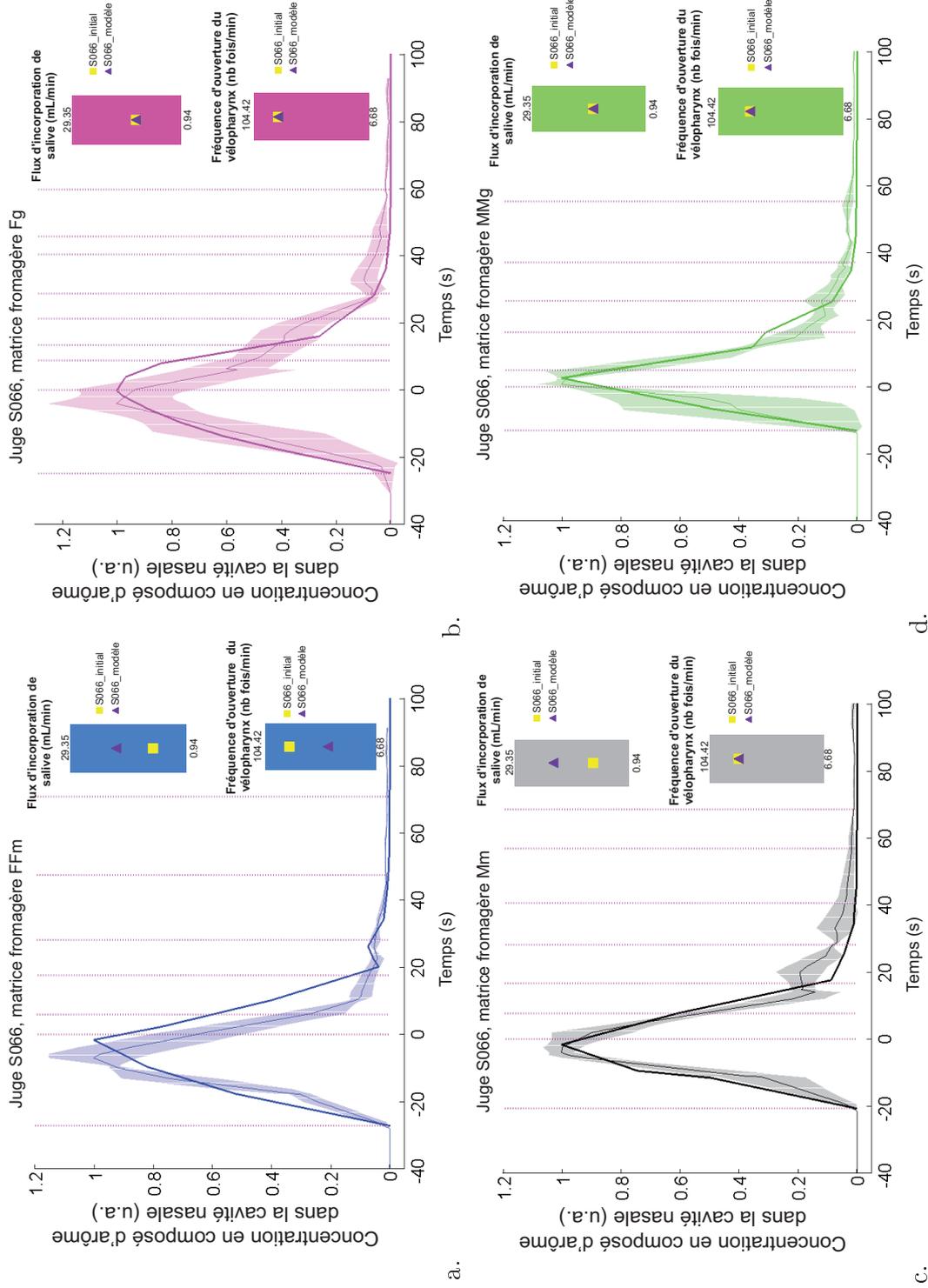


FIGURE 21.4 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panéliste S066 et les 4 matrices fromagères étudiées.

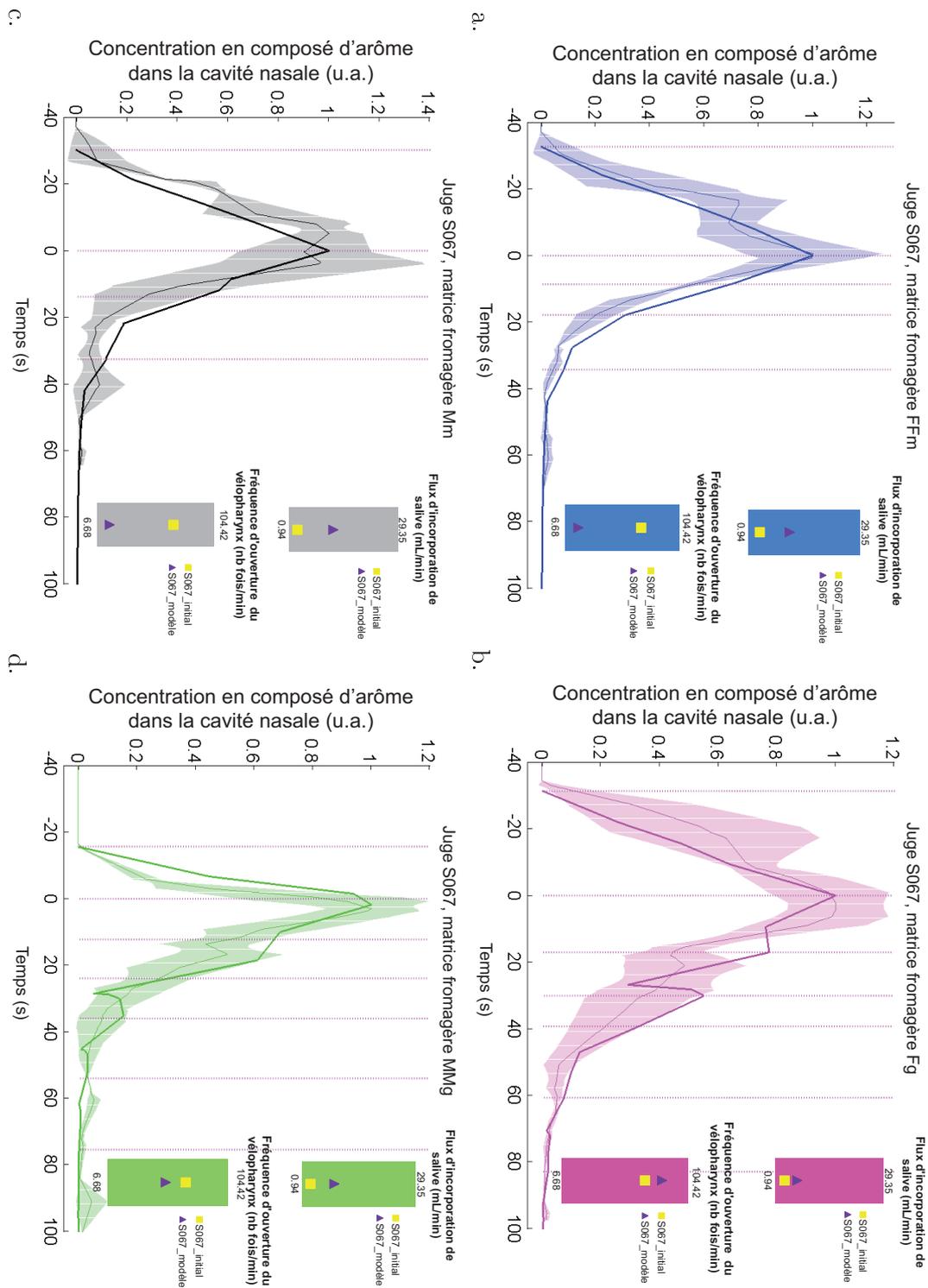


FIGURE 21.5 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panéliste S067 et les 4 matrices fromagères étudiées.

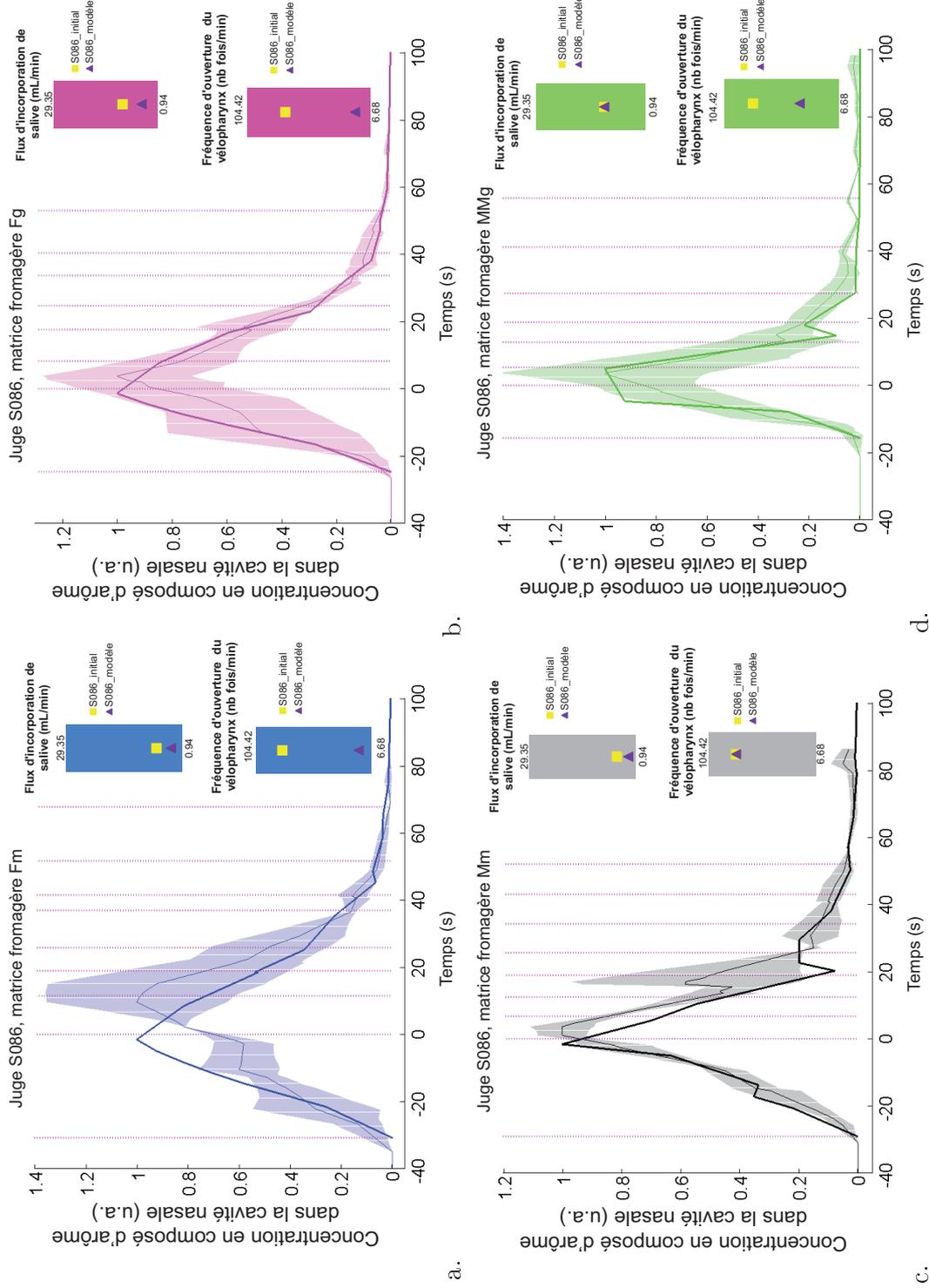


FIGURE 21.6 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panaléste S086 et les 4 matrices fromagères étudiées.

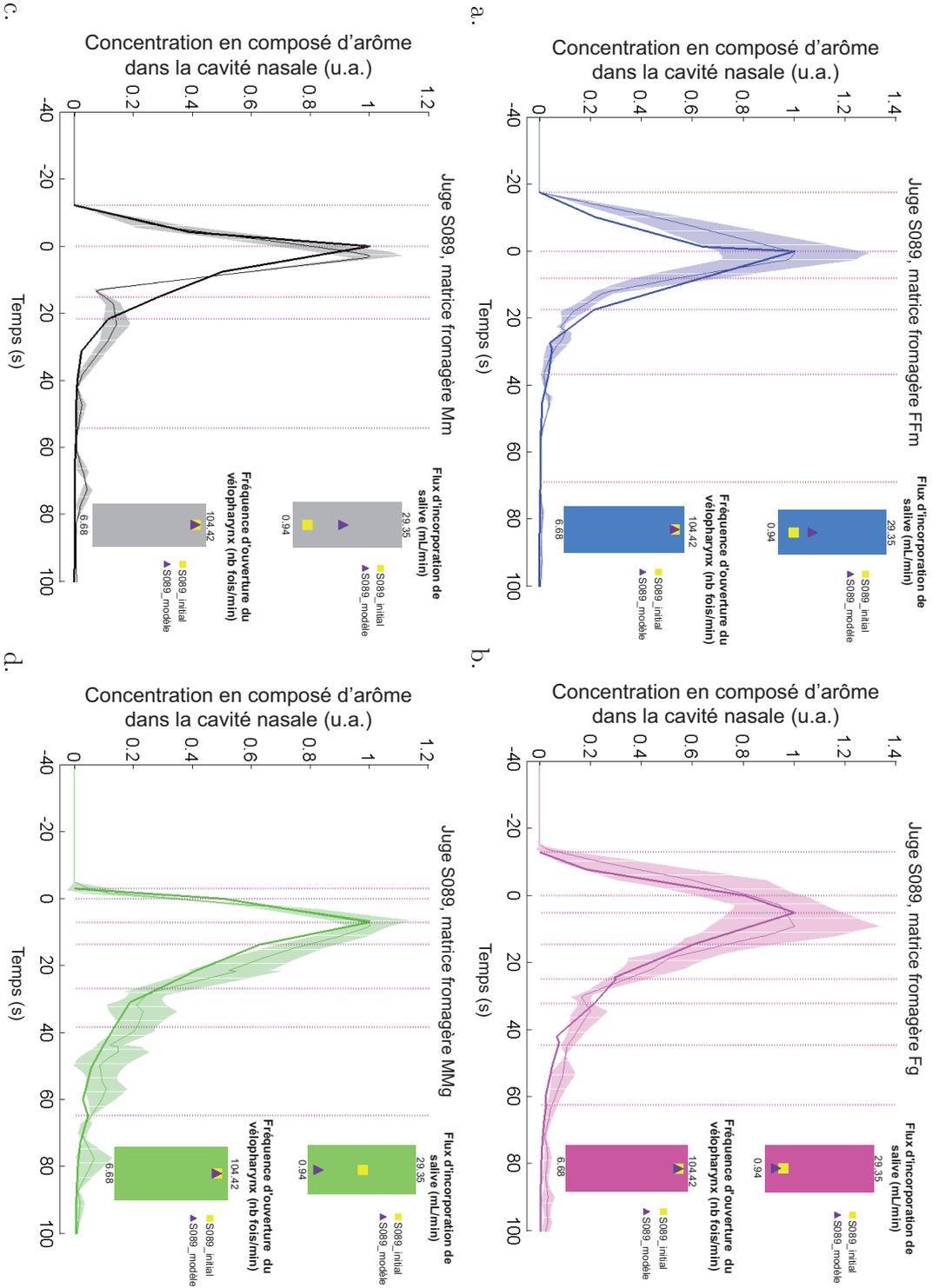


FIGURE 21.7 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panéliste S089 et les 4 matrices fromagères étudiées.

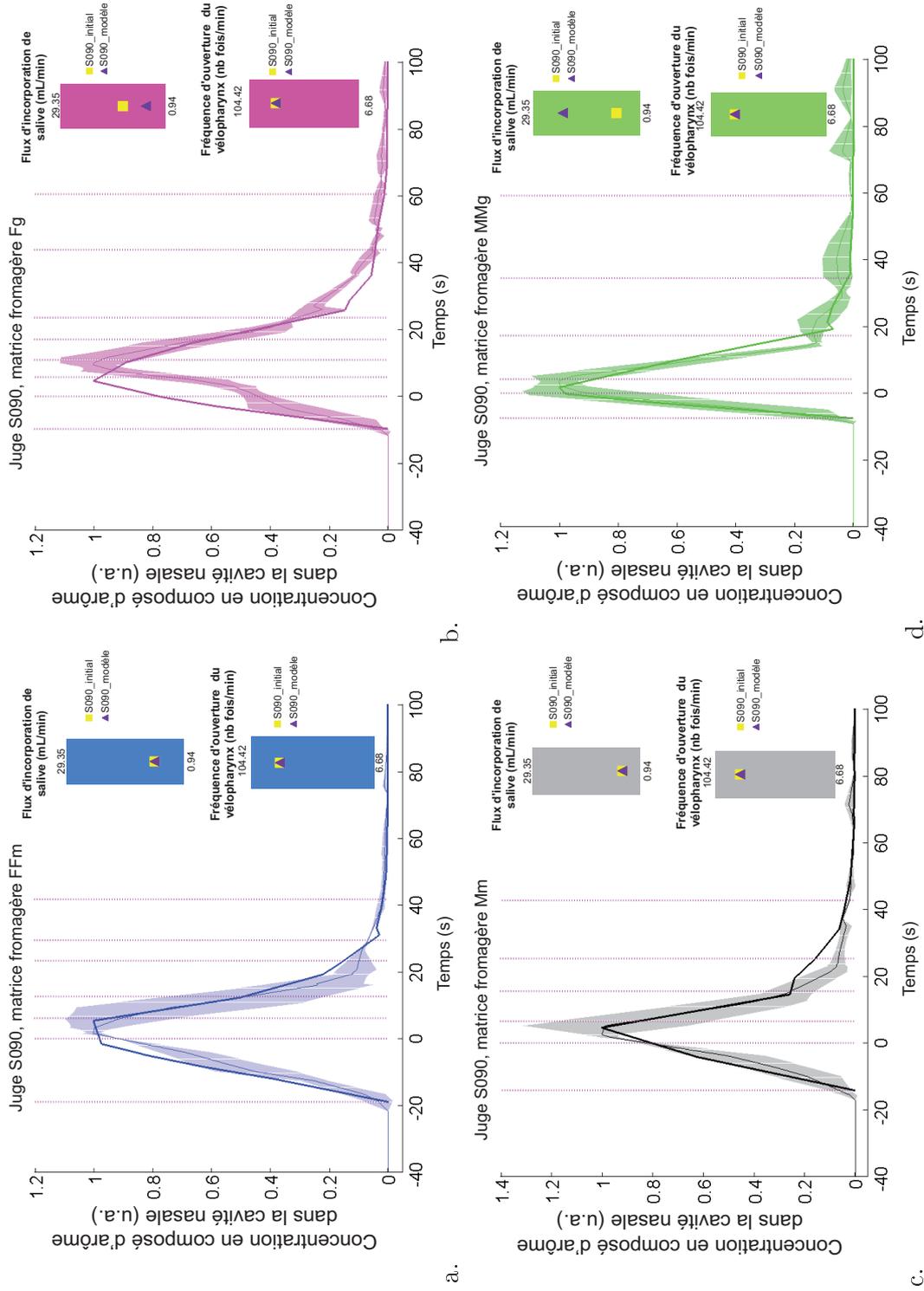


FIGURE 21.8 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panéliste S090 et les 4 matrices fromagères étudiées.

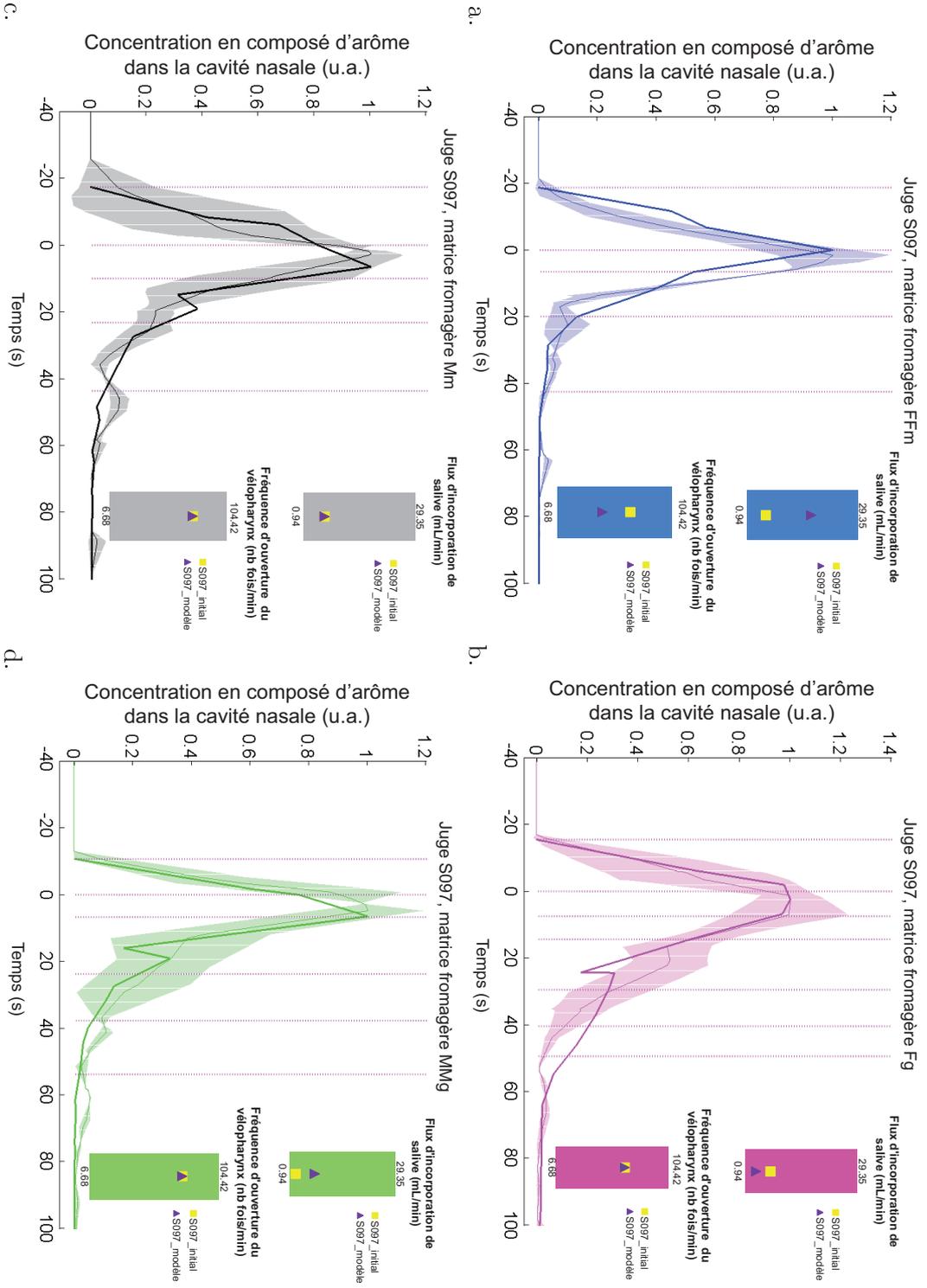


FIGURE 21.9 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le panéliste S097 et les 4 matrices fromagères étudiées.

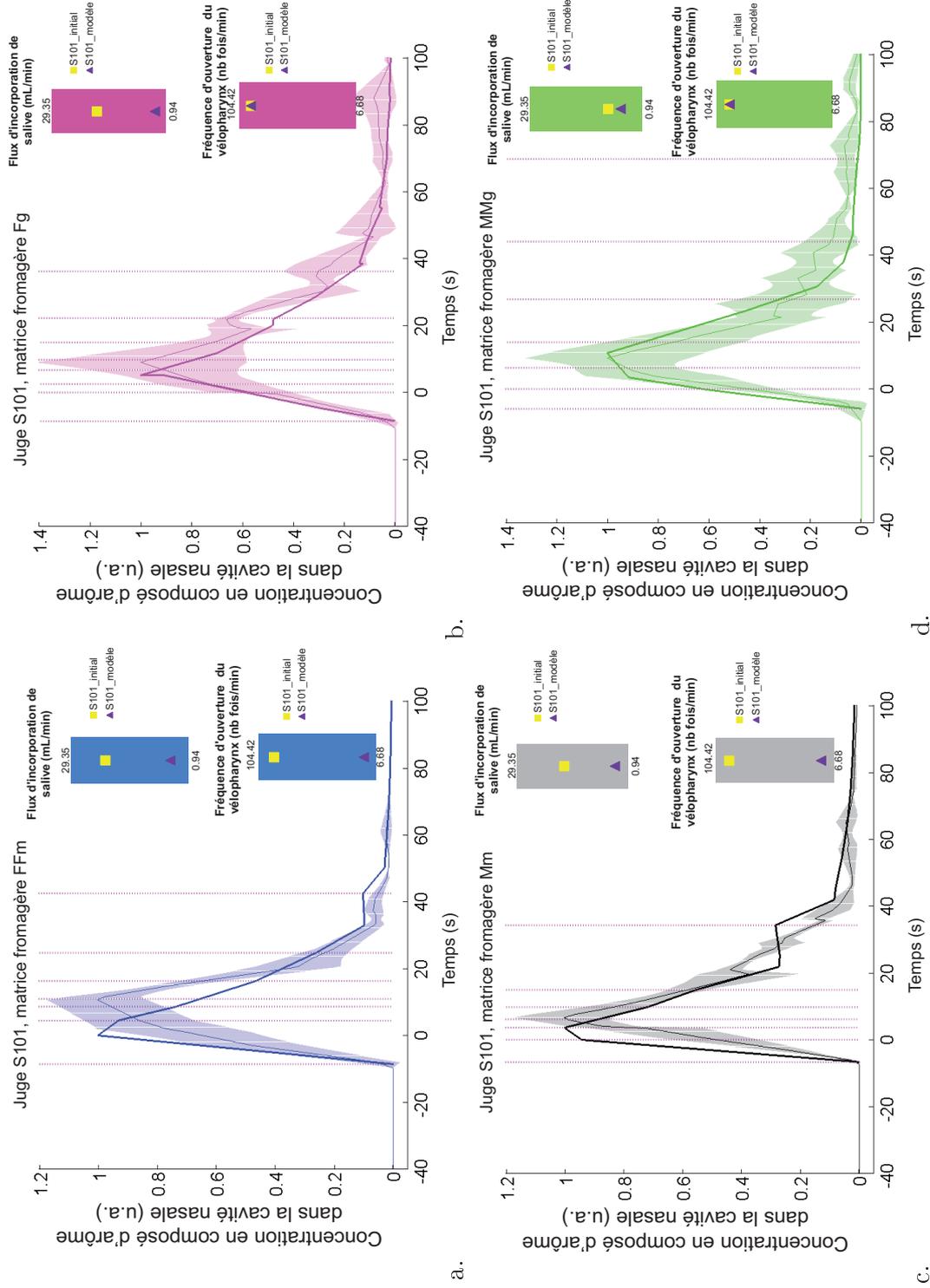


FIGURE 21.10 – Comparaison des profils de libération du propanoate d'éthyle (simulation et données *in vivo*) pour le paneliste S101 et les 4 matrices fromagères étudiées.

Bibliographie

- Apréa, E., Biasioli, F., Gasperi, F., Mark, T. D., et van Ruth, S. (2006). In vivo monitoring of strawberry flavour release from model custards : effect of texture and oral processing. *Flavour and Fragrance Journal*, 21(1) :53–58.
- Athes, V., Pena y Lillo, M., Bernard, C., Perez-Correa, R., et Souchon, I. (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.
- Atlan, S. (2007). *Modélisation de la libération des composés d'arôme à partir de matrices alimentaires dans des systèmes expérimentaux et en bouche : détermination des propriétés et mécanismes de transfert de matière*. PhD thesis, AgroParisTech.
- Atlan, S., Trelea, I. C., Saint-Eve, A., Souchon, I., et Latrille, E. (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.
- Baek, I., Linforth, R. S. T., Blake, A., et Taylor, A. J. (1999). Sensory perception is related to the rate of change of volatile concentration in-nose during eating of model gels. *Chemical Senses*, 24(2) :155–160.
- Baines, Z. V. et Morris, E. R. (1987). Flavour/taste perception in thickened systems : the effect of guar gum above and below c^* . *Food Hydrocolloids*, 1(3) :197 – 205.
- Bakker, J., Boudaud, N., et Harrison, M. (1998). Dynamic release of diacetyl from liquid gelatin in the headspace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7) :2714–2720.
- Bayarri, S., Taylor, A. J., et Hort, J. (2006). The role of fat in flavor perception : effect of partition and viscosity in model emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(23) :8862–8.
- Benoit, F. M., Davidson, W. R., Lovett, A. M., Nacson, S., et A., N. (1983). Breath analysis by atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55(4) :805–807.
- Bogaardt, H., Burger, J., Fokkens, W., et Bennink, R. (2007). Viscosity is not a parameter of postdeglutitive pharyngeal residue : Quantification and analysis with scintigraphy. *Dysphagia*, 22(2) :145–149.
- Boland, A. B., Buhr, K., Giannouli, P., et van Ruth, S. M. (2004). Influence of gelatin, starch, pectin and artificial saliva on the release of 11 flavour compounds from model gel systems. *Food Chemistry*, 86(3) :401–411.
- Boland, A. B., Delahunty, C. M., et van Ruth, S. M. (2006). Influence of the texture of gelatin gels and pectin gels on strawberry flavour release and perception. *Food Chemistry*, 96(3) :452–460.

- Bourdiol, P., Mhishellany-Dutour, A., Abou-El-Karam, S., Nicolas, E., et Woda, A. (2010). Is the tongue position influenced by the palatal vault dimensions? *Journal of Oral Rehabilitation*, 37(2) :100–106.
- Brauss, M. S., Linforth, R. S. T., Cayeux, I., Harvey, B., et Taylor, A. J. (1999). Altering the fat content affects flavor release in a model yogurt system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(5) :2055–2059.
- Buettner, A. (2002a). Influence of human saliva on odorant concentrations. 2. aldehydes, alcohols, 3-alkyl-2-methoxypyrazines, methoxyphenols, and 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5h)-furanone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(24) :7105–7110.
- Buettner, A. (2002b). Influence of human salivary enzymes on odorant concentration changes occurring in vivo. 1. esters and thiols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11) :3283–3289.
- Buettner, A., Beer, A., Hannig, C., et Settles, M. (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., Beer, A., Hannig, C., Settles, M., et Schieberle, P. (2002). Physiological and analytical studies on flavor perception dynamics as induced by the eating and swallowing process. *Food Quality and Preference*, 13(7-8) :497–504.
- Buettner, A. et Schieberle, P. (2000a). Exhaled odorant measurement (exom) - a new approach to quantify the degree of in-mouth release of food aroma compounds. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33 :553–559.
- Buettner, A. et Schieberle, P. (2000b). Influence of mastication on the concentrations of aroma volatiles- some aspects of flavour release and flavour perception. *Food Chemistry*, 71 :347–354.
- Buffo, R. A., Rapp, J. A., Krick, T., et Reineccius, G. A. (2005). Persistence of aroma compounds in human breath after consuming an aqueous model aroma mixture. *Food Chemistry*, 89(1) :103–108.
- Buttery, R. G., Guadagni, D. G., et Ling, L. C. (1973). Flavor compounds. volatilities in vegetable oil and oil-water mixtures. estimation of odor thresholds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21(2) :198–201.
- Cankurtaran, M., Celik, H., Coskun, M., Hizal, E., et Cakmak, O. (2007). Acoustic rhinometry in healthy humans : Accuracy of area estimates and ability to quantify certain anatomic structures in the nasal cavity. *Annals of Otology Rhinology and Laryngology*, 116(12) :906–916.
- Carr, J., Baloga, D., Guinard, J.-X., Lawter, L., Marty, C., et Squire, C. (1996). The effect of gelling agent type and concentration on flavor release in model systems.
- Cheng, K. H., Cheng, Y. S., Yeh, H. C., et Swift, D. L. (1997). Measurements of airway dimensions and calculation of mass transfer characteristics of the human oral passage. *Journal of Biomechanical Engineering*, 119(4) :476–482.
- Clark, J. (1998). Taste and flavour : their importance in food choice and acceptance. *Proceedings of the Nutrition Society*, 57 :639–643.
- Collins, L. M. C. et Dawes, C. (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.

- Cook, D. J., Hollowood, T. A., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2003a). Oral shear stress predicts flavour perception in viscous solutions. *Chemical Senses*, 28(1) :11–23.
- Cook, D. J., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2003b). Effects of hydrocolloid thickeners on the perception of savory flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(10) :3067–3072.
- Corey, J. P., Gungor, A., Nelson, R., Liu, X., et Fredberg, J. (1998). Normative standards for nasal cross-sectional areas by race as measured by acoustic rhinometry. *Otolaryngology - Head and Neck Surgery*, 119(4) :389–393.
- Cu, Y. et Saltzman, W. M. (2009). Mathematical modeling of molecular diffusion through mucus. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(2) :101–114.
- Cussler, E. (1997). *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems. 2nd edition*. University Press, Cambridge, Cambridge, 2eme edition edition.
- Da Mata, A., Da Silva Marques, D., Silveira, J., Marques, J., De Melo Campos Felino, E., et Guilherme, N. (2009). Effects of gustatory stimulants of salivary secretion on salivary pH and flow : a randomized controlled trial. *Oral Diseases*, 15(3) :220–228.
- Dahl, A. R., Snipes, M. B., et Gerde, P. (1991). Sites for uptake of inhaled vapors in beagle dogs. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 109(2) :263–275.
- Dawes, C. (2008). Salivary flow patterns and the health of hard and soft oral tissues. *J Am Dent Assoc*, 139 Suppl :18S–24S.
- de Liz Pocztaruk, R., Abbink, J. H., de Wijk, R. A., da Fontoura Frasca, L. C., Gavião, M. B. D., et van der Bilt, A. (2011). The influence of auditory and visual information on the perception of crispy food. *Food Quality and Preference*, In Press, Corrected Proof :–.
- de Loubens, C. (2010). *Compréhension et modélisation des phénomènes physiques régissant la libération des stimuli orosensoriels*. PhD thesis, AgroParisTech.
- de Loubens, C., Magnin, A., Verin, E., Doyennette, M., Tréléa, I. C., et Souchon, I. (2010). A lubrication analysis of pharyngeal peristalsis : Application to flavour release. *Journal of Theoretical Biology*, 267(3) :300 – 311.
- de Loubens, C., Panouillé, M., Saint-Eve, A., Déléris, I., Tréléa, I., et Souchon, I. (2011). Mechanistic model of in vitro salt release from model dairy gels based on standardized breakdown test simulating mastication. *Journal of Food Engineering*, In Press, Corrected Proof :–.
- de Roos, K. et Wolswinkel, K. (1994). Non-equilibrium partition model for predicting flavour release in the mouth.
- de Roos, K. B. (1997). How lipids influence food flavor. *Food Technology*, 51(3) :60.
- de Roos, K. B. (2003). Effect of texture and microstructure on flavour retention and release. *International Dairy Journal*, 13(8) :593–605.
- Decourcelle, N., Lubbers, S., Vallet, N., Rondeau, P., et Guichard, E. (2004). Effect of thickeners and sweeteners on the release of blended aroma compounds in fat-free stirred yoghurt during shear conditions. *International Dairy Journal*, 14(9) :783–789.

- Delahunty, C. M., Piggott, J. R., Conner, J. M., et Paterson, A. (1996). Comparative volatile release from traditional and reduced-fat cheddar cheeses upon mastication in the mouth. *Italian Journal of Food Science*, 8(2) :89–98.
- Déléris, I., Lauverjat, C., Trelea, I. C., et Souchon, I. (2007). Diffusion of aroma compounds in stirred yogurts with different complex viscosities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(21) :8681–8687.
- Déléris, I., Saint-Eve, A., Dakowski, F., Sémon, E., Quéré, J.-L. L., Guillemin, H., et Souchon, I. (2011). The dynamics of aroma release during consumption of candies of different structures, and relationship with temporal perception. *Food Chemistry*, 127 :1615 – 1624.
- Déléris, I., Zouid, I., Souchon, I., et Trélea, I. C. (2009). Calculation of apparent diffusion coefficients of aroma compounds in dairy emulsions based on fat content and physicochemical properties in each phase. *Journal of Food Engineering*, 94(3-4) :205 – 214.
- Dodds, W. J., Stewart, E. T., et Logemann, J. A. (1990). Physiology and radiology of the normal oral and pharyngeal phases of swallowing. *AJR Am J Roentgenol*, 154(5) :953–63.
- Doyennette, M., de Loubens, C., Déléris, I., Souchon, I., et Trelea, I. (2011). Mechanisms explaining the role of viscosity and post-deglutitive pharyngeal residue on in vivo aroma release : A combined experimental and modeling study. *Food Chemistry*, 128 :380–390.
- Dozier, T. S., Brodsky, M. B., Michel, Y., Walters, B. C., J., et Martin-Harris, B. (2006). Coordination of swallowing and respiration in normal sequential cup swallows. *Laryngoscope*, 116(8) :1489–93.
- Drago, S., Panouillé, M., Saint-Eve, A., Neyraud, E., Feron, G., et Souchon, I. (2011). Relationships between saliva and food bolus properties from model dairy products. *Food Hydrocolloids*, 25(4) :659 – 667. Food Colloids 2010 : On the Road from Interfaces to Consumers.
- Dubois, C., Sergent, M., et Voilley, A. (1996). *Flavoring of Complex Media : A Model Cheese Example*, chapter 20, pages 217–226. American Chemical Society.
- Dunn, O. (1964). Multiple comparisons using rank sums.
- Eckmann, D. M., Glassenberg, R., et Gavriely, N. (1996). Acoustic reflectometry and endotracheal intubation. *Anesth Analg*, 83(5) :1084–1089.
- Elert, G. (2009). Volume of human lungs.
- Engelen, L., de Wijk, R. A., Prinz, J. F., van der Bilt, A., et Bosman, F. (2003). The relation between saliva flow after different stimulations and the perception of flavor and texture attributes in custard desserts. *Physiology & Behavior*, 78(1) :165–169.
- Engelen, L., Fontijn-Tekamp, A., et van der Bilt, A. (2005). The influence of product and oral characteristics on swallowing. *Archives of Oral Biology*, 50(8) :739–746.
- Ettre, L., Welter, C., et Kolb, B. (1993). Determination of gas-liquid partition coefficients by automatic equilibrium headspace-gas chromatography utilizing the phase ratio variation method. *Chromatographia*, 35(1) :73–84.
- Ferreira, V., Pet'ka, A., et Cacho, J. (2006). Intensity and persistence profiles of flavor compounds in synthetic solutions. simple model for explaining the intensity and persistence of their after-smell. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(2) :489–496.

- Fischer, N. et Widder, S. (1997). How proteins influence food flavor. *Food Technology*, 51(1) :68–70.
- Foegeding, E. A. et Drake, M. A. (2007). Invited review : Sensory and mechanical properties of cheese texture. *Journal of Dairy Science*, 90(4) :1611–24.
- Fontana, G. A., Pantaleo, T., Bongianni, F., Cresci, F., Viroli, L., et Sarago, G. (1992). Changes in respiratory activity induced by mastication in humans. *Journal of Applied Physiology*, 72(2) :779–786.
- Fontijn-Tekamp, F. A., van der Bilt, A., Abbink, J. H., et Bosman, F. (2004). Swallowing threshold and masticatory performance in dentate adults. *Physiology & Behavior*, 83(3) :431–436.
- Foster, K. D., Woda, A., et Peyron, M. A. (2006). Effect of texture of plastic and elastic model foods on the parameters of mastication. *J Neurophysiol*, 95(6) :3469–3479.
- Friel, E. N., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2000). An empirical model to predict the headspace concentration of volatile compounds above solutions containing sucrose. *Food Chemistry*, 71 :309–317.
- Friel, E. N. et Taylor, A. J. (2001). Effect of salivary components on volatile partitioning from solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8) :3898–3905.
- Gaviao, M. B. D., Engelen, L., et van der Bilt, A. (2004). Chewing behavior and salivary secretion. *European Journal of Oral Sciences*, 112 :19–24.
- Genovese, A., Piombino, P., Gambuti, A., et Moio, L. (2009). Simulation of retronasal aroma of white and red wine in a model mouth system. investigating the influence of saliva on volatile compound concentrations. *Food Chemistry*, 114(1) :100 – 107.
- Georgina, P. et Gouet, M. (2000). *Statistics with Excel 2000*. Eyrolles.
- Gierczynski, I., Laboure, H., et Guichard, E. (2008). In vivo aroma release of milk gels of different hardnesses : Inter-individual differences and their consequences on aroma perception. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(5) :1697–1703.
- Gierczynski, I., Laboure, H., Semon, E., et Guichard, E. (2007). Impact of hardness of model fresh cheese on aroma release : In vivo and in vitro study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(8) :3066–3073.
- Godshall, M. A. (1997). How carbohydrates influence food flavor. *Food Technology*, 51(1) :63–67.
- Guichard, E. (2006). Flavour retention and release from protein solutions. *Biotechnology Advances*, 24(2) :226–229.
- Guichard, E. et Langourieux, S. (2000). Interactions between beta-lactoglobulin and flavour compounds. *Food Chemistry*, 71 :301–308.
- Guyot, C., Bonnafont, C., Lesschaeve, I., Issanchou, S., Voilley, A., et Spinnler, H. E. (1996). Effect of fat content on odor intensity of three aroma compounds in model emulsions : d-decalactone, diacetyl, and butyric acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(8) :2341–2348.
- Haahr, A. M., Bardow, A., Thomsen, C. E., Jensen, S. B., Nauntofte, B., Bakke, M., Adler-Nissen, J., et Bredie, W. L. P. (2004). Release of peppermint flavour compounds from chewing gum : effect of oral functions. *Physiology & Behavior*, 82(2-3) :531–540.

- Hahn, I., Scherer, P. W., et Mozell, M. M. (1993). Velocity profiles measured for airflow through a large-scale model of the human nasal cavity. *Journal of Applied Physiology*, 75(5) :2273–2287.
- Hansson, A., Andersson, J., et Leufven, A. (2001). The effect of sugars and pectin on flavour release from a soft drink-related model system. *Food Chemistry*, 72(3) :363–368.
- Hansson, A., Giannouli, P., et van Ruth, S. (2003). The influence of gel strength on aroma release from pectin gels in a model mouth and in vivo, monitored with proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(16) :4732–40.
- 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., Campbell, S., et Hills, B. P. (1998). Computer simulation of flavor release from solid foods in the mouth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7) :2736–2743.
- Harrison, M. et Hills, B. P. (1997a). Effects of air flow-rate on flavour release from liquid emulsions in the mouth. *International Journal of Food Science Technology*, 32 :1–9.
- Harrison, M. et Hills, B. P. (1997b). Mathematical model of flavor release from liquids containing aroma-binding macromolecules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(5) :1883–1890.
- Harrison, M., Hills, B. P., Bakker, J., et Clothier, T. (1997). Mathematical models of flavor release from liquid emulsions. *Journal of Food Science*, 62(4) :653–664.
- Harvey, B. et Barra, J. (2003). Real time breath and headspace analysis of flavour volatiles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 55(3) :261 – 269.
- Hiiemae, K. (2004). Mechanisms of food reduction, transport and deglutition : How the texture of food affects feeding behavior. *Journal of Texture Studies*, 35(2) :171–200.
- Hills, B. P. et Harrison, M. (1995). Two-film theory of flavour release from solids. *International Journal of Food Science and Technology*, 30(4) :425–436.
- Hiss, S. G., Treole, K., et Stuart, A. (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., Langridge, J. P., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2005). Aroma release and delivery following the consumption of beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5) :1700–1706.
- Hodgson, M., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2003). Simultaneous real-time measurements of mastication, swallowing, nasal airflow, and aroma release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(17) :5052–5057.
- Hodgson, M., Parker, A., Linforth, R. S., et Taylor, A. J. (2004). In vivo studies on the long-term persistence of volatiles in the breath. *Flavour and Fragrance Journal*, 19(6) :470–475.
- Hollowood, T. A., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2002). The effect of viscosity on the perception of flavour. *Chemical Senses*, 27(7) :583–591.
- Hutchings, J. B. et Lillford, P. J. (1988). The perception of food texture - the philosophy of the breakdown path. *Journal of Texture Studies*, 19(2) :103–115.

- Hutchings, S. C., Foster, K. D., Bronlund, J. E., Lentle, R. G., Jones, J. R., et Morgenstern, M. P. (2011). Mastication of heterogeneous foods : Peanuts inside two different food matrices. *Food Quality and Preference*, 22(4) :332 – 339.
- IFCNS (2011). Institut français de chirurgie du nez et des sinus, <http://www.institut-nez.fr/media/anatomie-de-la-langue-1-598-1.jpg> (site mis à jour le 26/04/2011).
- Iida-Kondo, C., Yoshino, N., Kurabayashi, T., Mataka, S., Hasegawa, M., et Kurosaki, N. (2006). Comparison of tongue volume/oral cavity volume ratio between obstructive sleep apnea syndrome patients and normal adults using magnetic resonance imaging. *J Med Dent Sci*, 53(2) :119–26.
- Kelly, J. T., Prasad, A. K., et Wexler, A. S. (2000). Detailed flow patterns in the nasal cavity. *Journal of Applied Physiology*, 89(1) :323–337.
- Kerr, W. J. S., Kelly, J., et Geddes, D. A. M. (1991). The areas of various surfaces in the human mouth from nine years to adulthood. *Journal of Dental Research*, 70(12) :1528–1530.
- Keyhani, K., Scherer, P. W., et Mozell, M. M. (1997). A numerical model of nasal odorant transport for the analysis of human olfaction. *Journal of Theoretical Biology*, 186(3) :279–301.
- Kobayashi, N., Kohyama, K., Sasaki, Y., et Matsushita, M. (2006). Statistical laws for food fragmentation by human mastication. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(8).
- Kobayashi, N., Kohyama, K., Sasaki, Y., et Matsushita, M. (2007). Scaling laws for shapes of food fragments by human mastication. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(4).
- Kobayashi, N., Kohyama, K., et Shiozawa, K. (2010). Fragmentation of a viscoelastic food by human mastication. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(4) :044801.
- Kora, E. P., Souchon, I., Latrille, E., Martin, N., et Marin, M. (2004). Composition rather than viscosity modifies the aroma compound retention of flavored stirred yogurt. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(10) :3048–3056.
- Kurtz, D. B., Zhao, K., Hornung, D. E., et Scherer, P. (2004). Experimental and numerical determination of odorant solubility in nasal and olfactory mucosa. *Chemical Senses*, 29(9) :763–773.
- Lagerlof, F. et Dawes, C. (1984). The volume of saliva in the mouth before and after swallowing. *Journal of Dental research*, pages 618–21.
- Land, D. G. (1994). *Perspectives on the Effects of Interactions on Flavor Perception : An Overview*, chapter 2, pages 2–11.
- Landy, P., Druaux, C., et Voilley, A. (1995). Retention of aroma compounds by proteins in aqueous solution. *Food Chemistry*, 54(4) :387 – 392.
- Landy, P., Fares, K., Lorient, D., et Voilley, A. (1997). Effect of chemical modification of sodium caseinate on diffusivity of aroma compounds in aqueous solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(7) :2649–2653.
- Lauder, R. et Muhl, Z. F. (1991). Estimation of tongue volume from magnetic-resonance-imaging. *Angle Orthodontist*, 61(3) :175–184.
- Lauverjat, C. (2009). *Mobilité des petits solutés (sel et composés d'arôme) dans des matrices lipoprotéiques : influence de la structure des matrices*. PhD thesis, AgroParisTech.

- Lauverjat, C., de Loubens, C., Déléris, I., Trelea, I. C., et Souchon, I. (2009). Rapid determination of partition and diffusion properties for salt and aroma compounds in complex food matrices. *Journal of Food Engineering*, 93(4) :407–415.
- Lethuaut, L., Weel, K. G. C., Boelrijk, A. E. M., et Brossard, C. D. (2004). Flavor perception and aroma release from model dairy desserts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(11) :3478–3485.
- Lindinger, W., Hansel, A., et Jordan, A. (1998). Proton-transfer-reaction mass spectrometry (ptr-ms) : on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv. *Chemical Society Reviews*, 27 :347–354.
- Linforth, R., Cabannes, M., Hewson, L., Yang, N., et Taylor, A. (2010). Effect of fat content on flavor delivery during consumption : an in vivo model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(11) :6905–6911.
- Linforth, R. et Taylor, A. J. (2000). Persistence of volatile compounds in the breath after their consumption in aqueous solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(11) :5419–5423.
- Loret, C., Hartmann, C., et Martin, C. (2010). Rheological and sensory characterization of a swallowed food bolus. In *5th International Symposium on Food Rheology and Structure*.
- Lubbers, S., Landy, P., et Voilley, A. (1998). Retention and release of aroma compounds in foods containing proteins. *Food Technology*, 52(5) :68–+.
- Lucas, P. W., Prinz, J. F., Agrawal, K. R., et Bruce, I. C. (2002). Food physics and oral physiology. *Food Quality and Preference*, 13 :203–213.
- Marieb, E. N. et Hoehn, K. (2008). *Human Anatomy & Physiology*. Benjamin-Cummings Publishing Company, 7th edition.
- Marin, M., Baek, I., et Taylor, A. J. (1999). Volatile release from aqueous solutions under dynamic headspace dilution conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(11) :4750–4755.
- Martin, B. J., Logemann, J. A., Shaker, R., et Dodds, W. J. (1994). Coordination between respiration and swallowing : respiratory phase relationships and temporal integration. *Journal of Applied Physiology*, 76(2) :714–723.
- Martin-Harris, B. (2006). Coordination of respiration and swallowing. *Nature*.
- Matsuo, K., Hiiemae, K., et Palmer, J. (2005). Cyclic motion of the soft palate in feeding. *Journal of Dental Research*, 84(1) :39–42.
- Matsuo, K., Hiiemae, K. M., Gonzalez-Fernandez, M., et Palmer, J. B. (2008). Respiration during feeding on solid food : alterations in breathing during mastication, pharyngeal bolus aggregation, and swallowing. *Journal of Applied Physiology*, 104(3) :674–681.
- Matsuo, K., Metani, H., Mays, K., et Palmer, J. (2010). Effects of respiration on soft palate movement in feeding. *Journal of Dental Research*, 89(12) :1401–1406.
- McFarland, D. H. et Lund, J. P. (1995). Modification of mastication and respiration during swallowing in the adult human. *Journal of Neurophysiology*, 74(4) :1509–1517.

- Medinsky, M. A. et Bond, J. A. (2001). Sites and mechanisms for uptake of gases and vapors in the respiratory tract. *Toxicology*, 160(1-3) :165–172.
- Medinsky, M. A., Kimbell, J. S., Morris, J. B., Gerde, P. E. R., et Overton, J. H. (1993). Advances in biologically based models for respiratory tract uptake of inhaled volatiles. *Toxicol. Sci.*, 20(3) :265–272.
- Menache, M. G., Hanna, L. M., Gross, E. A., Lou, S. R., Zinreich, S. J., Leopold, D. A., Jarabek, A. M., et Miller, F. J. (1997). Upper respiratory tract surface areas and volumes of laboratory animals and humans : Considerations for dosimetry models. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 50(5) :475–506.
- Mestres, M., Kieffer, R., et Buettner, A. (2006). Release and perception of ethyl butanoate during and after consumption of whey protein gels : Relation between textural and physiological parameters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(5) :1814–1821.
- Mestres, M., Moran, N., Jordan, A., et Buettner, A. (2005). Aroma release and retronasal perception during and after consumption of flavored whey protein gels with different textures. 1. in vivo release analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(2) :403–409.
- Mioche, L., Bourdiol, P., Martin, J.-F., et Noel, Y. (1999). Variations in human masseter and temporalis muscle activity related to food texture during free and side-imposed mastication.
- Mioche, L., Bourdiol, P., Monier, S., et Martin, J. F. (2002). The relationship between chewing activity and food bolus properties obtained from different meat textures. *Food Quality and Preference*, 13 :583–588.
- Mishellany, A., Woda, A., Labas, R., et Peyron, M. A. (2006). The challenge of mastication : Preparing a bolus suitable for deglutition. *Dysphagia*, 21(2) :87–94.
- Mishellany-Dutour, A., Lachaze, P., Bourdiol, P., Feron, G., et Woda, A. (2011). Pharyngometric measurement of in-mouth air cavity volume after empty deglutition. *under submission*.
- Mougey, L. (2000). *Contribution a l'etude de l'ecoulement de l'air dans les fosses nasales humaines*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquees de Lyon.
- Mozell, M. M. et Jagodowicz, M. (1973). Chromatographic separation of odorants by the nose : Retention times measured across in vivo olfactory mucosa. *Science*, 181(4106) :1247–1249.
- Nahon, D. F., Harrison, M., et Roozen, J. P. (2000). Modeling flavor release from aqueous sucrose solutions, using mass transfer and partition coefficients. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(4) :1278–1284.
- Nahon, D. F., Koren, P., Roozen, J. P., et Posthumus, M. A. (1998). Flavor release from mixtures of sodium cyclamate, sucrose, and an orange aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12) :4963–4968.
- Nawar, W. W. (1971). Some variables affecting composition of headspace aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19(6) :1057–1059.
- Netter, F. (4ème édition). *Atlas d'anatomie humaine*. Masson.
- Newcombe, G. N. et Russell, W. J. (1989). Oropharyngeal volumes. *Anaesthesia*, 44(12) :982–983.

- Neyraud, E., Bult, J., et Dransfield, E. (2009). Continuous analysis of parotid saliva during resting and short-duration simulated chewing. *Archives of Oral Biology*, 54(5) :449 – 456.
- Nicosia, M. A. et Robbins, J. (2001). The fluid mechanics of bolus ejection from the oral cavity. *J Biomech*, 34(12) :1537–1544.
- Normand, V., Avison, S., et Parker, A. (2004). Modeling the kinetics of flavour release during drinking. *Chemical Senses*, 29(3) :235–45.
- Odake, S., Roozen, J., et J.J., B. (1998). Effect of saliva dilution on the release of diacetyl and 2-heptanone from cream style dressings. *Nahrung*, 42(6) :385–391.
- Okada, A., Honma, A., Nomura, S., et Yamada, Y. (2007). Oral behavior from food intake until terminal swallow. *Physiology & Behavior*, 90(1) :172–179.
- Olthoff, L. W., van der Bilt, A., Bosman, F., et Kleizen, H. H. (1984). Distribution of particle sizes in food comminuted by human mastication. *Archives of Oral Biology*, 29(11) :899–903.
- Overbosch, P., Afterof, W. G. M., et Haring, P. G. M. (1991). Flavor release in the mouth. *Food Reviews International*, 7(2) :137–184.
- Palmer, J. et Hiiemae, K. (2003). Eating and breathing : Interactions between respiration and feeding on solid food. *Dysphagia*, 18(3) :169–178.
- Palsson, B., Hubbell, J. A., et Plonsey, R. (2003). *Tissue Engineering*. CRC Press.
- Patarin, J., Magnin, A., Yven, C., Labouré, H., et Feron, G. (2010). Rheological characterizations of heterogeneous boluses from cheeses. *Journal of food engineering (submitted)*.
- Pedersen, A., Bardow, A., Beier, J. S., et Nauntofte, B. (2002). Saliva and gastrointestinal functions of taste, mastication, swallowing and digestion. *Oral Diseases*, 8(3) :117–129.
- Pelletier, E., Sostmann, K., et Guichard, E. (1998). Measurement of interactions between beta-lactoglobulin and flavor compounds (esters, acids, and pyrazines) by affinity and exclusion size chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(4) :1506–1509.
- Peyron, M. A., Mishellany, A., et Woda, A. (2004). Particle size distribution of food boluses after mastication of six natural foods. *Journal of Dental Research*, 83(7) :578–582.
- Piggott, J. R. (2000). Dynamism in flavour science and sensory methodology. *Food Research International*, 33(3-4) :191–197.
- Pinachyan, K. (2003). *Physiopathologie et exploration de la déglutition. Mémoire pour DIU de phonologie*. PhD thesis, [http ://orlinfo.free.fr/index.htm](http://orlinfo.free.fr/index.htm).
- Pionnier, E. (2003). *Liberation et perception des composés de la saveur au cours de la mastication d'une base fromagère*. PhD thesis, Université de Bourgogne.
- Pionnier, E., Chabanet, C., Mioche, L., Taylor, A. J., Le Quere, J. L., et Salles, C. (2004a). In vivo aroma release during eating of a model cheese : relationships with oral parameters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(3) :557–564.
- Pionnier, E., Nicklaus, S., Chabanet, C., Mioche, L., Taylor, A. J., Le Quere, J. L., et Salles, C. (2004b). Flavor perception of a model cheese : relationships with oral and physico-chemical parameters. *Food Quality and Preference*, 15(7-8) :843–852.

- Piraprez, G., Herent, M. F., et Collin, S. (1998). Flavour retention by lipids measured in a fresh cheese matrix. *Food Chemistry*, 61(1-2) :119–125.
- Pivk, U., Ulrih, N. P., Juillerat, M.-A., et Raspor, P. (2008). Assessing lipid coating of the human oral cavity after ingestion of fatty foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(2) :507–511. PMID : 18095646.
- Plug, H. et Haring, P. (1994). The influence of flavour-ingredient interactions on flavour perception. *Food Quality and Preference*, 5(1-2) :95–102.
- Poinot, P., Arvisenet, G., Grua-Priol, J., Fillonneau, C., et Prost, C. (2009). Use of an artificial mouth to study bread aroma. *Food Research International*, 42(5-6) :717 – 726.
- Poling, B. E., Prausnitz, M., J., et O Connell, J. P. (2000). *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill.
- Preiksaitis, H. G. et Mills, C. A. (1996). Coordination of breathing and swallowing : effects of bolus consistency and presentation in normal adults. *Journal of Applied Physiology*, 81(4) :1707–1714.
- Prinz, J. F. et Lucas, P. W. (1995). Swallow thresholds in human mastication. *Archives of Oral Biology*, 40 :401–403.
- Prinz, J. F. et Lucas, P. W. (1997). An optimization model for mastication and swallowing in mammals. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 264(1389) :1715–1721.
- Roberts, D. D., Elmore, J. S., Langley, K. R., et Bakker, J. (1996). Effects of sucrose, guar gum, and carboxymethylcellulose on the release of volatile flavor compounds under dynamic conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(5) :1321–1326.
- Rouvière, H. et Delmas, A. (2002). *Anatomie humaine Volume 1 : Tête et cou descriptive, topographique et fonctionnelle*. Elsevier Masson.
- Saint-Eve, A. (2006). *Compréhension de la libération et de la perception des composés d'arôme en condition de consommation : cas du yaourt brasse aromatisé*. PhD thesis, UMR Genie et Microbiologie des Procédés Agroalimentaires, INAPG.
- Saint-Eve, A., Juteau, A., Atlan, S., Martin, N., et Souchon, I. (2006a). 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.
- Saint-Eve, A., Martin, N., Guillemin, H., Semon, E., Guichard, E., et Souchon, I. (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.
- Salles, C., Chagnon, M.-C., Feron, G., Guichard, E., Laboure, H., Morzel, M., Semon, E., Tarrega, A., et Yven, C. (2011). In-mouth mechanisms leading to flavor release and perception. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(1) :67–90.
- Savary, G., Guichard, E., Doublier, J. L., et Cayot, N. (2006). Mixture of aroma compounds : Determination of partition coefficients in complex semi-solid matrices. *Food Research International*, 39(3) :372–379.
- Sherwood, L. (2006). Fundamentals of physiology : A human perspective. volume Fundamentals of Physiology : A Human Perspective, page p.380. Thomson Brooks/Cole.

- Sinha, V., Custer, T., Kluepfel, T., et Williams, J. (2009). The effect of relative humidity on the detection of pyrrole by ptr-ms for oh reactivity measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 282(3) :108 – 111.
- Sostmann, K. et Guichard, E. (1998). Immobilized [beta]-lactoglobulin on a hplc-column : a rapid way to determine protein–flavour interactions. *Food Chemistry*, 62(4) :509 – 513.
- Tarrega, A., Yven, C., Semon, E., et Salles, C. (2008). Aroma release and chewing activity during eating different model cheeses. *International Dairy Journal*, 18(8) :849–857.
- Tarrega, A., Yven, C., Sémon, E., et Salles, C. (2011). In-mouth aroma compound release during cheese consumption : Relationship with food bolus formation. *International Dairy Journal*, In Press, Corrected Proof :–.
- Taylor, A. J. et Linforth, R. S. T. (1996). Flavour release in the mouth. *Trends in Food Science and Technology*, 7 :444–448.
- Taylor, A. J., Linforth, R. S. T., Harvey, B. A., et Blake, B. (2000). Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for in vivo analysis of volatile flavour release. *Food Chemistry*, 71(3) :327–338.
- Thanh, M. L., Thibeau, P., Thibaut, M. A., et Voilley, A. (1992). Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water. *Food Chemistry*, 43(2) :129–135.
- Tortora, G. J. et Anagnostakos, N. P. (1990). Principles of anatomy and physiology. In *Principles of Anatomy and Physiology*, page 707. New York : Harper-Collins, 6th edition edition.
- Trelea, I. C., Atlan, S., Déléris, I., Saint-Eve, A., Marin, M., et Souchon, I. (2008). Mechanistic mathematical model for in vivo aroma release during eating of semiliquid foods. *Chemical Senses*, 33(2) :181–192.
- van Aken, G. A., Vingerhoeds, M. H., et de Hoog, E. H. A. (2007). Food colloids under oral conditions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(4-5) :251–262.
- Van Der Bilt, A., Engelen, L., Abbink, J., et Pereira, L. J. (2007). Effects of adding fluids to solid foods on muscle activity and number of chewing cycles. *European Journal of Oral Sciences*, 115(3) :198–205.
- van der Bilt, A., Engelen, L., Pereira, L. J., van der Glas, H. W., et Abbink, J. H. (2006). Oral physiology and mastication. *Physiology & Behavior*, 89(1) :22–27.
- van der Bilt, A., Olthoff, L. W., van der Glas, H. W., van der Weelen, K., et Bosman, F. (1987). A mathematical description of the comminution of food during mastication in man. *Archives of Oral Biology*, 32(8) :579–586.
- van Ruth, S. M. et Buhr, K. (2004). Influence of mastication rate on dynamic flavour release analysed by combined model mouth/proton transfer reaction-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239(2-3) :187–192.
- van Ruth, S. M., Frasnelli, J., et Carbonell, L. (2008). Volatile flavour retention in food technology and during consumption : Juice and custard examples. *Food Chemistry*, 106(4) :1385–1392.
- van Ruth, S. M., Grossmann, I., Geary, M., et Delahunty, C. M. (2001). Interactions between artificial saliva and 20 aroma compounds in water and oil model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(5) :2409–2413.

- van Ruth, S. M., O'Connor, C. H., et Delahunty, C. M. (2000). Relationships between temporal release of aroma compounds in a model mouth system and their physico-chemical characteristics. *Food Chemistry*, 71(3) :393–399.
- van Ruth, S. M. et Roozen, J. P. (2000). Influence of mastication and saliva on aroma release in a model mouth system. *Food Chemistry*, 71(3) :339–345.
- van Ruth, S. M., Roozen, J. P., et Cozijnsen, J. L. (1995). Changes in flavour release from rehydrated : Diced bell peppers (*capsicum annuum*) by artificial saliva components in three mouth model systems. *J. Sci. Food Agric.*, 67(2) :189–196.
- van Ruth, S. M., Roozen, J. P., Nahon, D. F., Cozijnsen, J. L., et Posthumus, M. A. (1996). Flavour release from rehydrated french beans (*phaseolus vulgaris*) influenced by composition and volume of artificial saliva. *Zeitschrift fur Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 203 :1–6.
- Watanabe, S. et Dawes, C. (1988). A comparison of the effects of tasting and chewing foods on the flow-rate of whole saliva in man. *Archives of Oral Biology*, 33(10) :761–764.
- Watelet, J. B. et Van Cauwenberge, P. (1999). Applied anatomy and physiology of the nose and paranasal sinuses. *Allergy*, 54 :14–25.
- Weel, K. G. C., Boelrijk, A. E. M., Alting, A. C., van Mil, P., Burger, J. J., Gruppen, H., Voragen, A. G. J., et Smit, G. (2002). Flavor release and perception of flavored whey protein gels : Perception is determined by texture rather than by release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(18) :5149–5155.
- Weel, K. G. C., Boelrijk, A. E. M., Burger, J. J., Claassen, N. E., Gruppen, H., Voragen, A. G. J., et Smit, G. (2003). Effect of whey protein on the in vivo release of aldehydes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(16) :4746–4752.
- Weel, K. G. C., Boelrijk, A. E. M., Burger, J. J., Verschueren, M., Gruppen, H., Voragen, A. G. J., et Smit, G. (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.
- Wilson, C. E. et Brown, W. E. (1997). Influence of food matrix structure and oral breakdown during mastication on temporal perception of flavor. *Journal of Sensory Studies*, 12(1) :69–86.
- Woda, A., Mishellany, A., et Peyron, M. A. (2006). The regulation of masticatory function and food bolus formation. *Journal of Oral Rehabilitation*, 33 :840–849.
- Wright, K. M. et Hills, B. P. (2003). Modelling flavour release from a chewed bolus in the mouth : Part ii. the release kinetics. *International Journal of Food Science & Technology*, 38 :361–368.
- Wright, K. M., Hills, B. P., Hollowood, T. A., Linforth, R. S. T., et Taylor, A. J. (2003a). Persistence effects in flavour release from liquids in the mouth. *International Journal of Food Science & Technology*, 38(3) :343–350.
- Wright, K. M., Sprunt, J., Smith, A. C., et Hills, B. P. (2003b). Modelling flavour release from a chewed bolus in the mouth : Part i. mastication. *International Journal of Food Science & Technology*, 38 :351–360.
- Xue, S. A. et Hao, J. P. G. (2006). Normative standards for vocal tract dimensions by race as measured by acoustic pharyngometry. *Journal of Voice*, 20(3) :391–400.

- Yven, C., Bonnet, L., Cormier, D., Monier, S., et Mioche, L. (2006). Impaired mastication modifies the dynamics of bolus formation. *European Journal of Oral Sciences*, 114(3) :184–190.
- Yven, C., Culioli, J., et Mioche, L. (2005). Meat bolus properties in relation with meat texture and chewing context. *Meat Science*, 70(2) :365 – 371.
- Yven, C., Guessasma, S., Chaunier, L., Valle, G. D., et Salles, C. (2010a). The role of mechanical properties of brittle airy foods on the masticatory performance. *Journal of Food Engineering*, 101(1) :85 – 91.
- Yven, C., Patarin, J., Magnin, A., Labouré, H., Repoux, M., Feron, G., et Guichard, E. (2010b). Consequences of individual chewing strategies on bolus rheological properties at the swallowing threshold. *Journal of Texture Studies (submitted)*.
- Zhao, K., Scherer, P. W., Hajiloo, S. A., et Dalton, P. (2004). Effect of anatomy on human nasal air flow and odorant transport patterns : implications for olfaction. *Chemical Senses*, 29(5) :365–79.