

RESUME OPERATIONNEL

1. PROTOCOLE POUR LA MESURE DE L'ACTIVITE DE L'EAU (A_w) PAR LA RMN BASSE RESOLUTION

But. Le but de nos études est de trouver la procédure optimum (temps de relaxation transversale, T_2) pour caractériser a_w dans des denrées alimentaires. Nous proposons deux protocoles différents pour la mesure de T_2 , qui diffèrent par le type de traitement mathématique (lissage mono - et multi - exponentiel) et par l'information qui est obtenue (l'état de l'eau libre ou liée dans l'aliment).

Matériels et méthodes. Les échantillons d'amidon de pommes de terre avec différents a_w sont analysés par deux séquences distinctes Carr-Purcell -Meiboom-Gill (CPMG) qui caractérisent la décroissance de l'eau et de l'huile. La courbe de relaxation complète de l'eau et de l'huile permet un fitting tri-exponentiel pour le calcul du T_2 . Une procédure mono-exponentielle appropriée est testée pour trouver un protocole plus robuste, rapide et mieux adapté à la caractérisation en routine de a_w dans l'industrie alimentaire. Dans ce but, le T_2 est mesuré avec une séquence qui couvre les 10 premières ms de la décroissance de l'eau.

Résultats. Une distinction entre l'eau et les protons de l'huile pendant la mesure RMN est indispensable afin de trouver un rapport entre les constantes de temps de l'eau et a_w dans des systèmes complexes. Le procédé multi-exponentiel approprié donne en même temps une information complète de la relaxation transversale des populations de protons dans le système, eau liée, eau libre et huile. Le traitement mono - exponentiel des 10 premières ms de décroissance de l'eau fournit des résultats exacts pour la mesure de a_w d'un aliment. Une automation de cette technique doit permettre sa mise en œuvre comme une procédure de routine pour la mesure de a_w dans l'industrie alimentaire.

Conclusion. Bien que le fitting multi - exponentiel approprié nécessite l'analyse de nombreuses données et est plus long, il est utile quand une information détaillée sur l'état d'hydratation du substrat est nécessaire pendant la préparation de l'aliment. Citons par exemple, l'hydratation de la farine pendant la préparation de la pâte. Le protocole mono - exponentiel est plus rapide et plus pratique, et fournit une caractérisation fiable de a_w même en présence d'huile. Nous devons souligner qu'un tel protocole est reproductible seulement pour un type de produit donné et pour des paramètres d'acquisition fixés.

2. LA QUANTIFICATION DU SOLIDE, DE L'EAU ET D'HUILE DANS DES SYSTEMES ALIMENTAIRES PAR LES TECHNIQUES RMN

But. Plusieurs méthodes de RMN basse résolution sont connues dans l'industrie alimentaire pour évaluer le solide, l'eau et l'huile dans des produits alimentaires, mais des problèmes évidents subsistent quand leur teneur en eau est inférieure à 5%. Dans cette étude, plusieurs protocoles RMN sont proposés et décrivent simultanément les proportions solide/liquide ou eau/huile et le temps de relaxation T_2 dans des denrées alimentaires quand ils sont nécessaires pour la mesure de a_w . Les techniques actuellement utilisées dans l'industrie sont valables uniquement pour une gamme restreinte de concentration en eau et en huile. L'originalité de la méthode développée à l'Université de Mons-Hainaut est d'élargir la gamme de concentration mesurable. Contrairement aux méthodes existantes, notre nouveau protocole d'analyse est absolu car il ne demande pas de calibration avec des échantillons de références.

Matériels et méthodes. Pour la mesure de la proportion solide/liquide dans des échantillons contenant seulement de l'amidon (ou de la mousseline), nous utilisons la méthode FID. Les séquences FID+ un écho de spin (SE) et FID+CPMG sont employées pour évaluer les pourcentages de solide, d'eau et d'huile dans les échantillons qui contiennent de l'huile ou de la margarine dans leur composition. Nous remplaçons le facteur de calibration f obtenu à l'aide de comparaison avec des échantillons de référence par un lissage de la décroissance du signal solide.

Résultats. Une détermination exacte des proportions solide/liquide est possible dans les échantillons contenant de l'amidon, sauf pour ceux avec un contenu faible en eau, où une déviation de la valeur réelle est observée. Pour des modèles plus complexes (amidon, huile, eau), les proportions spécifiques de protons

mesurés correspondent assez bien avec les valeurs réelles. Cependant des teneurs plus élevées en eau dans ces modèles alimentaires peuvent causer des erreurs dans la quantification de l'huile.

Le choix entre les deux approches sera déterminé par le type d'information à extraire. La méthode FID-CPMG donne l'éventail le plus complet de mesure.

Nos résultats démontrent que les deux techniques RMN (FID+SE et FID+CPMG) utilisées dans cette étude sont adéquates pour la détermination du pourcentage dans des systèmes complexes alimentaires et leur approche peut dépendre du type d'information qui est nécessaire. En effet, elle permet la détermination suivante : le pourcentage de solide, d'eau (incluant l'eau liée et l'eau libre) et l'huile ; le T2 des différentes populations en eau (par ex. le solide, l'eau liée, l'eau libre) et celui de l'huile. L'automatisation de cette technique permet un protocole en ligne pour l'industrie, et sera capable de déterminer simultanément le aw et le pourcentage des différents composants dans des systèmes alimentaires.

Conclusion. Les méthodes RMN basse résolution proposées pour évaluer le pourcentage de solide, d'eau et d'huile dans des systèmes alimentaires donnent des résultats exacts mêmes quand la teneur en eau est plus élevée que 6%. La procédure originale proposée a également comme avantage d'être absolue. Enfin comme toute technique RMN, elle est non destructive, plus rapide et reproductible que les méthodes conventionnelles.

3. LA MESURE DE LA RETROGRADATION DE L'AMIDON PAR LES METHODES RMN

But. Cette étude est soutenue par l'importance de la rétrogradation de l'amidon sur la qualité des produits alimentaires, et aussi pour les avantages pratiques et théoriques des techniques RMN. Comme elle influence l'interaction dynamique entre le polymère d'amidon et les molécules d'eau, la rétrogradation peut être contrôlée par des techniques RMN 1 H. Pour cette raison, la cinétique de rétrogradation de l'amidon de pommes de terre est étudiée par la spectroscopie RMN 1H basse- et haute résolution.

Matériels et méthodes. Les temps de relaxation transversale (T2, mono- ou multi- exponentiel), le rapport solide/liquide (technique FID), les temps d'échange des protons (mesurés par la séquence Goldman-Shen), et l'analyse de texture sur les images RMN sont étudiées comme techniques pouvant décrire la rétrogradation dans les gels d'amidon et les pommes de terre.

Résultats. L'évolution des temps de relaxation transversale (T21 et T22, le T23 peut être obtenu aussi par un traitement tri-exponentiel) suggère que la cristallisation des polymères est associée à une modification de la dynamique d'échange entre l'eau liée et l'eau libre. A côté des temps (T21, T22), A1 ou A2 (l'amplitude de l'eau liée et libre) peut apporter une information supplémentaire sur la capacité du gel à retenir de l'eau dans sa structure. C'est un élément important pour la conservation et le contrôle de qualité des denrées alimentaires.

Le T2 mono-exponentiel diminue avec l'évolution de la rétrogradation, ce qui suggère que ces molécules d'eau ont une mobilité plus faible dans le réseau du polymère recristallisé. Cette procédure est exacte et rapide, et peut être utilisée dans l'industrie pour la mesure de la rétrogradation de l'amidon. La méthode RMN ne requiert aucune préparation spéciale de l'échantillon, elle est non invasive et rapide.

La teneur en solide augmente dans les gels d'amidon et dans la pomme de terre avec la rétrogradation. Le T2 solide diminue ce qui confirme l'augmentation de rigidité des molécules recristallisées.

L'expérience Goldman-Shen montre un accroissement constant de la phase échangeable des protons de l'eau, qui confirme nos études précédentes sur les temps de relaxation et le rapport solide/liquide. On observe une tendance générale des temps d'échange à augmenter pour les échantillons de pomme de terre. L'interaction forte entre les protons de l'eau et les molécules de polymère facilite par conséquent le phénomène de relaxation croisée.

L'analyse de texture montre la pomme de terre comme une structure homogène contenant des points de nucléation de l'amidon. L'évolution des paramètres de texture semble être un résultat d'une diminution de T2 et de la densité protonique. La méthode d'analyse de texture peut trouver son application dans l'industrie alimentaire.

Conclusion. Différentes méthodes RMN peuvent fournir une information sur la rétrogradation de l'amidon, et cela dépend de nos exigences lors de l'analyse des denrées alimentaires, l'état de l'eau dans le gel d'amidon (sa mobilité), le pourcentage d'eau liée, le contenu en solide.

4. METHODES RMN POUR L'ANALYSE DE LIPIDES

But. La RMN basse et haute résolution ^1H et ^{13}C est utilisée pour analyser les graisses comestibles avec différents degrés d'insaturation, par exemple, le beurre de cacao, les graisses animales, les graisses de poisson, l'huile d'arachide, l'huile de maïs, l'huile de tournesol. Le but de nos études est de pouvoir identifier la meilleure méthode RMN pour analyser les propriétés chimiques et physiques des graisses comestibles. Nous avons étudié leur potentiel pour une utilisation comme test d'authenticité des beurres de cacao.

Matériels et méthodes. Les échantillons sont analysés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C et par la RMN basse résolution (T1 comme un indice d'insaturation des graisses et le contenu en graisse solide, SFC).

Résultats / Conclusions

La spectroscopie RMN ^1H peut être utilisée pour caractériser la structure générale des triacylglycérols. Les spectres RMN ^1H peuvent fournir une information quantitative, telle que la masse moléculaire, le pourcentage en hydrogène de la molécule de graisse, le degré d'insaturation (le nombre d'iode), le nombre moyen de doubles liaisons par molécule de graisse.

La spectroscopie RMN ^{13}C peut fournir une information qualitative (structure chimique) et quantitative (la proportion relative d'acides gras saturés et insaturés, la masse moléculaire moyenne, le degré d'insaturation). La spectroscopie RMN ^{13}C peut être utilisée dans l'industrie pour l'analyse du contrôle de qualité et comme méthode de mesure d'authenticité.

L'analyse du T1 permet la détermination du degré d'insaturation, à l'exception des graisses de poisson. La méthode peut être utilisée dans l'industrie pour la mesure du degré d'insaturation.

Le SFC est déterminé selon les méthodes décrites dans la littérature, avec certains changements.

Méthodes RMN pour la mesure de l'authenticité du beurre de cacao.

Le nouveau règlement adopté par le Comité Européen stipule que 5% de chocolat peut être remplacé par d'autres graisses végétales comme les équivalents de beurre de cacao (CBE). Par conséquent, une forte demande existe au niveau Européen pour des méthodes capables de détecter et d'évaluer le CBE.

Notre étude révèle les différences suivantes entre des beurres de cacao et leurs équivalents : (i) un contenu plus élevé en acide palmitique dans les CBE et dans leurs mélanges avec le beurre de cacao authentique ; (ii) un rapport faible en acide stéarique/palmitique pour les CBE et leurs mélanges avec le beurre de cacao ; (iii) les spectres ^{13}C des CBE (le substitut industriel du beurre de cacao, le beurre illipé et dans le mélange de beurre de cacao avec l'huile de palme) montrent des signaux supplémentaires attribués aux diacylglycérols.