



**HAL**  
open science

## Connectivité des gouttes de matières grasse par des agrégats de protéiques et texturation des émulsions.

Thibault Loiseleux, Perrine Gelebart, Catherine Garnier, Thomas Croguennec, Marie-Hélène Famelart, Alain Riaublanc

### ► To cite this version:

Thibault Loiseleux, Perrine Gelebart, Catherine Garnier, Thomas Croguennec, Marie-Hélène Famelart, et al.. Connectivité des gouttes de matières grasse par des agrégats de protéiques et texturation des émulsions.. Polymerix 2019, Jul 2019, Rennes, France. hal-02737910

**HAL Id: hal-02737910**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02737910v1>**

Submitted on 2 Jun 2020

**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.

## **Connectivité des gouttes de matière grasse par des agrégats protéiques et texturation des émulsions**

**T. Loiseleux<sup>1</sup>, I. P Gelebart<sup>1</sup>, C. Garnier<sup>1</sup>, M.H. Famelart<sup>2</sup>, T. Croguennec<sup>2</sup>, A. Riaublanc<sup>1</sup>**

Adresses des auteurs

<sup>1</sup> UR1268 BIA, INRA, rue de la Géraudière 44316, Nantes, France

<sup>2</sup> UMR 1253 STLO, Agrocampus Ouest, INRA, 65 rue de Saint-Brieuc  
35042, Rennes, France

Adresse mail de l'orateur

*Alain.riablanc@inra.fr*

Résumé : 100 à 150 mots

Classiquement, la texture des desserts lactés à pH neutre, est obtenue grâce à des épaississants ou des gélifiants. Dans certaines conditions, des agrégats de protéines laitières sont également capables de connecter les gouttelettes de l'émulsion et de texturer le système. Au cours de ces travaux, nous avons étudié la capacité de différents agrégats à texturer des émulsions tout en faisant le lien avec leurs propriétés d'adsorption et d'étalement à l'interface dans un mélange complexe contenant aussi des protéines solubles. L'objectif était de contrôler la compétition d'adsorption entre ces différentes espèces et au final, la composition interfaciale, afin de maîtriser la texture des émulsions. Les résultats montrent la possibilité de texturer les émulsions pendant l'homogénéisation (gel instantané) mais également au cours du stockage (gel différé), et ce, même pour des teneurs en matière grasse faible.

Mots clés (si besoin) : émulsion, texture, agrégat protéique,

Introduction :

Les desserts lactés sont des produits émulsionnés très appréciés pour la variété des textures qu'ils proposent. Pour les produits acidifiés, comme les yaourts, la texture dépend principalement de la formation du réseau de caséines mais pour les produits à pH neutre, elle est obtenue par l'utilisation d'agents épaississants ou gélifiants de nature polysaccharidique. Pour les yaourts, il est connu que l'homogénéisation de la matière grasse, en adsorbant des caséines à la surface des gouttelettes de matières grasses permet de connecter celles-ci au réseau, de le renforcer et de réduire la synérèse [1]. Pour les produits non acidifiés, nécessitant un traitement thermique pour leur conservation, la dénaturation et l'agrégation des protéines du lactosérum conduit souvent à la floculation des gouttelettes et à une déstabilisation de l'émulsion. Cependant la présence de protéines pré-agrégées, et donc stable au traitement thermique, peut permettre de stabiliser l'émulsion tout en connectant les gouttelettes pour former un réseau sans utilisation d'autres agents gélifiants [2]. Dans ce travail, nous

avons recherché les conditions permettant de développer ce réseau en évaluant les propriétés de différents types d'agrégats de protéines sériques, seuls ou en mélange avec des protéines non agrégées.

Développement :

Les conditions nécessaires pour que les agrégats puissent connecter les gouttes de matières grasses sont :

- une distance moyenne entre gouttes, inférieure à la taille des agrégats
- une concentration en protéines proche de la concentration critique pour couvrir la totalité de la surface des gouttes afin que les agrégats puissent s'adsorber sur deux gouttes adjacentes.

Comme on peut le voir sur la figure 1A, la distance moyenne entre les gouttes dépend de la taille des gouttes et de la fraction volumique de phase grasse. En fonction de ces deux paramètres, elle peut varier de quelques micromètres, pour des fractions volumiques inférieures à 10% et des gouttes de 10 micromètres, à moins de 100 nanomètres pour des fractions volumiques supérieures à 30% et des gouttes de 0.3 micromètres. Dans ce dernier cas, la distance moyenne est du même ordre de grandeur que la taille des agrégats de protéines ou des micelles de caséine. L'utilisation d'homogénéisateur haute pression permet d'atteindre des tailles de cet ordre comme dans le cas du lait UHT. Cependant la surface développée pour des fractions volumiques importante devient vite le facteur limitant surtout si les protéines sont sous forme agrégées. La figure 1B présente la concentration nécessaire pour obtenir des émulsions stables de taille 0.3 ou 3  $\mu\text{m}$ , en fonction de la nature des protéines utilisées, protéines natives du lactosérum ou agrégats thermiques de celles-ci, en considérant une concentration interfaciale de 2  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$  pour les natives et 10  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$  pour les agrégats qui ne s'étalent pas à l'interface. Compte tenu de ces contraintes, il faut utiliser des mélanges de protéines solubles et d'agrégats afin d'obtenir des tailles de gouttes suffisamment faibles et un grand nombre de gouttes pouvant être connectées par les agrégats.

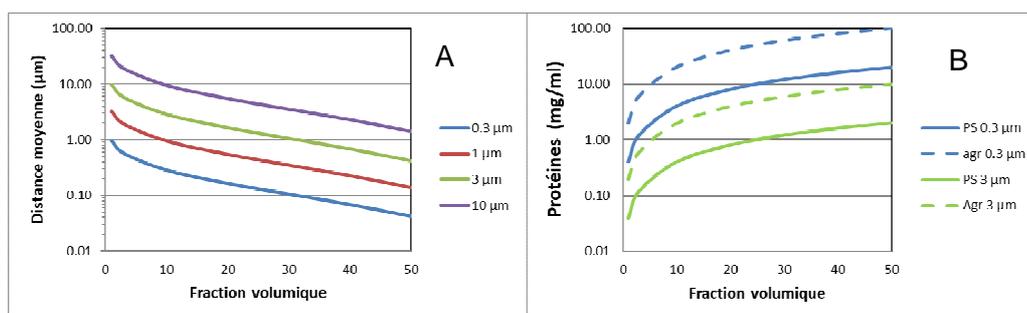


Figure 1 : Evolution de la distance moyenne entre les gouttes en fonction de la fraction volumique de matière grasse et de la taille moyenne des gouttes (A) et concentration minimale pour couvrir la surface des gouttes en fonction de la nature des protéines utilisées, de la taille des gouttes et de la fraction volumique de matière grasse (B).

Afin de déterminer quels étaient les conditions optimales pour connecter les gouttes, nous avons testé plusieurs types d'agrégats, fractals ou microgels, obtenus par chauffage d'un isolat de protéines de lactosérum, dans différentes conditions de concentration, de pH et de concentration en NaCl [3]. Par la suite, nous avons produit des émulsions à 5 % ou 30 % de matières grasses par homogénéisation à 100 ou 500 bars. Pour chacune de ces conditions, nous avons déterminé la concentration critique en protéine soluble permettant d'obtenir la taille la plus petite possible. Nous avons ensuite produit des

émulsions en variant la concentration en protéines totale, le ratios protéines solubles / agrégées ainsi que la structure des agrégats.

*Agrégats fractals :*

Les agrégats fractals ont été produits en chauffant une solution de protéines de lactosérum (50 gL<sup>-1</sup>) durant 2h à 80°C à pH 7, en présence de NaCl (50 mM). Il présentait un rayon de giration moyen de 170 nm avec une structure très ouverte et une dimension fractale de 2,1.

Comme on peut le voir sur la figure 2A, pour des émulsions à 30% de MG obtenues à une pression de 100 bars, nous avons observé trois comportements différents pour les agrégats fractals. Pour une concentration faible en agrégats, nous avons obtenu des émulsions liquides dont certaines, les moins concentrées en protéines, n'étaient pas stables. Pour des concentrations inférieures à 1% en protéines solubles et des concentrations d'agrégats supérieures à 0,4%, les émulsions étaient gélifiées directement en sortie d'homogénéisation (gel instantané). Pour des concentrations plus importantes en protéines solubles (>1%) et des concentrations en agrégats supérieures à 1%, les émulsions étaient liquides en sortie d'homogénéisation mais se texturaient au cours du stockage. Cette texturation peut être modulée par les cinétiques de refroidissement de 60 à 4°C. Plus la cinétique est lente, plus l'émulsion devient ferme.

Les mêmes comportements sont observés à 500 bars avec le même type d'agrégats et la même fraction volumique de matière grasse, mais le domaine des émulsions liquides est réduit aux concentrations en protéines solubles inférieures à 0,5% et 0,3% pour les agrégats. La majorité des mélanges testés conduisent à des émulsions gélifiées dès la sortie d'homogénéisation et pour obtenir des émulsions à gélification différée, il faut une concentration en protéine soluble supérieure à 1,5%. Pour cette pression et cette fraction volumique, la surface développée est telle que les agrégats peuvent toujours s'adsorber, malgré la présence des protéines solubles et la distance moyenne entre gouttes est ici du même ordre de grandeur que la taille des agrégats ce qui favorise une forte connexion des gouttes de MG.

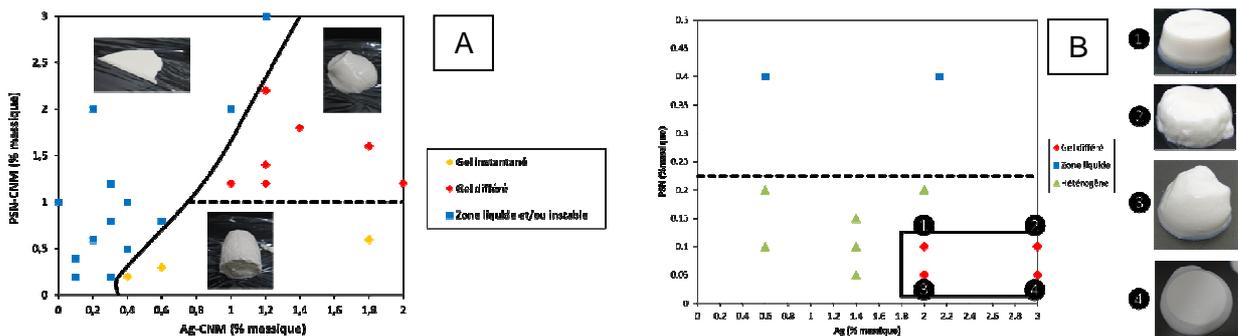


Figure 2 : Exemple de diagramme d'état pour des émulsions à 30% MG, produite avec des agrégats fractals à 100 bars (A) et à 5% MG et 500 bars (B). En abscisse, concentration en agrégat de protéine et en ordonnée, concentration en protéine soluble dans la phase aqueuse.

Pour des fractions volumiques de matière grasses plus faibles (5%) il n'est pas possible de texturer les émulsions avec une homogénéisation de 100 bars quelles que soient les concentrations en protéines solubles et agrégées. Par contre, pour une homogénéisation à 500 bars, nous avons pu obtenir des émulsions qui se texturaient au cours du stockage. Cette texturation n'est cependant observée que pour des conditions très limitées comme on peut le

voir sur la figure 2B. Il faut une concentration en protéine soluble inférieure à 0,1% et comprise entre 2 et 3% en agrégats de protéine. En effet, dès que la concentration en agrégats dépasse cette valeur, la faible fraction de caséines solubles présente dans ces agrégats devient suffisante pour saturer l'interface et interdire aux agrégats de s'adsorber. Pour des fractions volumiques aussi faibles, il est nécessaire de réduire fortement la taille des gouttes afin d'en augmenter le nombre, de réduire la distance entre elles et permettre la connexion par les agrégats.

#### *Agrégats microgels :*

Les agrégats microgels sont des agrégats sphériques denses, produits en chauffant durant 1h à 85 °C une solution à 50 g.L<sup>-1</sup> de protéines du lactosérum, à pH 5,8. Ces agrégats microgels ont un rayon de giration de 180 nm, proche de celui des agrégats fractals mais une densité dix fois supérieure.

Nous n'avons pas observé de texturation des émulsions à 5% de MG avec les microgels quelle que soit la pression utilisée en homogénéisation. Pour 30% de matière grasse, il faut monter à 500 bars pour commencer à observer une texturation au cours du stockage et ce uniquement pour des concentrations en agrégats supérieures à 2% comme avec les fractals à 5% de MG. Cette différence de comportement des deux types d'agrégats est liée au nombre d'objets présents dans l'émulsion. Les microgels, plus denses, sont en nombre dix fois plus faible que les agrégats fractals. Il faut monter en concentration pour que leur nombre devienne suffisant pour connecter les gouttes.

#### *Mécanismes de texturation au cours du refroidissement/stockage.*

Dans nos études, la matière grasse utilisée est issue de lait et doit donc être fondue à 60°C pour réaliser l'homogénéisation. Afin d'identifier les interactions responsables de la texturation des émulsions au cours du stockage, nous avons caractérisé les propriétés rhéologiques de celles-ci au cours de différentes cinétiques de refroidissement de 60 à 20 et 4°C suivies d'un maintien à ces températures. Grâce à l'utilisation d'un agent bloquant la formation de nouvelles liaisons SS (NEM), nous avons pu mettre en évidence la formation de ce type de liaison covalente au cours de l'étape d'homogénéisation et durant la phase de refroidissement, tant que la température est supérieure à 45°C. Au-dessous de cette température, ce sont principalement des liaisons hydrogène qui se mettent en place. Dans le cas des émulsions gélifiées durant l'homogénéisation, nous avons observé la formation de flocons dans lesquels la totalité des gouttes sont impliquées. Pour les émulsions qui gélifient au refroidissement/stockage, seule une faible fraction des gouttes est impliquée dans ces flocons, en sortie d'homogénéisation, et c'est seulement ensuite qu'elles réagissent avec les agrégats présents en solution pour former un réseau. Dans ce cas, la texturation est largement due aux interactions de faible énergie et à la cristallisation de la matière grasse. Comme ces mécanismes sont tous deux réversibles, nous avons vérifié que nos émulsions gélifiées présentaient des capacités de récupération de leur texture après cisaillement. Cette récupération n'est cependant pas totale car une partie de la texture repose aussi sur des liaisons covalentes non réversibles.

#### *Impact des autres constituants de l'émulsion.*

Au cours des travaux décrits ci-dessus, nous avons mis en évidence l'impact d'une contamination en caséines solubles dans la solution d'agrégats. Cette fraction bien que faible en concentration peut devenir prépondérante lorsque la quantité d'agrégats ajoutés augmente car les caséines possèdent une affinité beaucoup plus forte pour l'interface et qu'elle est capable de couvrir une surface importante [4]. Comme expliqué précédemment, la texturation

des émulsions repose sur une compétition entre protéines solubles et agrégées, il est donc primordial de prendre en compte l'ensemble des protéines solubles présentes dans le produit. Dans le cas de l'homogénéisation de lait ou de crème, la quantité de protéines présentes initialement doit être connue et prise en compte dans le ratio protéines solubles/agrégées. Pour du lait, la quantité de caséines est trop importante et la fraction de matière grasse trop faible pour que des agrégats ajoutés puissent s'adsorber à l'interface. Pour une crème, avec une fraction volumique de matière grasse plus importante (>15%) la quantité de caséine devient limitante et les agrégats peuvent s'adsorber et texturer l'émulsion mais seulement si des protéines solubles sont aussi ajoutées permettant de diminuer la taille des gouttes et les rapprocher. Cette compétition pour l'interface n'est pas spécifique aux protéines mais inclue également les autres émulsifiants comme les lécithines ou les mono glycérides qui doivent être comptabilisés dans la fraction soluble.

#### Conclusion :

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir une grande variété de textures pour des émulsions en développant un réseau de gouttes connectées par des agrégats protéiques. Cependant la mise en œuvre de cette technique repose pour une large part sur le nombre, la taille des gouttes et la distance moyenne entre elles, ainsi que sur la compétition entre les protéines solubles et les agrégats pour couvrir l'interface. Nous avons mis en évidence un mécanisme en deux étapes. Une première lors de l'homogénéisation, avec l'adsorption d'un nombre réduit d'agrégats à l'interface induisant une faible floculation des gouttes. Une seconde, au cours du refroidissement et du stockage, qui consiste en une connexion des gouttes par les agrégats non adsorbés grâce à des liaisons covalentes de type SS mais aussi des liaisons de faible énergie, hydrophobes et hydrogènes. Ce mécanisme permet de produire des émulsions liquides en sortie de procédé mais qui vont ensuite développer une texture plus ou moins ferme en fonction de la formulation et de la cinétique de refroidissement/stockage. L'importance des liaisons de faible énergie dans la constitution de ce réseau lui permet d'avoir une capacité de cicatrisation partielle. En effet, nous avons montré que les émulsions texturées puis cisillées, retrouvaient en partie leur fermeté au cours du temps. Comme la compétition entre espèces protéiques solubles et agrégées pour couvrir l'interface est primordiale dans ce phénomène, il est plus compliqué de l'appliquer dans des systèmes contenant des concentrations élevées de tensioactifs solubles, protéines ou autres. Pour pouvoir texturer de telles émulsions, il faut alors avoir une fraction volumique de MG élevée et/ou appliquer une pression très élevée à l'homogénéisation, pour produire suffisamment d'interface afin que les agrégats puissent s'adsorber quand même.

#### Remerciement

Ce travail a été soutenu financièrement par les conseils régionaux de Bretagne et des Pays de la Loire et l'INRA pour la coordination scientifique (J. Leonil) à travers le projet interrégional PROFIL, géré par l'association industrielle Bba.

#### Références

- [1] Cho, Y. H., Lucey, J. A., & Singh, H., *International Dairy Journal*, 1999, **9**, 537–545.
- [2] Surel, C., Fouquier, J., Perrot, N., Mackie, A., Garnier, C., Riaublanc, A., & Anton, M. *Food Hydrocolloids*, 2014, **34**, 3–9.
- [3] Loiseleux, T., Rolland-Sabaté, A., Garnier, C., Croguennec, T., Guilois, S., Anton, M., & Riaublanc, A., *Food Hydrocolloids*, 2018, **74**, 197–206.
- [4] Chevallier, M., Riaublanc, A., Lopez, C., Hamon, P., Rousseau, F., & Croguennec, T. *Food Hydrocolloids*, 2016, **61**, 487–495

**POLYMERIX 2019**  
**Rennes (France), 2 & 3 juillet 2019**

