



HAL
open science

Fraction lipidique des ovoproduits : propriétés réactionnelles, fonctionnelles, sensorielles et nutritionnelles en réponse aux conditions de production.

Marc Anton, Anne Meynier, Pierre Schuck, C. Loisel, Carole Prost

► **To cite this version:**

Marc Anton, Anne Meynier, Pierre Schuck, C. Loisel, Carole Prost. Fraction lipidique des ovoproduits : propriétés réactionnelles, fonctionnelles, sensorielles et nutritionnelles en réponse aux conditions de production.. [Contrat] Conseil Régional des Pays-de-la-Loire. 2011. hal-02807189

HAL Id: hal-02807189

<https://hal.inrae.fr/hal-02807189>

Submitted on 6 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.

Fraction lipidique des ovoproduits : propriétés réactionnelles,
fonctionnelles, sensorielles et nutritionnelles en réponse aux
conditions de production.

LIPOVO

Avril 2010-Septembre 2011

Laboratoire coordinateur du programme

UR 1268 Biopolymères Interactions Assemblages, équipe ISD, INRA Nantes, BP 71627,
44316 Nantes cedex 3

PARTENAIRES

Privé : ADRO OUEST

Nom adresse du siège : 65, rue de saint –Brieuc – Rennes – 35 000

Interlocuteur – Olivier GALET – 02 99 27 10 83 – pole.agro.ouest@orange.fr

Centres de Recherches : UR 1268 Biolymères Interactions Assemblages, équipe ISD
Nantes, Plateforme lipidomique IMBL Lyon- Villeurbanne, INRA STLO, Rennes, ONIRIS
Nantes

FINANCEURS

Conseil Régional de Bretagne
Conseil Régional des Pays de la Loire

RAPPORT FINAL D'EXECUTION

Décembre 2011

Contacts :

Marc Anton, Anne Meynier (Coordonnateurs) UR 1268 BIA : marc.anton@nantes.inra.fr ,
anne.meynier@nantes.inra.fr

Pierre Schuck UMR STLO : pierre.schuck@rennes.inra.fr

Catherine Loisel: catherine.loisel@oniris-nantes.fr

Carole Prost : carole.prost@oniris-nantes.fr

**Rapport scientifique des travaux effectués dans le cadre du
programme LIPOVO**

Avril 2010-Septembre 2011

**Travaux réalisés à l'INRA (BIA, Nantes, UMR STLO, Rennes) et
à ONIRIS (Nantes)**

Ont également participé à ce programme au sein de différents laboratoires :

BIA : Christelle Leborgne-Costiou, ingénieur recrutée en CDD (URBIA) grâce au financement du programme, Valérie Beaumal, Elisabeth Briand-David

ONIRIS : Cécile Rannou ingénieur recrutée en CDD (ONIRIS) grâce au financement du programme, Delphine Queveau, Florence Texier, Michèle Moreau, Philippe Courcoux

UMR-STLO : Serge Méjean, Anne Dolivet

:

Sommaire

Contexte socio économique	8
Objectifs scientifiques du programme	8
I. Matériels et méthodes	9
I.1. Mise en place des conditions de séchages	9
I.1.1 Séchage par désorption	9
I.1.2. Séchage par atomisation / pulvérisation	9
I.1.3. Déterminations analytiques	9
I.2. Dispositif expérimental	10
I.3. Les propriétés fonctionnelles	11
I.3.1. Propriétés physiques des poudres	11
I.3.1.1 Distribution de taille des particules par granulométrie	11
I.3.1.2. Observation au microscope de la forme des particules	11
I.3.1.3 Masse volumique vraie au pycnomètre à hélium	11
I.3.1.4 Compressibilité des poudres, propriétés d'écoulement au combiné d'analyses Hosokawa ..	12
Masse volumique non tassée	12
Masse volumique tassée	12
Compressibilité	13
Cohésion	13
Aptitude à l'écoulement	14
Dispersibilité	15
Foisonnement	15
I.3.1.5. Analyse enthalpique différentielle :	16
I.3.1.6. Teneur en eau	17
I.3.1.7. Activité de l'eau A_w	17
I.3.1.8. Couleur	17
I.3.2 Aptitude à la réhydratation : solubilité, viscosité des solutions et mouillabilité-dispersibilité	17
I.3.2.1 Solubilité de la poudre d'oeuf par réfractométrie	17
I.3.2.2 Courbe de viscosité des solutions réhydratées	17
I.3.2.3 Test de mouillabilité-dispersibilité	18
I.3.3. Propriétés tensioactives des œufs et des poudres	18
I.3.3.1 Préparation des solutions protéiques pour l'évaluation des propriétés interfaciales :	18
I.3.3.2 Mesure des propriétés interfaciales à l'interface huile-eau :	19
I.3.3.3. Mesure des propriétés interfaciales à l'interface air-eau :	19
I.3.4. Propriétés émulsifiantes des œufs et des poudres	19
I.3.4.1 Dosages des protéines par la méthode de Markwell (1978)	19
Principe	19
Protocole	19
I.3.4.2 Dosage de la solubilité des protéines	20
Principe	20
Protocole	20
I.3.4.3. Préparation des solutions de protéines de jaune d'œuf pour la fabrication des émulsions ..	20
I.3.4.4 Fabrication des émulsions	20
Dispersion de l'huile dans la phase aqueuse	20
Emulsification	20
Mesure de la taille des gouttelettes	21
I.3.4.5. Mesure de la floculation (agrégation de gouttelettes) dans les émulsions	21
Principe	21
Protocole	22
I.3.4.5. Mesure du crémage dans les émulsions	22
Principe	22
Protocole	22
I.4. Les propriétés sensorielles	22
I.4.1 Analyses sensorielles	22
I.4.1.1 Liste des échantillons	22
I.4.1. Préparation des échantillons	23

1.4.2. Présentation du test utilisé.....	24
1.4.2. Analyses chromatographiques et olfactométriques	24
1.4.2.1 Extraction des composés volatils par MicroExtraction en Phase Solide (SPME)	24
1.4.2.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et spectrométrie de masse (SM) ..	25
1.4.2.3 Analyse olfactométrique (O)	25
1.4.2.4. Identification des composés volatils	25
1.5 Propriétés nutritionnelles des œufs et des poudres et oxydation des lipides	27
1.5.1 Extraction des lipides.....	27
Principe	27
Protocole	27
1.5.2. Quantification des lipides polaires (phospholipides)	27
Principe	27
Protocole.....	27
1.5.3. Composition et teneurs en acides gras	27
Principe	27
Protocole.....	28
Analyse chromatographique.....	28
1.5.4. Teneur en tocophérols	28
Principe	28
Protocole.....	28
1.5.5. Extraction et quantification des caroténoïdes : lutéine et zéaxanthine	28
1.4.5.1 Extraction.....	29
1.5.5.2 Analyse chromatographique	29
1.5.6. Fractionnement de l'extrait lipidique	29
1.5.7. Chromatographie liquide en phase normale.	30
1.5.8. Séparation des espèces moléculaires des triacylglycérides	30
1.5.9. Séparation des espèces moléculaires des phospholipides	30
1.5.10. Dosage des produits primaires de l'oxydation	30
1.4.10.1. Dosage des hydroperoxydes par le test du xylénol orange	30
Principe	30
Protocole.....	31
1.5.10.2. Dosage des diènes conjugués	31
Principe	31
Protocole.....	31
1.5.11. Dosage des produits secondaires de l'oxydation	31
1.5.11.1 Quantification du malonaldéhyde libre (MDA)	31
Principe	31
Protocole.....	31
1.5.11.2 Quantification du 4-hydroxy-2-héxéanal et du 4-hydroxy-2-nonéanal (4-HHE et 4-HNE).....	32
Démarche expérimentale :	32
Protocole de dérivation :	32
Réaction :	32
Analyse GC-MS :	32
1.5.11.3. Recherche des stérols et oxydes de cholestérol présents dans les produits.	32
1.6. Analyses statistiques	33
1.6.1. Propriétés fonctionnelles	33
1.6.2. Analyse sensorielle	33
1.6.3. Analyse chromatographique et olfactométrique.....	33
1.6.4. Propriétés nutritionnelles	33
II. Résultats et discussion	34
II.1. Les propriétés fonctionnelles.....	34
11.1.1 Propriétés physiques des poudres	34
11.1.1.1 Humidité	34
11.1.1.2. Activité de l'eau Aw	35
11.1.1.3 Couleur.....	36
11.1.1.4 Tailles des particules des poudres	37
Observation de la forme des particules au microscope.....	37

Distribution de taille des particules par granulométrie.....	38
II.1.1.5. Masse volumique vraie par pycnométrie à Hélium	41
II.1.1.6. Propriétés d'écoulement (Combiné d'analyses Hosokawa).....	42
Masse volumique tassée et non tassée	42
Compressibilité.....	43
Cohésion.....	43
Dispersibilité.....	44
II.1.1.7 Analyse enthalpique différentielle : taux de matière grasse à l'état liquide.....	44
Propriétés thermiques des lipides extraits.....	44
Propriétés thermiques des poudres	46
II.1.1.8. <i>Aptitude à la réhydratation des poudres</i>	49
II.1.1.8.1. Courbes de viscosité des solutions réhydratées	49
II.1.1.8.2. Test de mouillabilité-dispersibilité de la poudre d'œuf	52
II.1.1.8.3. Solubilité de la poudre d'œuf par réfractométrie	53
Haenni value	53
I. 1.2. <i>Propriétés interfaciales (interface air-eau)</i>	54
II.1.2.1. Propriétés interfaciales initiales	54
II.1.2.2. Evolution au cours de la conservation.....	55
II.1.3. <i>Propriétés émulsifiantes (taille, stabilité, crémage)</i>	55
Caractérisation des LDL	58
II.2. Les propriétés sensorielles.....	60
II.2.1. <i>Les analyses sensorielles</i>	60
II.2.1.1. Test sur poudres	61
Positionnement des témoins cachés et Validité du test	62
Positionnement des poudres et tailles des ellipsoïdes	63
Conclusion	64
II.2.1.2. Intensité odorante des poudres.....	65
II.2.1.3. Qualité odorante des poudres	66
II.2.1.4. Conclusion des analyses sensorielles sur les poudres	67
II.2.1.2 .Test sur poudres réhydratées	68
Positionnement des témoins cachés et Validité du test	69
Positionnement des poudres et Tailles des ellipsoïdes.....	69
Intensité odorante des poudres réhydratées.....	70
Qualité odorante des poudres.....	70
Conclusion des analyses sensorielles sur les poudres réhydratées	71
II.2.1.3. Génération d'une liste de descripteurs pour la caractérisation sensorielle des poudres d'œuf	71
II.2.2 <i>Identification des composés volatils</i>	72
II.2.3. <i>Quantification des composés volatils</i>	77
II.2.4. <i>Identification des composés volatils odorants</i>	89
Effet composition Entier / Jaune	93
Effet lieu de production.....	93
Effet enrichissement en AGPI	94
Effet de la température de séchage	94
Effet de la température de stockage.....	94
Effet durée de stockage.....	95
Conclusion	95
II.3. Les propriétés nutritionnelles	96
II.3.1. <i>Composition des lipides totaux des ovoproduits.</i>	96
II.3.2. <i>Les triacylglycérols des ovoproduits</i>	98
II.3.1.2.1. Composition en acides gras	98
II.3.1.2.2. Espèces moléculaires des TAG	99
II.3.3. Les phospholipides des ovoproduits	101
II.3.3.1. Répartition en classes des phospholipides.....	101
II.3.3.2. Composition en acides gras	102
II.3.3.3. Espèces moléculaires des PL	105
II.3.3. <i>Les antioxydants</i>	106

II.3.3.1. Les tocophérols	106
Effet de la pasteurisation.....	107
Effet du séchage	107
Evolution au cours de la conservation des poudres	107
II.3.3.2. Les caroténoïdes	109
Bilan lutéine et zéaxanthine	112
Bilan relatif aux propriétés nutritionnelles des ovoproduits	112
II.3.4. Oxydation des lipides	112
II.3.4.1. Marqueurs primaires de l'oxydation des lipides dans les produits liquides.....	112
II.3.4.2. Les marqueurs des produits secondaires de l'oxydation des lipides	114
II.3.4.2.1 Les produits d'oxydation du cholestérol	114
II.3.4.3. Les 4-hydroxy-2-alkénals.	117
Bilan évolution des marqueurs de l'oxydation au cours de la fabrication des ovoproduits	119
Conclusions et perspectives	120
Publications / communications.....	122
Bibliographie	123
ANNEXES.....	128
Résumé	146

Contexte socio économique

La France, et principalement les régions Bretagne et Pays de la Loire, est le premier producteur européen d'œuf et d'ovoproduits. L'œuf et de manière croissante les ovoproduits entrent dans la fabrication d'une très grande variété d'aliments en raison de leurs propriétés techno-fonctionnelles, gustatives et nutritionnelles. Concurrencés par d'autres Produits Agroalimentaires Intermédiaires (PAI), les ovoproduits doivent valoriser leurs atouts tant fonctionnels que nutritionnels. Ainsi, le potentiel de modulation de la composition en acides gras, notamment en acides gras polyinsaturés n-3, et en micronutriments tels que les vitamines liposolubles (>E) et en caroténoïdes (lutéine), si il est déjà exploité sur les œufs coquille, ne l'est pas dans le secteur des ovoproduits, et notamment dans celui des poudres de jaunes d'œuf.

Cette valorisation passe notamment par une meilleure connaissance et maîtrise de l'évolution des constituants, et en particulier des lipides au cours de la transformation des œufs.

Les lipides sont des éléments clés des fonctionnalités du jaune (sauces, biscuits, pâtes, glaces, salaisons, boissons,...) ainsi que de celles de l'entier (plats cuisinés, biscuits, pâtisseries, ...), et des qualités nutritionnelles des œufs et ovoproduits. Les lipides des œufs sont riches en AGPI, dont la composition est modulable par l'alimentation des poudeuses, et également en phospholipides et notamment en phosphatidylcholine. Par ailleurs ces lipides renferment des vitamines antioxydantes (E ou tocophérols) à fort potentiel ainsi que des caroténoïdes tels que la lutéine qui depuis une dizaine d'années font l'objet d'un grand intérêt en nutrition humaine. Ainsi le jaune d'œuf peut-il être défini comme une source de différents lipides recherchés nutritionnellement. Cependant une mauvaise maîtrise des procédés (pasteurisation, séchage) concernant des produits riches en lipides insaturés peut générer des problèmes d'oxydation, générant l'apparition d'«off-flavors» et potentiellement la formation de composés néoformés toxiques. Quantifier et identifier l'impact des différentes étapes d'élaboration et de conservation des ovoproduits devrait fournir aux partenaires de la filière des éléments objectifs pour une meilleure valorisation de leurs produits.

Objectifs scientifiques du programme

Les objectifs de ce travail sont de suivre les évolutions des propriétés fonctionnelles, sensorielles et nutritionnelles pour déterminer l'impact des facteurs de composition (œuf enrichi en oméga-3 ou n-3) et procédés (échelle pilote/échelle industrielle, température de séchage, durée et température de conservation) sur ces paramètres. Il s'agit donc d'identifier les étapes clés des procédés qui conditionneraient les propriétés cibles des ovoproduits et ainsi fournir des données objectives à une meilleure valorisation des ovoproduits.

I. Matériels et méthodes

I.1. Mise en place des conditions de séchage

I.1.1 Séchage par désorption

Le logiciel SD2P® (Spray Drying Parameter Simulation & Determination) est un programme informatique développé par l'UMR STLO INRA-Agrocampus-Ouest (Rennes, France) et la laiterie de Montaigu (Montaigu, France), pour déterminer des paramètres de séchage majeurs en intégrant les caractéristiques du produit (Interactions Eau-Constituants) et de l'équipement de séchage (N° IDDN.FR.001.480002.003.R.P.2005.000.30100, 2005). Afin d'étudier la "séchabilité" d'un produit avant séchage, avant d'utiliser le logiciel SD2P®, il est nécessaire de réaliser un séchage par désorption. Ainsi, quelques mg d'échantillon (160 mg) sont séchés par désorption en présence de 120 mL de zéolite préalablement déshydratés en mesurant l'évolution de l'humidité relative (HR) en fonction du temps (2 à 4h à 45°C). Ensuite, après l'acquisition de données, le logiciel SD2P® détermine les principaux paramètres de séchage en adéquation avec les caractéristiques physico-chimiques du produit (ratio eau facilement évaporable / eau difficilement évaporable). Ces données peuvent être ensuite appliquées sur une unité pilote ou industrielle (Schuck *et al.*, 2009). Ainsi, les échantillon de jaune standard et enrichi ont été séché par désorption de manière à connaître leur « sécularité » d'une part et les paramètres de séchage d'autre part.

I.1.2. Séchage par atomisation / pulvérisation

Les échantillons (jaune standard et enrichi) ont été réchauffés à $49 \pm 1^\circ\text{C}$ avant séchage. Puis, ils ont été séchés directement sur une tour de séchage par pulvérisation ou atomisation MSD (Multi Spray Drying) de la société Gea-Niro (Saint Quentin en Yvelines, France) au sein de l'entreprise Bionov (Rennes, France) dont la capacité évaporatoire est de 80 kg.h^{-1} . La pulvérisation a été réalisée par buse sous pression de liquide avec un orifice de 0,73 mm de diamètre intérieur et un pointeau n° 421 entraînant un angle de pulvérisation de 60° . Les débits d'air ainsi que la pression de pulvérisation étaient fixés respectivement à $2570 \pm 50 \text{ kg.h}^{-1}$ d'air sec et 14 MPa ce qui a entraîné un débit massique de $110 \pm 4 \text{ kg.h}^{-1}$. Les températures du lit statique, de la 1ère partie du vibro-fluidiseur et de la 2e partie du vibro-fluidiseur étaient respectivement de $65 \pm 1^\circ\text{C}$, $30 \pm 1^\circ\text{C}$ et $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Deux conditions de séchage ont été appliquées aux produits : la température d'air d'entrée et de sortie qui étaient respectivement de $160 \pm 2^\circ\text{C}$ et $62^\circ\text{C} \pm 1$ pour le faible traitement thermique et de $185 \pm 2^\circ\text{C}$ et $80^\circ\text{C} \pm 1$ pour le fort traitement thermique. Le recyclage des particules fines issues des cyclones s'est réalisé en bas de tour, sur le lit statique (cf tableau 24, dans la partie annexes).

I.1.3. Déterminations analytiques

Les échantillons ont été caractérisés par les analyses suivantes : l'extrait sec total (EST) par dessiccation à l'étuve ($102\text{-}105^\circ\text{C}$) pendant 5 h (poudre) ou 7 h (liquide) ; la matière azotée totale (MAT ; azote total x 6,38) par la méthode de Kjeldahl à l'aide de l'équipement Tecator (Humeau, Nantes, France) ; l'azote non protéique (NPN) par dosage de l'azote total du surnageant obtenu après précipitation de la totalité des protéines en présence d'acide trichloroacétique à 12 % (Rowland, 1938). Les cendres ou matières minérales (MM) ont été dosées après incinération de la matière sèche dans un four à 550°C jusqu'à l'obtention de cendres blanches. Les propriétés physiques des poudres ont été caractérisées par des

mesures de masse volumique apparentes, tassées et vraies (de manière à calculer la teneur en air occlus et interstitielle), d'écoulement et d'éboulement à l'aide du Powder Characteristics Tester, modèle PT-N, Hosokawa Micron (Evry, France) selon Carr (1965), de granulométrie ($d(0.1)$, $d(0.5)$ et $d(0.9)$) à l'aide d'un granulomètre laser en voie sèche Mastersizer 2000 Malvern (Worcestershire, Grande Bretagne). L'activité de l'eau (a_w) était mesurée avec un aw-mètre Novasina (Pfäffikon, Suisse), à 25°C. La transition vitreuse (T_g) était mesurée par calorimétrie différentielle (T_g DSC) avec un calorimètre différentiel Q1000 (TA instrument, Guyancourt, France) et par rhéologie (T_g Rh) avec un rhéomètre AR1000 (TA instrument, Guyancourt, France) selon Hogan et al (Hogan *et al.*, 2010). Concernant le suivi de la réhydratation, les poudres ont également été caractérisées par des mesures de solubilité selon la méthode normalisée de la FIL (FIL-IDF, 1998). Les résultats sont exprimés % (v/v) de matière soluble; reproductibilité : $\pm 0,5$ %, de dispersibilité (reproductibilité : $\pm 0,5$ %) et de mouillabilité (reproductibilité : $\pm 1,5$ s) selon les méthodes de Haugaard Sørensen (Haugaard Sorensen *et al.*, 1978) (Cf tableau 25 et 26 annexes).

1.2. Dispositif expérimental

Six types de poudres d'œuf ont été produites : 4 à partir du même lot d'œuf coquille et 2 à partir d'un lot d'œuf enrichi en Acides Gras Polyinsaturés (AGPI) et notamment en acides gras de la série oméga-3 (AGPI n-3). Le schéma de production des différentes poudres d'œuf est donné Figure 1.

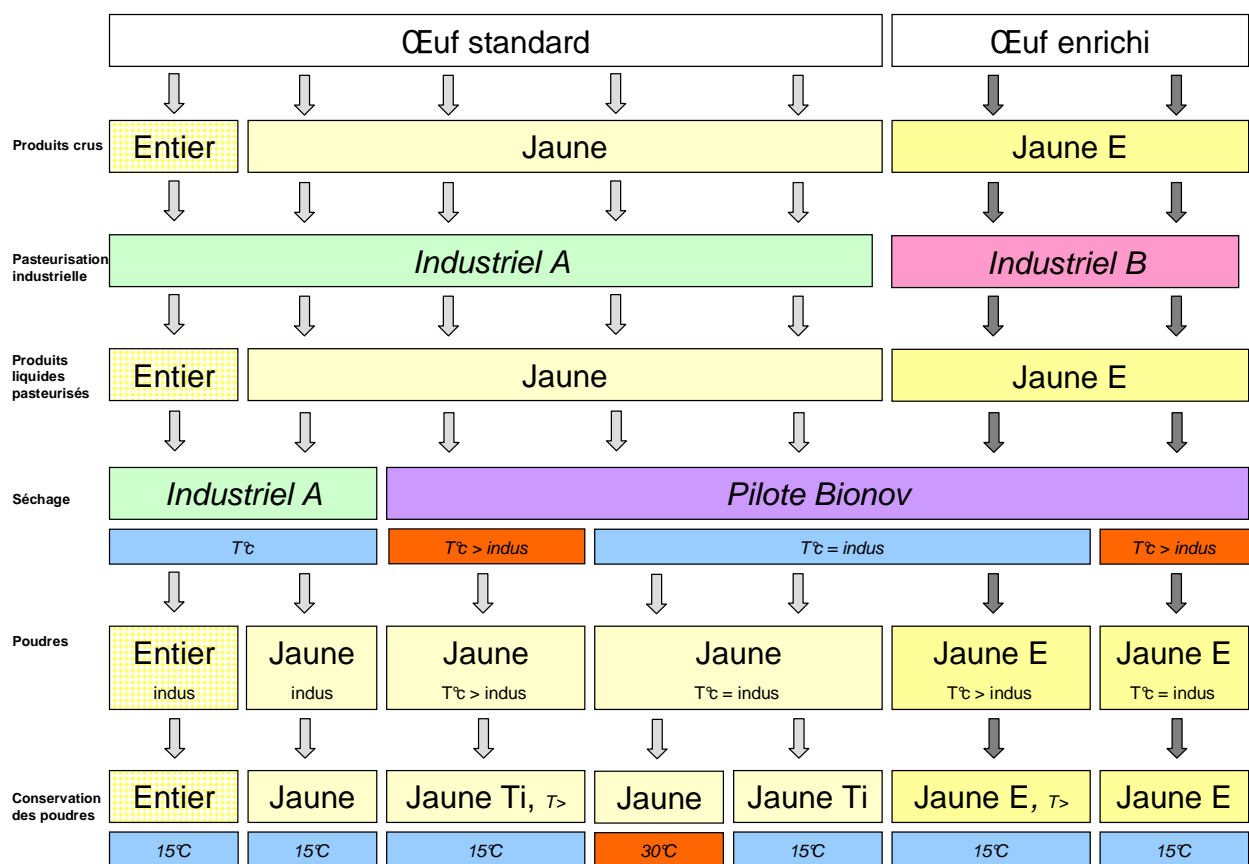


Figure 1 : Origine et procédé de fabrication des différentes poudres d'œuf

La poudre d'œuf entier est produite industriellement dans des conditions standards. Cette poudre est appelée E dans le reste du document.

La coule de jaune d'œuf est pasteurisée industriellement puis divisée en 3 parties, chacune d'elles subissant un procédé différent. La première partie de la coule de jaune d'œuf est séchée

industriellement, selon des conditions standards d'obtention de poudre d'œuf (température de séchage 160°C). Cette poudre est notée J. La deuxième partie de la coule de jaune d'œuf est séchée sur une tour pilote (Bionov) dans les mêmes conditions ($T_{\text{séchage}} = 160^{\circ}\text{C}$). Cette poudre est appelée JB. La troisième partie de la coule de jaune d'œuf est séchée sur la même tour pilote (Bionov) que la deuxième mais dans des conditions de séchage plus élevées ($T_{\text{séchage}} = 180^{\circ}\text{C}$). Cette poudre est appelée JBT.

La coule de jaune d'œuf enrichi en AGPI est pasteurisée industriellement puis séchée sur la tour pilote Bionov soit à 160°C (cette poudre est notée JBW) soit à 180°C (cette poudre est appelée JBWT). Les poudres d'œuf produites industriellement (E et J) ont été fabriquées le 27 avril 2010. Les poudres d'œuf séchées sur la tour pilote Bionov ont été produites les 3 et 4 mai 2010.

Toutes les poudres sont stockées à 15°C. Une partie de la poudre de jaune d'œuf JB est également stockée à 30°C afin de déterminer l'influence de la température de stockage sur la qualité des poudres de jaune d'œuf. Afin de respecter au mieux les conditions industrielles de stockage, il est décidé que l'échantillonnage de la quantité de poudre nécessaire pour les analyses serait réalisé juste avant la date d'analyse. Les analyses des poudres ont été réalisées à 1 mois (juin), 2 mois (juillet), 4 mois (septembre) et 8 mois (janvier).

Ces échantillonnages devaient permettre de répondre aux questions suivantes :

- quel est l'impact de l'enrichissement en AGPI oméga-3 notamment sur les ovoproduits (JB vs JBW ; JBT vs JBWT) ?
- quel est impact de l'intensité du procédé de séchage sur les propriétés fonctionnelles, sensorielles et nutritionnelles des poudres de jaune d'œuf (JB vs JBT, JBW vs JBWT) ?
- la présence de blanc d'œuf modifie-t-elle le comportement lors de la fabrication des poudres, puis de leur conservation (comparaison poudre E et J) ?
- le lieu et l'échelle de production (industrielle vs tour pilote) des poudres modifient ils la qualité des poudres de jaune d'œuf (comparaison des poudres J et JB) ?

1.3. Les propriétés fonctionnelles

Les propriétés fonctionnelles ont été évaluées par les propriétés physiques des produits, l'aptitude à la réhydratation des poudres, les propriétés tensioactives et émulsifiantes.

1.3.1. Propriétés physiques des poudres

1.3.1.1 Distribution de taille des particules par granulométrie

La distribution en taille des particules est mesurée par granulométrie laser (Mastersizer S, Malvern Instruments, Orsay, France) en voie sèche, avec une lentille 300. La pression d'air comprimé est réglée à 2 bars. Les poudres d'œufs sont diluées à l'aide de « tapioca express » de taille de particules plus élevée, afin de faciliter leur passage dans le granulomètre. Trois mesures sont réalisées sur chaque poudre.

1.3.1.2. Observation au microscope de la forme des particules

Les particules sont observées au microscope (Leica) aux grossissements suivants : $\times 10$, $\times 40$, $\times 100$. Une coloration au rouge Soudan est réalisée pour mettre en évidence les matières grasses des poudres d'œuf.

1.3.1.3 Masse volumique vraie au pycnomètre à hélium

La masse volumique vraie des poudres d'œuf est mesurée par pycnométrie à hélium (Micromeritics). Deux mesures sont réalisées sur chaque poudre.

1.3.1.4 Compressibilité des poudres, propriétés d'écoulement au combiné d'analyses Hosokawa

Les mesures de compressibilité des poudres et les propriétés d'écoulement sont réalisées avec le combiné d'analyses d'Hosokawa (Figure 2).



Figure 2: Combiné d'analyses d'Hosokawa

Masse volumique non tassée

La masse volumique non tassée, notée A pour Aerated Bulk Density, est mesurée en versant de la poudre d'œuf dans un godet de 100cm³ à l'aide d'une petite pelle. La surface du godet est ensuite arasée et la masse de poudre d'œuf contenue dans le godet de 100cm³ est pesée. La masse volumique non tassée est calculée selon la formule :

$$A = \frac{m_{\text{poudre}}}{V_{\text{godet}}}$$

Avec :

A : masse volumique non tassée (en g/cm³)

m_{poudre} : masse de poudre contenue dans le godet de 100cm³ (en g)

V_{godet} : volume du godet dans lequel est pesé la poudre = 100cm³

Masse volumique tassée

La masse volumique tassée, notée P pour Packed Bulk Density, est mesurée en versant de la poudre d'œuf dans un godet de 100cm³ placé sur un support du combiné d'analyses d'Hosokawa. Ce support permet un tassement de la poudre dans le godet par un mouvement mécanique de tapage (soulèvement / relâchement) du godet (Figure 3).

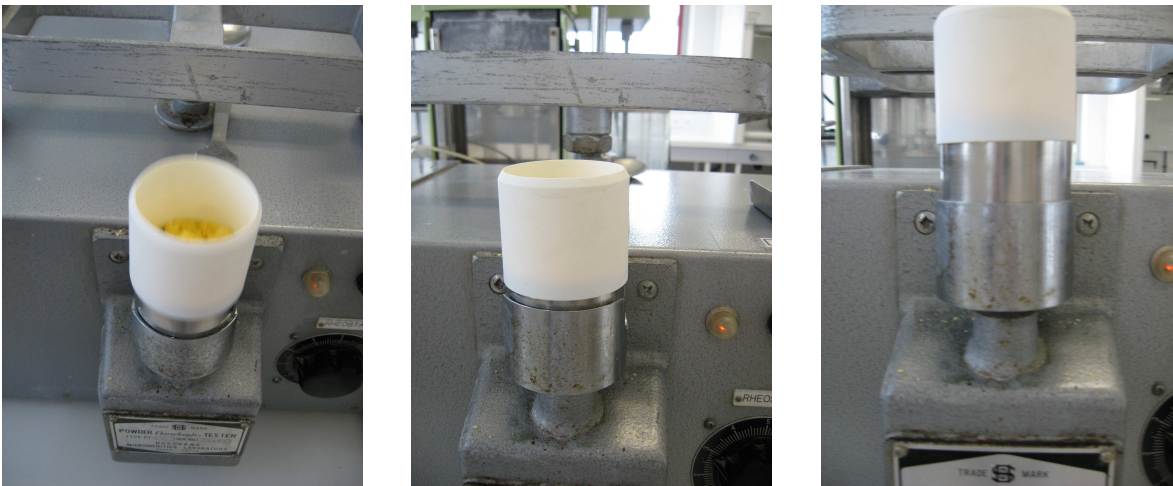


Figure 3 : Mesure de la masse volumique tassée par un mouvement de tapage (soulèvement, relâchement) du godet permettant un tassement de la poudre

La mesure dure 180s ce qui correspond à 180 coups de l'appareil. La surface du godet est ensuite arasée et la masse de poudre d'œuf contenue dans le godet de 100cm^3 est pesée. La masse volumique tassée est calculée selon la formule :

$$P = \frac{m_{\text{poudre}}}{V_{\text{godet}}}$$

Avec :

P : masse volumique tassée (en g/cm^3)

m_{poudre} : masse de poudre contenue dans le godet de 100cm^3 (en g)

V_{godet} : volume du godet dans lequel est pesé la poudre = 100cm^3

Compressibilité

La compressibilité, notée C, est calculée à partir des mesures de masses volumiques tassée et non tassée selon la formule :

$$C = 100 \times \frac{P - A}{P}$$

Avec :

C : compressibilité de la poudre (en %)

A : masse volumique non tassée (en g/cm^3)

P : masse volumique tassée (en g/cm^3)

Cohésion

La cohésion est mesurée préférentiellement à l'uniformité adaptée à des poudres grossières présentant très peu de forces de cohésion. La cohésion est mesurée à l'aide du montage suivant : 3 tamis de maillage différents (2mm, 1.7mm, $710\mu\text{m}$) sont empilés par ordre croissant de taille de maille (Figure 4). Le montage est mis à vibrer avec une amplitude de vibration de 1mm (ajustée grâce au rhéostat). La durée de la mesure, notée T, est calculée selon la formule suivante :

$$T = 20 + \frac{1.6 - W}{0.016}$$

Avec :

T : durée de la mesure (en s)

$W = (P - A) \times C / 100 + A$ (en g/cm^3)

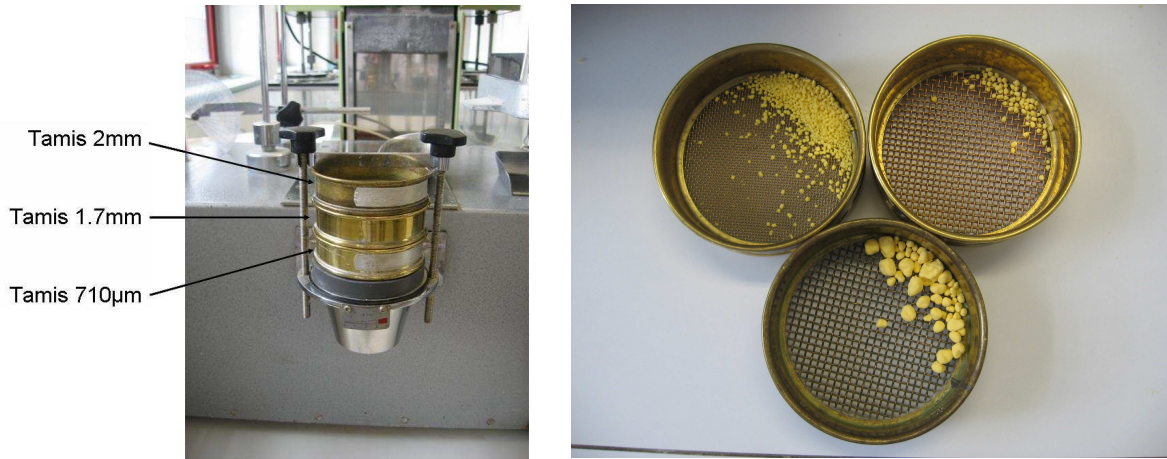


Figure 4 : Montage permettant la mesure de la cohésion par empilement de 3 tamis de maillage 2mm, 1.7mm et 710µm - Poudre récupérée dans chaque tamis à la fin de la mesure

Au même instant, 2g de poudre d'œuf sont versés sur les tamis vibrants et un chronomètre est déclenché. Quand la durée de la mesure T est atteinte, la vibration des tamis est arrêtée et la quantité de poudre récupérée dans chaque tamis est pesée. La cohésion est calculée selon la formule suivante :

$$Cohésion = \left(\frac{m_{2mm}}{m_{initiale}} \times 100 \right) + \left(\frac{m_{1,7mm}}{m_{initiale}} \times 100 \times \frac{3}{5} \right) + \left(\frac{m_{710\mu m}}{m_{initiale}} \times 100 \times \frac{1}{5} \right)$$

Avec :

Cohésion : en pourcentage

$m_{initiale}$: masse de poudre d'œuf utilisée pour la mesure = 2g

m_{2mm} : masse de poudre d'œuf récupérée dans le tamis de maillage 2mm (en g)

$m_{1,7mm}$: masse de poudre d'œuf récupérée dans le tamis de maillage 1.7mm (en g)

$m_{710\mu m}$: masse de poudre d'œuf récupérée dans le tamis de maillage 710µm (en g)

Aptitude à l'écoulement

L'aptitude à l'écoulement des poudres d'œuf est déterminée par l'indice de coulabilité. Cet indice est déduit des mesures de compressibilité, de cohésion (ou d'uniformité), d'angle de talus et d'angle de spatule qui sont converties en indices variant de 1 à 25 selon le tableau 1 ; la somme des indices est égale à l'indice de coulabilité qui est donc compris entre 0 et 100.

Les mesures d'angle n'ont pas pu être réalisées car les poudres sont trop collantes, les indices des mesures d'angles sont donc 0.

Le report des pourcentages de compressibilité et de cohésion dans le Tableau 1 fournit les indices correspondants dont la somme conduit à l'indice de coulabilité.

Tableau 1 : Détermination de l'indice de coulabilité des poudres en fonction des mesures de compressibilité, de cohésion, d'uniformité, d'angle de talus et d'angle de spatule

Degré de coulabilité	Indice de coulabilité	Mesures nécessaires pour briser les voûtes	Angle de talus		Compressibilité		Angle de spatule		Uniformité		Cohésion	
			Degré	Indice	%	Indice	Degré	Indice	Nombre	Indice	%	Indice
Très bon	90 - 100	non requises	< 25	25	< 5	25	< 25	25	1	25		
			26 - 29	24	6 - 9	23	26 - 30	24	2 - 4	23		
			30	22,5	10	22,5	31	22,5	5	22,5		
Assez bon	80 - 89	non requises	31	22	11	22	32	22	6	22		
			32 - 34	21	12 - 14	21	33 - 37	21	7	21		
			35	20	15	20	38	20	8	20		
Bon	70 - 79	quelquefois le vibreur est requis	36	19,5	16	19,5	39	19,5	9	19		
			37 - 39	18	17 - 19	18	30 - 44	18	12	17,5		
Normal	60 - 69	la formation de la voûte aura lieu au point marginal	41	17	21	17	46	17	13	17	-	-
			42 - 44	16	22 - 24	16	47 - 59	16	14 - 16	16	-	-
			45	15	25	15	60	15	17	15	< 6	15
Pas bon	40 - 59	requis	46	14,5	26	14,5	61	14,5	18	14,5	6 - 9	14,5
			47 - 54	12	27 - 30	12	62 - 74	12	19 - 21	12	10 - 29	12
			55	10	31	10	75	10	22	10	30	10
Mauvais	20 - 39	mesures puissantes doivent être prises	56	9,5	32	9,5	76	9,5	23	9,5	31	9,5
			57 - 64	7	33 - 36	7	77 - 89	7	24 - 26	7	32 - 54	7
			65	5	37	5	90	5	27	5	55	5
Très mauvais	0 - 19	appareils et techniques spéciaux sont requis	56	4,5	36	4,5	91	4,5	28	4,5	56	4,5
			57 - 89	2	39 - 45	2	92 - 99	2	29 - 35	2	57 - 79	2
			90	0	> 45	0	> 99	0	> 35	0	> 79	0

Dispersibilité

La dispersibilité des poudres d'œuf est calculée en pesant la masse de poudre d'œuf récupérée dans une coupelle après une chute de 10g de poudre à travers le montage présenté Figure 5.

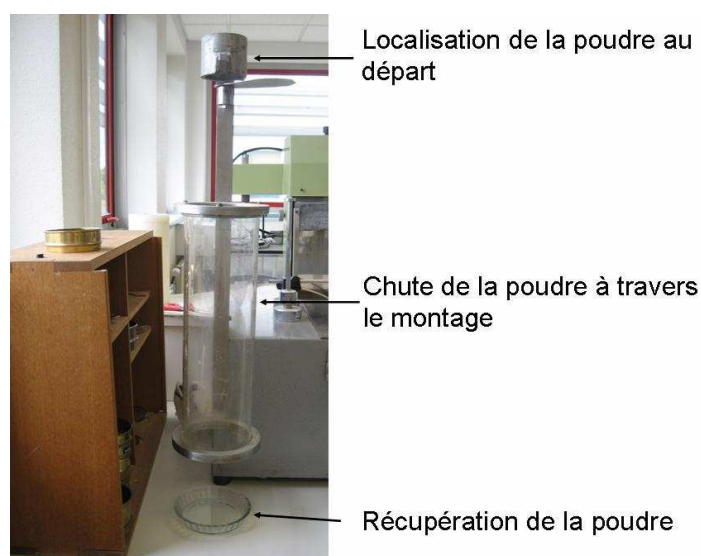


Figure 5 : Montage permettant de mesurer la dispersibilité des poudres

La dispersibilité est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Dispersibilité} = (10 - m_{\text{poudre récupérée}}) \times 10$$

Avec :

Dispersibilité : en %

$m_{\text{poudre récupérée}}$: masse de poudre récupérée après passage dans le montage (en g)

Foisonnement

L'indice de foisonnement des poudres qui mesure leur aptitude à inclure de l'air lors de l'écoulement, est obtenu en reportant l'indice de coulabilité ainsi que les résultats des mesures d'angle de différence, d'angle de chute et de dispersibilité dans le Tableau 2.

Les mesures des angles de chute et de différence n'ont pas pu être réalisées car les poudres sont trop collantes, les indices correspondants sont donc 0.

Le report du pourcentage de dispersibilité dans le Tableau 2 fournit l'indice correspondant.

La somme des indices de coulabilité et de dispersibilité fournit l'indice de foisonnement.

Tableau 2 : Détermination de l'indice de foisonnement par les mesures de coulabilité, d'angle de chute, d'angle de différence et de dispersibilité

Degré de "floodability"	Indice de floodability	Mesures pour prévenir le "flushing"	Coulabilité		Angle de chute		Angle de différence		Dispersibilité	
			Indice du tableau 1	Indice	Degré	Indice	Degré	Indice	%	Indice
Très élevé	80 - 100	Utiliser l'écluse rotative	60	25	10	25	> 30	25	50	25
			59 - 56	24	11 - 19	24	29 - 28	24	49 - 44	24
			55	22,5	20	22,5	27	22,5	43	22,5
			54	22	21	22	26	22	42	22
			53 - 50	21	22 - 24	21	25	21	41 - 36	21
49	20	25	20	24	20	35	20			
Assez élevé	60 - 79	Ecluse rotative nécessaire	48	19,5	26	19,5	23	19,5	34	19,5
			47 - 45	19	27 - 29	18	22 - 20	18	33 - 29	18
			44	17,5	30	17,5	19	17,5	28	17,5
			43	17	31	17	18	17	27	17
			42 - 40	16	32 - 39	16	17 - 16	16	25 - 21	16
39	15	40	15	15	15	20	15			
Tendance au flushing	40 - 59	Ecluse rotative parfois nécessaire	38	14,5	41	14,5	14	14,5	19	14,5
			37 - 34	12	42 - 49	12	13 - 11	12	18 - 11	12
			33	10	50	10	10	10	10	10
Flushing pouvant se produire	25 - 39	Ecluse rotative nécessaire suivant vitesse de coulage et conditions d'alimentation	32	9,5	51	9,5	9	9,5	9	9,5
			31 - 29	8	52 - 56	8	8	8	8	8
			28	6,25	57	6,25	7	6,25	7	6,25
Pas de flushing	0 - 24	Pas nécessaires	27	6	58	6	6	6	6	6
			26 - 23	3	59 - 64	3	5 - 1	3	5 - 1	3
			23	0	64	0	0	0	0	0

1.3.1.5. Analyse enthalpique différentielle :

Le comportement thermique des poudres, mais aussi des extraits lipidiques a été suivi par analyse thermique. L'analyse des profils de fusion doit permettre d'évaluer la proportion de matières grasses solides à une température donnée.

L'appareil utilisé est une DSC Q100 (TA Instruments). Le débit du flux d'azote est de 50mL/min et le groupe froid est à -80°C. Environ 6.5 mg de poudre d'œuf est introduite dans la capsule de mesure (capsule aluminium). La programmation en température utilisée est la suivante :

Equilibre à 20°C

De 20°C à 80°C à 10°C/min

De 80°C à 40°C à 25°C/min

Isotherme pendant 5min

De 40°C à -60°C à 1°C/min (cristallisation)

Isotherme pendant 2min

De -60°C à 80°C à 5°C/min (fusion)

Les données obtenues sont :

- Température Onset : température correspondant au démarrage de changement d'état, c'est-à-dire sur les thermogrammes la température où il y a séparation entre la ligne de base et la ligne d'intégration
- Température des principaux pics
- Enthalpie rapportée à la masse de matière sèche dans les poudres
- Enthalpie rapportée à la masse de matière grasse dans les poudres
- Pourcentage de cristallisation à 10°C

L'intégration des pics a été réalisée de la même manière pour tous les thermogrammes afin de pouvoir les comparer.

1.3.1.6. Teneur en eau

Deux grammes de poudre d'œuf sont pesés dans une capsule en aluminium en prenant soin de bien répartir la poudre sur toute la surface de la capsule. La capsule est ensuite placée à l'étuve à 103°C pendant 5h30. A la sortie de l'étuve, la capsule est mise à refroidir environ 10min dans un dessiccateur et pesée. La teneur en eau de la poudre est alors calculée selon la formule :

$$\% \text{ humidité} = (\text{masse poudre initiale} - \text{masse poudre après étuve}) / \text{masse poudre initiale} * 100$$

Masse poudre initiale : masse de poudre (en g) pesée dans la capsule avant étuvage

Masse poudre après étuve : masse de poudre (en g) pesée dans la capsule après étuvage

Trois mesures de teneur en eau sont réalisées pour chaque poudre d'œuf.

1.3.1.7. Activité de l'eau A_w

L'activité de l'eau dans les poudres d'œuf est mesurée à 25°C à l'aide d'un Awmètre électrique (Novasina). Une coupelle en plastique est remplie de poudre jusqu'à la moitié environ en prenant soin de ne pas tasser la poudre pour éviter les augmentations de surface d'échange avec l'air. Trois mesures sont réalisées pour chaque poudre d'œuf.

1.3.1.8. Couleur

La couleur des poudres est mesurée avec le spectrocolorimètre Minolta (CM 3500d, Minolta, Japon). L'illuminant choisi est le D65 qui correspond à la lumière du jour, ultra-violet compris. Les mesures sont réalisées en réflexion spéculaire exclue (SCE). Les 2 espaces de couleur $L^*a^*b^*$ et LC^*h^* sont utilisés. Trois mesures sont réalisées sur chaque poudre d'œuf.

1.3.2 Aptitude à la réhydratation : solubilité, viscosité des solutions et mouillabilité-dispersibilité

1.3.2.1 Solubilité de la poudre d'œuf par réfractométrie

La solubilité de la poudre d'œuf est évaluée par le calcul de la Haenni Value, notée HV, qui est une valeur réfractométrique permettant de contrôler la solubilité des constituants hydrosolubles en milieu salin, constitués en grande partie par les protéines.

Dans un flacon, 6g de poudre d'œuf sont pesés auxquels sont ajoutés 30mL de solution de NaCl à 5%, immédiatement suivi d'une agitation rapide. L'indice réfractométrique de la solution est mesuré 20min après la mise en contact de la poudre avec la solution saline. La Haenni value est calculée selon la formule :

$$HV = (n_{D \text{ poudre}} - n_{D \text{ NaCl}}) \times 1000$$

Avec :

HV : Haenni Value

$n_{D \text{ poudre}}$: indice de réfraction de la poudre d'œuf dilué dans la solution NaCl 5%

$n_{D \text{ NaCl}}$: indice de réfraction de la solution NaCl 5%

Deux mesures concordantes sont réalisées pour chaque poudre. Le pourcentage de solubilité de l'échantillon est ensuite calculé selon la formule :

$$\% \text{ solubilité} = 100 \times \log HV - 44.5$$

1.3.2.2 Courbe de viscosité des solutions réhydratées

La viscosité des poudres est mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif (Haake). Les mesures sont réalisées à 10°C et à 25°C. Les poudres sont réhydratées de manière à obtenir les mêmes pourcentages d'humidité que dans l'œuf coquille, c'est-à-dire :

- 45g de poudre de jaune pour 55g d'eau

- 23g de poudre d'entier pour 77g d'eau

Les modules utilisés sont SV-DIN pour la poudre de jaune et MV-DIN pour la poudre d'entier.

Les programmations utilisées pour mesurer la courbe de viscosité des poudres de jaune et d'entier sont :

- poudre de jaune : Rampe 1 de 1 à 50 s⁻¹ en 120s, Rampe 2 de 50 à 1s⁻¹ en 120s
- poudre d'entier : Rampe 1 de 1 à 600 s⁻¹ en 120s, Rampe 2 de 600 à 1 s⁻¹ en 120s

La régression utilisée pour modéliser la relation entre la viscosité apparente et la vitesse de cisaillement est le modèle Ostwald de Waele:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

Les données obtenues pour la courbe aller et la courbe retour sont :

- K, indice de consistance,
- n, indice de comportement
- η à 1s⁻¹ et à 10s⁻¹
- Aire de la courbe : diminution de la viscosité apparente en fonction de la durée du cisaillement.

1.3.2.3 Test de mouillabilité-dispersibilité

L'aptitude des poudres à se disperser, c'est-à-dire à être 'mouillées' puis dispersées dans la phase aqueuse est évaluée par un test de mouillabilité. Le protocole mis au point est inspiré de ceux utilisés pour les poudres de lait (NiroAtomizer) et adapté aux poudres d'œuf beaucoup moins mouillables. Un bêcher contenant 100mL de solution NaCl à 5% (pour être dans les conditions de solubilisation semblables à celles des mesures de la Haenni value) est mis sous agitation. Simultanément, 3g de poudre d'œuf sont introduits dans le bêcher et un chronomètre est déclenché. Au bout de 30s, le contenu du bêcher est versé sur un tamis de maillage 710µm afin de retenir les amas de poudre non dispersés. Puis, 5mL de la solution NaCl 5% contenant la poudre dispersée sont prélevés et pesés dans une capsule en aluminium. La capsule est ensuite mise à l'étuve à 103°C pendant 24h, puis pesée. Par différence de masse la masse de matière sèche (y compris le sel) contenue dans 5mL de la solution est ainsi déterminée. La mouillabilité-dispersibilité est ensuite calculée sous forme d'un rendement :

$$\% \text{ mouillabilité} = 100 \times \frac{\text{masse de matière sèche ayant traversé le tamis}}{\text{masse de matière sèche introduite}}$$

1.3.3. Propriétés tensioactives des œufs et des poudres

1.3.3.1 Préparation des solutions protéiques pour l'évaluation des propriétés interfaciales :

Les solutions protéiques ont été préparées dans un tampon phosphate 50 mM à pH7 contenant 0,3M de NaCl. Le taux de protéines a été mesuré par la méthode de Markwell *et al.* (Markwell *et al.*, 1978) de façon à ajuster la teneur en protéines des solutions d'œuf à 1g. L⁻¹. Afin d'éviter tout problème de contamination bactérienne, de l'azide de sodium à une concentration de 0,002% a été ajouté dans le tampon de solubilisation.

Les solutions d'œuf coquille ont été préparées à partir d'un jaune frais solubilisé dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les échantillons de poudre ont été réhydratés dans le même tampon pendant 2 heures.

1.3.3.2 Mesure des propriétés interfaciales à l'interface huile-eau :

Les mesures de tension de surface ont été réalisées avec un tensiomètre à goutte (Cam 200, KSV instruments) en utilisant le dispositif en goutte montante. La phase aqueuse protéique est placée dans une cuve en quartz (4x1x1) thermostatée à 20°C dans laquelle plonge une aiguille recourbée à l'extrémité de laquelle est formée une goutte d'huile. Une source lumineuse uniforme éclaire la goutte dont l'image du contour est enregistrée par une caméra CCD couplée à un ordinateur. L'image est numérisée et traitée par le logiciel Cam 200 afin d'obtenir les paramètres de la goutte et de calculer la tension de surface. Les mesures permettent donc de représenter l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps.

Les solutions protéiques à 1g/l ont été diluées pour que la concentration des solutions analysées soit égale à 0,01g/l. Préalablement aux mesures, l'huile a été purifiée sur cartouche de silice afin d'éliminer les impuretés qui pourraient avoir une activité tensio-active (traces de glycérides partiels, d'acides gras libres et d'antioxydants tels que les tocophérols).

1.3.3.3. Mesure des propriétés interfaciales à l'interface air-eau :

Les mesures de pression à l'interface air-eau ont été réalisées avec la balance de Langmuir (modèle Nima 601BAM, Nima Technology Ltd, Coventry, Angleterre). Elle est constituée d'une cuve en PTFE (téflon) de surface 700 cm² et de volume 470 mL, dont la température peut être réglée. Deux barrières mobiles en téflon pilotées par un moteur de précision se déplacent sur la cuve et permettent de contrôler la densité des molécules à l'interface. La lame utilisée lors de nos mesures (2x1cm) (capteur de pression), est constituée de papier filtre Whatman 43 complètement mouillable, de sorte que l'angle de contact est nul. Les mesures permettent donc de représenter la pression de surface en fonction de l'aire comprise entre les barrières.

Pour nos expériences, nous avons choisi de travailler sur la demi-cuve soit 350 cm² thermostatée à 20°C. A la fin de la compression, l'aire est réduite à 50 cm² conduisant à un rapport de compression de 7. La vitesse de déplacement de la barrière a été fixée à 40 cm².min⁻¹.

Le dépôt à la surface de la cuve remplie de tampon phosphate a été effectué à l'aide d'une micro-seringue en étalant 8µl de solution protéique à 1g. L⁻¹ sous forme de petites gouttes réparties régulièrement sur toute la surface. La compression est démarrée une heure après le dépôt, lorsque les réarrangements moléculaires ont eu lieu.

1.3.4. Propriétés émulsifiantes des œufs et des poudres

Les protéines sont dosées dans les différents échantillons utilisés pour la préparation des émulsions afin de comparer les propriétés émulsifiantes des produits à teneur en protéines constantes.

1.3.4.1 Dosages des protéines par la méthode de Markwell (1978)

Principe

La modification apportée par Markwell est l'ajout de SDS 1% (Sodium Dodécyl Sulfate) qui permet de solubiliser les lipoprotéines présentes dans le jaune d'œuf .

La méthode est basée sur la réduction du réactif phosphotungstomolybdique (réactif de Folin) par les protéines (acides aminés aromatiques) solubilisées et traitées préalablement par le cuivre à pH basique. Les produits de la réaction ont une couleur bleue et leur absorption est lue à 660nm.

Protocole

A 1ml d'échantillon contenant entre 10 et 100µg de protéines on ajoute 3ml d'un premier réactif (mélange de 100V de Na₂CO₃ 2% ; NaOH 0.4% ; tartrate sodium-potassium 0.16% ; SDS 1% et 1V CuSO₄.5H₂O 4%). Les tubes sont agités et incubés 20min à température ambiante. Après incubation 0.3 ml

de réactif de Folin Ciocalteu dilué ½ avec de l'eau sont ajouté. Après agitation, les tubes sont incubés 45min à température ambiante. L'absorption est lue à 660nm avec un spectrophotomètre UV-1800 (Shimadzu, Japon). Une gamme de SAB réalisée en parallèle permet de tracer une droite représentant l'absorption en fonction de la quantité de protéines et de déterminer la quantité de protéines dans les échantillons.

1.3.4.2 Dosage de la solubilité des protéines

Principe

La solubilité des protéines est estimée en comparant la quantité de protéines présentes dans une solution avant et après centrifugation. La solution est suffisamment diluée pour éviter la co-précipitation de protéines solubles avec les agrégats insolubles pendant la centrifugation.

Protocole

Les échantillons sont dilués avec une solution aqueuse correspondant à la phase aqueuse utilisée lors de l'étude des propriétés émulsifiantes (Tampon Phosphate 50mM pH7 0.3M NaCl). Vingt ml de solution sont préparés et agités pendant 1h à température ambiante, 5ml sont prélevés et les 15ml restants sont centrifugés pendant 20min à 10000g à 10°C. Les protéines sont dosées dans la solution initiale et dans le surnageant de centrifugation par la méthode de Markwell.

La solubilité (%) des protéines est exprimée par la relation suivante :

$$\text{Solubilité} = (Q_{ps}/Q_{pi}) * 100$$

Q_{ps}= quantité de protéines dans le surnageant (mg)

Q_{pi}= quantité de protéines initiale (mg)

1.3.4.3. Préparation des solutions de protéines de jaune d'œuf pour la fabrication des émulsions

Pour la fabrication de toutes les émulsions, les échantillons de jaune d'œuf coquille, pasteurisé ou en poudre ont été solubilisés dans un tampon Phosphate 50mM pH7 0.3M NaCl. Dans ces conditions la solubilité est maximale. La quantité de protéines est fixée à 15mg par ml de solution. Le pH est ajusté avec NaOH ou HCl 1M.

Les solutions préparées sont conservées à 4°C jusqu'à utilisation pour la fabrication des émulsions.

1.3.4.4 Fabrication des émulsions

Le modèle d'émulsion choisi est une émulsion Huile dans Eau avec une fraction volumique d'huile de 0.3 (H :E/30 :70). L'huile utilisée est une huile de tournesol du commerce qui contient 96.5% de triglycérides. Le reste est constitué de mono- et diglycérides et d'acides gras libres.

Le volume total d'émulsion est 40ml (28ml phase aqueuse + 12ml huile)

Avant utilisation, les solutions sont équilibrées à température ambiante sous agitation.

La phase aqueuse et l'huile sont introduites dans un flacon de 50ml.

Dispersion de l'huile dans la phase aqueuse

Le prémix est réalisé avec un homogénéisateur rotor/stator (Polytron Silent Crusher M Heidolph, Schwabach, Allemagne) équipé d'une tête 12F 12mm de diamètre. Le temps d'homogénéisation est de 1min à 20000t/min, permettant d'obtenir une émulsion grossière.

Emulsification

Le prémix est ensuite homogénéisé dans un homogénéisateur haute pression à valve (Stansted Fluid power A0812W, Stansted, UK). Lors du passage dans la valve et sous l'effet de cisaillement et de

turbulence les grosses gouttelettes d'huile éclatent en gouttelettes plus petites. L'émulsion recircule dans le système pendant 5min à une pression de 100bars.

Mesure de la taille des gouttelettes

La taille des gouttelettes est mesurées à l'aide d'un granulomètre laser (Saturn Digisizer 5200 Micromeritics, Norcross, USA). Le principe du granulomètre laser repose sur la diffraction d'un rayon laser monochromatique incident ($\lambda = 658\text{nm}$) par les particules de l'échantillon. Les particules diffractent le rayon laser incident d'un angle θ qui varie en fonction de la taille, de la forme et des propriétés optiques des particules (indice de réfraction des particules et du milieu de dispersion). L'angle θ de diffraction est inversement proportionnel à la taille des gouttelettes d'huile.

L'échantillon est introduit dans une cuve remplie de dispersant (eau) et est entraîné jusqu'à la cellule de mesure. Les gouttelettes sont alors frappées par le faisceau laser incident à différents angles d'exposition. Les rayons diffractés par les gouttelettes aux différents angles θ sont interceptés par une lentille de Fourier puis projetés sur une série de capteurs CCD. Le signal total correspondant à la somme des signaux transmis par les différents capteurs est traité par le logiciel Win5200 (Micromeritics, Norcross, USA). Il calcule en boucle la distribution de taille pour ajuster au mieux les valeurs expérimentales de l'intensité de lumière diffractée aux différents angles prédites par la théorie de Mie.

Lorsque la distribution de tailles des gouttelettes dans une émulsion est déterminée par la théorie de Mie, 2 conditions sont à prendre en compte :

- la lumière doit être diffractée par une seule particule
- les particules doivent être sphériques

Afin de respecter les conditions d'utilisation de la théorie de Mie, les émulsions ont été diluées (éviter diffusion multiple) et le débit de la pompe entraînant les particules à la cellule de mesure est au minimum (éviter la déformation des particules).

A partir des distributions de taille, 2 indices définissant le diamètre des gouttelettes sont retenus :

- le diamètre moyen (μm) pondéré en surface d_{32}
- le diamètre moyen (μm) pondéré en volume d_{43}

Les indices suivants sont utilisés dans le modèle de calcul : indice de réfraction de l'eau :1.331, indice de réfraction de l'huile :1.467.

La distribution de taille de gouttelettes dans une émulsion est mesurée à partir de gouttelettes d'huile non floculées. Pour cela l'émulsion est diluée dans une solution de SDS 1%. Le SDS, surfactant anionique s'adsorbe et déplace les molécules adsorbées à la surface des gouttelettes et les stabilise par répulsion électrostatique. En présence de SDS, la distribution en taille des gouttelettes individualisées est mesurée. 250 μl d'émulsion sont dilués dans 5ml de solution SDS1%, et mélangés doucement. Après 15 min, l'échantillon est introduit dans le granulomètre pour la mesure de la distribution en taille.

1.3.4.5. Mesure de la floculation (agrégation de gouttelettes) dans les émulsions

Principe

La floculation des émulsions est déterminée en comparant les distributions de tailles de particules dans des conditions où la floculation est éliminée (en présence de SDS) et dans des conditions où les agrégats de gouttelettes, sont conservés dans l'état le plus proche de celui d'origine (en absence de SDS).

Protocole

250µl d'émulsion sont dilués dans 5ml d'une solution tampon phosphate 50mM. Une autre alternative est de diluer quelques gouttes de l'émulsion directement dans la cuve du granulomètre.

L'indice de floculation (IF) est calculé à partir des diamètres moyens pondérés en volume (d_{43}) selon la relation suivante :

$$IF = d_{43SSDS} / d_{43SDS}$$

d_{43SSDS} = diamètre moyen en volume mesuré sans SDS

d_{43SDS} = diamètre moyen en volume mesuré en présence de SDS

1.3.4.5. Mesure du crémage dans les émulsions

Principe

En vieillissant, les émulsions peuvent atteindre un état crémé. L'émulsion est alors constituée de 2 phases :

- une phase supérieure dense constituée de gouttelettes d'huile
- une phase inférieure constituée de phase aqueuse et dépourvue de gouttelettes d'huile

Dans le cas de nos émulsions, le crémage est obtenu en conditions accélérées (par centrifugation).

La résistance au crémage est évaluée par un indice de stabilité au crémage (I_c) qui représente la fraction de phase aqueuse formée au cours de la centrifugation.

$$I_c = \frac{1 - (V_c / V_t)}{f_a} * 100$$

V_c : volume de crème après centrifugation

V_t : volume total d'émulsion

f_a : fraction volumique de phase aqueuse (0.7)

Protocole

Après leur fabrication par homogénéisation, 10ml d'émulsion sont placés dans un tube à centrifuger de 15ml gradué puis laissés 24h à température ambiante. Le tube est ensuite centrifugé pendant 30min à 2000g à 10°C. Les volumes V_t et le volume de phase aqueuse (V_a) sont mesurés et V_c est calculé par différence ($V_t - V_a$).

1.4. Les propriétés sensorielles

1.4.1 Analyses sensorielles

Les séances d'analyse sensorielle se déroulent en salle d'analyse sensorielle (AFNOR, 1995). Un jury de 30 à 40 personnes participe à chaque séance d'analyse sensorielle. Au total, 4 séances d'analyses sensorielles sont organisées, elles ont lieu en juin 2010 (T1), juillet 2010 (T2), septembre 2010 (T4) et janvier 2011 (T8). Lors de chaque séance, deux tests sont réalisés : l'un sur poudre, l'autre sur poudre réhydratée. Les tests ne portent que sur l'odeur des poudres.

1.4.1.1 Liste des échantillons

Les échantillons présentés sont comparés entre eux (Figure 6) :

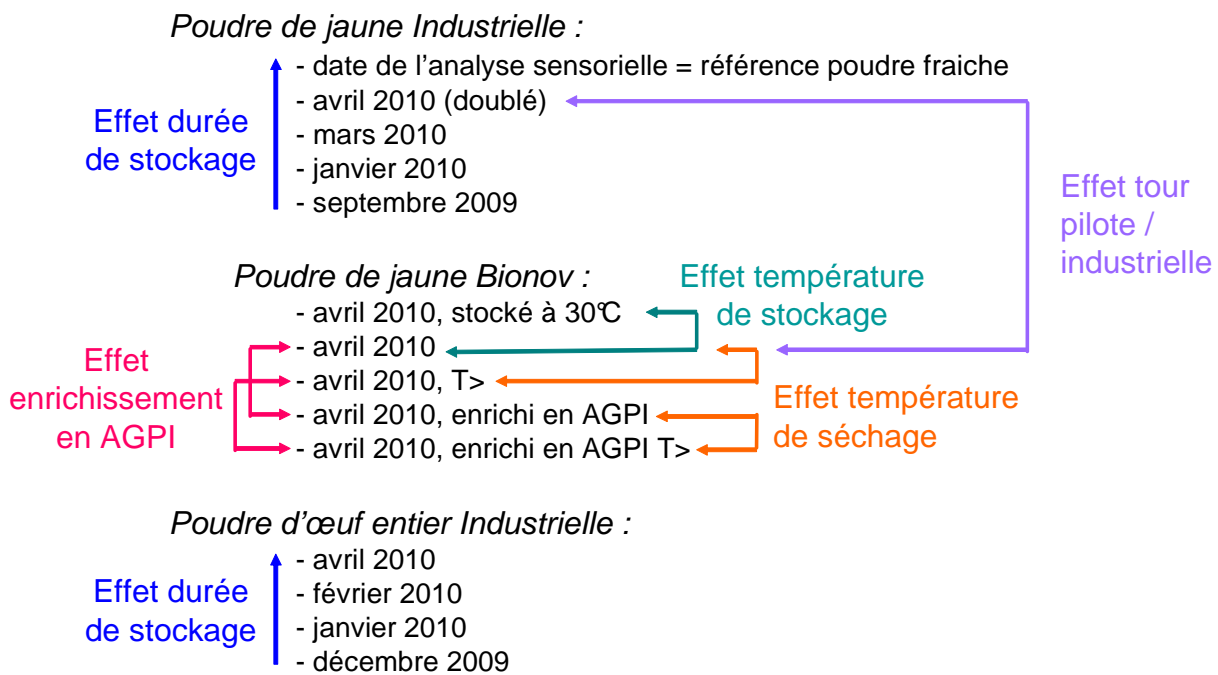


Figure 6 : Liste des échantillons présentés aux analyses sensorielles et effet pouvant être mis en évidence par comparaison des produits

Les échantillons sont composés de poudres de jaune et de poudres d'entier. Les poudres de jaune sont issues de deux types de fabrication : tour pilote vs. process industriel.

Les poudres de jaune fabriquées à l'échelle industrielle ont différentes dates de fabrication afin de mettre en évidence, s'il existe, un effet de la durée de stockage sur l'odeur des poudres. De plus, une poudre de jaune fraîchement produite est systématiquement ajoutée au test afin de servir de référence.

De même, plusieurs poudres d'entier industrielles ayant des dates de fabrication différentes sont présentées afin de déterminer si la durée de stockage entraîne une modification de l'odeur des poudres.

Les poudres de jaune produites sur la tour pilote Bionov permettent de déterminer plusieurs effets :

- processus de fabrication (température de séchage 160°C vs. 180°C)
- composition nutritionnelle (enrichissement en Acides Gras Polyinsaturés)
- température de stockage (15°C vs. 30°C)

Remarque : Pour le test sur poudres réhydratées, les poudres de jaune industrielles datant des mois de septembre 2009, janvier 2010 et mars 2010 ne sont pas présentées par manque de matière première.

1.4.1. Préparation des échantillons

Pour le test sur poudre, 5g de chaque poudre sont pesés dans des flacons en verre brun.

Pour le test sur poudre réhydratée, les poudres sont réhydratées selon le protocole utilisé pour les mesures de viscosité ; c'est-à-dire 23g de poudre d'entier pour 77g d'eau et 45g de poudre de jaune pour 55g d'eau. Les poudres réhydratées sont ensuite présentées aux juges dans des flacons en verre brun. La quantité de poudre réhydratée mise dans chaque flacon est adaptée pour qu'il y ait dans chaque flacon 5g de poudre, ce qui correspond à 10g de poudre réhydratée pour les poudres de jaune et 20g de poudre réhydratée pour la poudre d'entier. De plus, la viscosité des poudres étant très différente, les flacons sont emballés dans du papier aluminium pour éviter tout biais visuel.

1.4.2. Présentation du test utilisé

Compte-tenu du nombre important d'échantillons à comparer et des nombreux effets à mettre en évidence, le test le plus adapté est un test de catégorisation (Faye *et al.*, 2004). Il s'agit de présenter simultanément tous les échantillons à un jury naïf (soit 15 échantillons pour le test sur poudre et 12 échantillons pour le test sur poudre réhydratée), dans un ordre aléatoire, différent pour chaque juge.

Les juges doivent alors sentir les différents flacons et les classer par groupe selon leur proximité odorante (Figure 7). Ils peuvent former autant de groupes qu'ils le souhaitent excepté 1 et 15 pour le test sur poudre ou 1 et 12 pour le test sur poudre réhydratée.

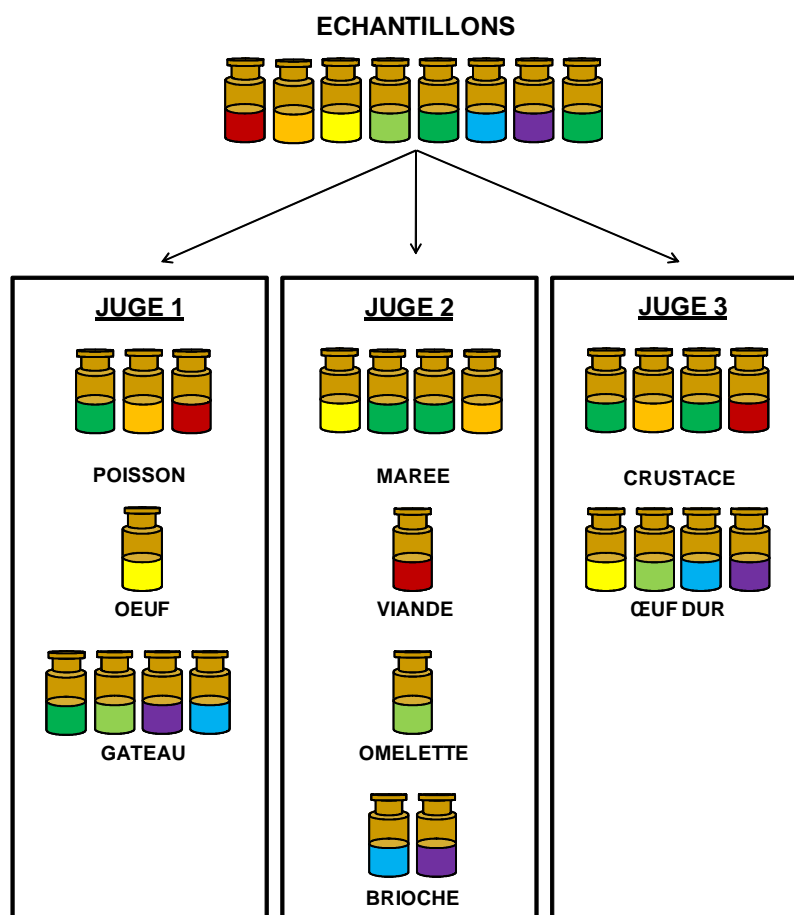


Figure 7 : Principe du test de catégorisation

Ils doivent ensuite décrire l'odeur commune des échantillons placés dans un même groupe. Ce type de test a été choisi car il permet de ne pas avoir à former un jury expert (paramètre important compte-tenu du planning d'analyse au début du contrat) et de répondre simultanément à plusieurs questions.

La poudre de jaune Industrielle d'Avril 2010 est doublée afin de servir de référence cachée pour valider le test utilisé.

1.4.2. Analyses chromatographiques et olfactométriques

1.4.2.1 Extraction des composés volatils par MicroExtraction en Phase Solide (SPME)

Deux grammes de poudre d'œuf sont placés dans un flacon en verre transparent de 20mL fermé par bouchon à vis et capsule en Teflon. Le flacon est placé dans un bain marie à 37.5°C. A partir de ce moment, l'espace de tête s'enrichit en composés volatils jusqu'à atteindre un équilibre avec la phase solide. La durée d'équilibre est de 5min. L'extraction des composés volatils est alors réalisée à l'aide d'une fibre SPME (50/30µm, DVB/Carboxen/PDMS StableFlex, Supelco, USA). Celle-ci est mise au contact de l'espace de

tête pendant 60min (durée d'extraction). La fibre est ensuite rentrée dans la seringue puis ressortie dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse (CPG) où les composés volatils sont désorbés thermiquement et injectés simultanément.

1.4.2.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et spectrométrie de masse (SM)

Le chromatographe utilisé (Agilent 6890N, Wilmington, DE, USA) est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et couplé à un spectromètre de masse (Agilent 5973 Network, Wilmington, DE, USA) et à un port olfactométrique (ODP2, Gerstel, Baltimore, MD, USA). Une division permet ainsi de diriger 1/3 du flux total vers chacun des détecteurs. L'injecteur est à 260°C, le détecteur FID à 250°C, le détecteur SM à 280°C et la canne du port olfactométrique à 20 0°C. Le gaz vecteur est de l'hélium et la pression en tête de colonne est de 152kPa. L'injection est réalisée en mode 'sans fuite' (splitless).

La séparation des composés volatils est réalisée par une colonne polaire DB-WAX dont les caractéristiques sont : longueur 30m, diamètre 0.25mm, épaisseur de film 0.5µm (J&W Scientific, USA).

La programmation en température est la suivante :

- Equilibre pendant 2min à 40°C
- De 40°C à 230°C à 13°C/min
- Equilibre pendant 10min à 230°C

Durée de l'analyse = 26.62min

1.4.2.3 Analyse olfactométrique (O)

Les séances d'olfactométrie se déroulent dans une salle climatisée spécialement réservée pour ce type d'analyse. Il est recommandé aux juges de ne pas boire (sauf de l'eau), manger ou fumer dans l'heure précédant la séance, et de ne pas se parfumer.

Avant chaque séance, il est rappelé aux juges de bien inspirer par le nez et souffler par la bouche. En revanche, le rythme de la respiration est propre à chacun. Ils peuvent boire un peu d'eau et s'installer le plus confortablement possible. Afin de limiter la fatigue, les séances durent au maximum 20min.

Lorsque le juge sent une odeur, il le signale à l'opérateur qui note le temps de début de l'odeur. Il donne alors un descripteur de l'odeur (vocabulaire libre) et note son intensité odorante sur une échelle de 0 (pas d'odeur) à 9 (très forte odeur). Enfin, il signale la fin de l'odeur à l'opérateur qui note le temps de fin d'odeur.

1.4.2.4. Identification des composés volatils

L'identification des composés présents dans les extraits a été réalisée en combinant 3 méthodes d'identification :

- Comparaison de l'indice de rétention linéaire (IRL) du composé volatil suspecté avec les IRL de ce même composé déjà identifié dans la littérature
- Identification par spectrométrie de masse (comparaison du spectre du composé volatil avec une base de données)
- Passage de standard et comparaison de l'indice de rétention linéaire du composé avec celui du standard

Calcul des indices de rétention linéaire des composés volatils

La seconde méthode d'identification des composés volatils, après la spectrométrie de masse, est la comparaison des indices de rétention linéaire (IRL) calculés pour chaque composé volatil avec ceux de la littérature.

Dans notre cas, c'est la formule de Kovats qui est utilisée. Pour un composé X :

$$I_X = 100n + 100 \frac{\log t'_R(X) - \log t'_R(n)}{\log t'_R(n+1) - \log t'_R(n)}$$

Avec :

n : nombre de carbones de l'alcane linéaire

I_X : indice de rétention linéaire du composé X

t'_R : temps de rétention

La solution d'alcane utilisée est constituée de 0.04g des alcanes C5 à C12, de 0.07g des alcanes C13 à C15 et de 0.12g des alcanes C16 à C19 dissous dans 100mL de méthanol. On prélève ensuite 10 μ L de cette solution à diluer dans 5mL d'eau ultra-pure (MilliQplus, Millipore) dans un flacon en verre de 20mL (Supelco, USA) fermé par un bouchon à vis muni d'un septum. Les alcanes sont extraits avec une fibre SPME Car/PDMS/DVB 1cm pendant 10min à température ambiante, puis injectés dans le CPG/SM dans les mêmes conditions chromatographiques que celles utilisées pour les produits.

Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse utilisé possède un détecteur quadripolaire. La source d'ionisation utilisée est l'impact électronique (EI). Dans ce cas, des électrons émis par un filament rencontrent les molécules qui entrent dans la source. Lors de ce choc, si l'énergie cinétique de l'électron est suffisamment importante pour arracher un électron à la molécule alors cette dernière est transformée en un ion radical, qui peut alors se fragmenter suivant son énergie interne. La comparaison du spectre de masse de la molécule avec ceux de la base de données du spectromètre de masse (Wiley 6) permet alors de proposer une identification de cette molécule. La concordance du spectre de la molécule dans notre échantillon avec les spectres théoriques des molécules de la base de données est évaluée par un pourcentage de certitude. Dans le cas où l'identification d'un composé ne serait basée que sur son spectre de masse, alors le pourcentage de certitude est d'au moins 80%.

Composés standards

La troisième méthode de confirmation de l'identité des composés volatils est le passage de standard. Cette méthode consiste à comparer les temps de rétention des composés volatils dans les poudres d'œuf avec ceux des standards correspondants. Pour cela, les standards chimiques correspondants aux composés volatils identifiés sont mis en solution. Entre 0.06g et 0.15g de standard sont dilués dans 50mL de méthanol, puis 10 μ L de cette solution sont dilués dans 10mL d'eau Millipore. Enfin, 1mL de la dernière solution et 5mL d'eau Millipore sont placés dans un flacon en verre de 20mL fermé avec un bouchon à vis muni d'un septum. Les standards sont extraits par une fibre Car/PDMS/DVB 1cm pendant 10min à température ambiante, puis injectés dans le CPG/SM dans les mêmes conditions chromatographiques que celles utilisées pour les produits.

1.5 Propriétés nutritionnelles des œufs et des poudres et oxydation des lipides

1.5.1 Extraction des lipides

Le dosage des lipides totaux est réalisé selon la méthode modifiée de Warren *et al.* (Warren *et al.*, 1998)

Principe

Les lipides totaux sont extraits à froid par un mélange de solvants en présence de sels.

Protocole

Le jaune d'œuf coquille et pasteurisé sont préalablement dilués (1:1, p/p) dans du NaCl 0.5M, afin d'optimiser l'extraction. Pour les poudres, 1.25g d'échantillon sont homogénéisés dans 3.75 ml de NaCl 0.5M pendant une nuit à 4°C.

Des prises d'essai de 5ml d'échantillon sont pesés exactement dans des tubes, dans lesquels sont ajoutés 10 ml de mélange hexane/isopropanol (3 :2, v/v) et 5 ml de NaCl 0.13M. Les tubes sont agités et centrifugés.

La phase hexanique supérieure est prélevée et l'extraction à l'hexane/isopropanol est répétée 2 fois. Les extraits obtenus sont évaporés à l'évaporateur rotatif sous vide, puis séchés sous azote. Le résidu sec obtenu (lipides) est pesé. La teneur en lipides est exprimée en g pour 100g d'ovoproduct.

1.5.2. Quantification des lipides polaires (phospholipides)

Le dosage des phospholipides est réalisé selon la méthode de Bartlett (Bartlett, 1959).

Principe

Les phospholipides totaux sont quantifiés par le dosage du phosphore minéral dans l'extrait lipidique. Dans un premier temps, les lipides totaux sont minéralisés. Le phosphore contenu dans l'échantillon forme ensuite un complexe avec le molybdate de sodium. Le complexe molybdate est enfin réduit par du sulfate d'hydrazine, formant un produit de coloration bleue. La densité optique de l'échantillon est lue à 830nm.

Protocole

Les extraits lipidiques sont dilués de manière à obtenir une concentration en phosphore comprise entre 5 et 40 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$. Après évaporation du solvant, l'échantillon est minéralisé à 180°C en présence d'acide perchlorique pendant une nuit. Après refroidissement, le molybdate de sodium et le sulfate d'hydrazine sont ajoutés. La réaction se fait à 100°C pendant 7 à 10 minutes. Une fois les échantillons refroidis, la densité optique de l'échantillon est lue à 830nm.

La quantité de phosphore de l'échantillon est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage. Pour obtenir la teneur en phospholipides, la teneur en phosphore obtenue est multipliée par 25. La teneur en phospholipides est exprimée en g pour 100g de lipides.

1.5.3. Composition et teneurs en acides gras

La composition en acides gras des lipides est obtenue selon la méthode de Morrison et Smith (Morrison & Smith, 1964).

Principe

La méthode utilisée consiste en une transméthylation à chaud des lipides totaux, triglycérides et des phospholipides par le méthanol en présence d'un catalyseur acide le BF_3 .

Les esters méthyliques volatils formés sont séparés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG/FID).

Protocole

La méthylation est réalisée dans des tubes contenant 1 à 2mg de lipides ainsi qu'un étalon interne (C17 :0) (représentant 10% de la quantité des lipides). Les lipides sont solubilisés dans 1 ml de toluène, 1 ml de solution méthanolique de trifluorure de bore (BF₃/CH₃OH) est ajouté. Les tubes sont fermés hermétiquement, vortexés, puis placés dans un bloc chauffant à 100°C pendant 45 minutes. Après refroidissement des tubes, 0.5ml d'eau purifiée et 1 ml de cyclohexane sont ajoutés. Les tubes sont agités, centrifugés. La phase supérieure contenant les esters méthyliques d'acides est récupérée, puis conservée à -20°C jusqu'à analyse en chromatographie.

Analyse chromatographique

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe Perkin Elmer, Clarus 680 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire (DB 225 30 m × 0,32 mm; 0,25 µm) et piloté par le logiciel Totalchrom. Le gaz vecteur est l'hydrogène et son débit est maintenu constant à 2 mL/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont maintenues à 250°C. Les débits d'air et d'hydrogène alimentant la flamme sont respectivement de 400 et 40 mL/min. La programmation de la température du four est la suivante : 1 min à 50°C, 10°C/min jusqu'à 180°C, puis 5°C/min jusqu'à 220°C maintenue pendant 10 min.

L'identification des esters méthyliques d'acides gras est réalisée par comparaison des temps de rétention avec ceux de standards de références (FAME mix (Supelco 37 cat 47885-U ; 4:0-24:1), PUFA-3 from menhaden oil (Supelco cat 4-7085-U, 14 :0-22 :6 n-3), et du standard « Marine oil » de l'AOCs). La quantification de ces esters est réalisée par comparaison des aires des pics des différents acides gras identifiés, à celui du pic de l'étalon interne (acide heptadécanoïque C17 :0). Les résultats sont exprimés en g.100 g d'esters méthyliques et en mg par g de lipides.

1.5.4. Teneur en tocophérols

La méthode utilisée est celle de Buttriss et Diplock (Buttriss & Diplock, 1984).

Principe

Les tocophérols et les tocotriénols sont fluorescents. Les différents isomères des tocophérols (α, β, γ et δ –tocophérol) sont séparés et dosés dans l'extrait lipidique par chromatographie liquide à ultra haute pression (UHPLC) couplée à une détection fluorimétrique.

Protocole

Les lipides extraits sont dilués dans l'hexane. L'échantillon est analysé par UHPLC (Dionex RS-LC Ultimate 3000) équipée d'une colonne de silice polaire (Dionex Polar Advantage II, 3x250mm, 3µ) et d'un détecteur spectrofluorimétrique (Dionex RF- 2000). La phase mobile est constituée d'un mélange hexane/ether terbutylméthylique 90/10, v/v (mode isocratique, débit 0.5ml/min). La détection est caractérisée par une longueur d'onde excitation à 295nm et une longueur d'onde d'émission à 330nm. La teneur en tocophérols est évaluée par étalonnage externe, et est exprimée en µg par g de lipides.

1.5.5. Extraction et quantification des caroténoïdes : lutéine et zéaxanthine

Cette méthode a été mise en place au laboratoire à l'occasion de ce programme.

Deux options ont été testées pour l'extraction de ces caroténoïdes : une extraction avec saponification, une extraction sans saponification. Les résultats quantitatifs étant non statistiquement différents, les

caroténoïdes ont été extraits des ovoproducts sans saponification préalable selon un protocole adapté des travaux de Chauveau-Duriot et al (Chauveau-Duriot *et al.*, 2010).

Les caroténoïdes sont des molécules sensibles à la lumière, les expérimentations sont réalisées sous lumière jaune, et si possible dans de la verrerie ambrée.

1.4.5.1 Extraction

La prise d'essai d'environ exactement 50 mg est introduite dans un tube de 10 mL. Deux mL d'éthanol sont ajoutés pour dénaturer les protéines, puis 2 mL d'eau. L'ensemble est vortexé pendant 1 min, puis agité pendant 10 min. Deux mL d'un mélange hexane/acétate d'éthyle (9/1, v/v) sont ensuite ajoutés. Après 1 min de vortex, et 10 min d'agitation le mélange est centrifugé pendant 5 min à 1000g et à 10°C. La phase supérieure est prélevée et mise dans un tube ambré. L'extraction est répétée deux autres fois dans les mêmes conditions. L'extrait obtenu est ensuite séché sous flux d'azote et repris dans 200µL d'un mélange acétonitrile/dichlorométhane/méthanol (75/10/15 ; v/v/v).

1.5.5.2 Analyse chromatographique

La lutéine et la zéaxanthine sont séparées par chromatographie liquide haute performance (Dionex RS-LC Ultimate 3000) sur une colonne C18 (Agilent, Eclipse, 150 mm X 4.6 mm, 1.8µm) détectées et quantifiées avec un détecteur à barrettes de diode. L'ensemble du système (pilotage, acquisition, intégration) est piloté grâce au logiciel Chroméléon®.

L'élution est effectuée par un gradient de solvant. Le solvant A est constitué d'un mélange acétonitrile/dichlorométhane/méthanol (225/30/45 ; v/v ; 85) et d'acétate d'ammonium (15). Le solvant B est quant à lui composé d'acétonitrile et de dichlorométhane (75/25 ; v/v). Le débit de la phase mobile est fixé à 0.8mL. min⁻¹. La proportion de solvant B est augmentée linéairement à 100 % en 14.1 min. L'élution se poursuit dans les mêmes conditions jusqu'à 26 min, puis le système est remis à équilibrer avec le solvant A uniquement. La lutéine et la zéaxanthine sont détectées à 450 nm.

La quantification est effectuée par étalonnage externe. Les concentrations de lutéine et de zéaxanthine injectées varient de 50 à 450 ng. Les résultats sont exprimés en µg. g⁻¹ de lipides.

1.5.6. Fractionnement de l'extrait lipidique

L'extrait lipidique contient les triacylglycérols (TAG), le cholestérol et ses dérivés et les phospholipides (PL). Pour analyser les espèces moléculaires des deux familles majeures (TAG et PL), l'extrait lipidique est tout d'abord fractionné. La séparation est effectuée sur des cartouches de silice greffée NH₂ (Machery-Nagel, Chromabond NH₂, 3mL, 500 mg). Les cartouches sont conditionnées avec 6 mL d'hexane, puis environ exactement 40 mg d'extrait lipidique dans le dichlorométhane sont déposés sur la cartouche. Les lipides neutres sont élués avec 12 mL de chloroforme, les acides gras libres avec 12 mL d'éther diéthylique (acide acétique 2 %, v/v) et enfin les lipides polaires par 12 mL de méthanol.

Le solvant de chaque fraction collectée est ensuite évaporé avec un évaporateur rotatif sous vide. Les résidus de solvants sont éliminés sous flux d'azote. Chaque fraction est ensuite pesée et reprise dans du chloroforme.

Deux techniques complémentaires ont été mises en œuvre pour le fractionnement ultérieur des phospholipides. A partir de l'extrait lipidique, une précipitation des phospholipides a été réalisée avec de l'acétone froid. Les phospholipides insolubles ont ensuite été déposés sur une colonne remplie d'alumine et préalablement conditionnée avec de l'éthanol. Les phospholipides sont élués avec de l'éthanol et analysés

par chromatographie en phase liquide (cf I.3.7): Une fraction contenant la phosphatidyl-éthanolamine et le phosphatidyl-inositol a été obtenue après dépôt de l'extrait lipidique sur une cartouche de silice. Les phospholipides ont été élués avec du méthanol et analysés par chromatographie liquide en phase normale.

I.5.7. Chromatographie liquide en phase normale.

Les extraits lipidiques, et les fractions de phospholipides purifiés ont été analysés par chromatographie liquide haute performance (Dionex RS-LC Ultimate 3000) sur une colonne de silice (Prevail silicica 3 μ 150mm x 4,6mm) détectées et quantifiées avec un détecteur à diffusion de la lumière (Sedex 85, Sédéré). L'ensemble du système (pilotage, acquisition, intégration) est piloté grâce au logiciel Chroméléon[®]. Le débit de la phase mobile est fixé à 2 ml. min⁻¹. Le solvant A est constitué de chloroforme, le solvant B d'un mélange méthanol/ammoniaque/chloroforme (92/7/1 ; v/v/v). La proportion de solvant B est augmentée à 20% en 3 min, puis à 100 % après 12 min, et enfin à 0% après 15 min d'analyse. Les classes lipidiques sont identifiées par comparaison des temps de rétention avec de lipides standard (TAG, PC, PE, PI, ...). Les résultats sont exprimés en proportion des lipides injectés.

I.5.8. Séparation des espèces moléculaires des triacylglycérides

Les triacylglycérols purifiés sur les cartouches de silice-NH₂ sont ensuite analysés par chromatographie liquide haute performance (Dionex RS-LC Ultimate 3000) sur deux colonnes C18 (Dionex Aclaim 120 : 250 mm X 3 mm, 3 μ m ; Agilent, Eclipse, 150 mm X 4.6 mm, 1.8 μ m) détectées et quantifiées avec un détecteur à diffusion de la lumière (Sedex 85, Sédéré). L'ensemble du système (pilotage, acquisition, intégration) est piloté grâce au logiciel Chroméléon[®]. Le débit de la phase mobile est fixé à 1 ml. min⁻¹. Le solvant A est constitué d'acétonitrile, le solvant B de chloroforme. La proportion de solvant B passe à 50% en 30 min, et diminue à 20 % au bout de 40 min. Les triacylglycérols sont solubilisés dans un mélange 1/1 (v/v) de chloroforme et de méthanol à une concentration de 3 mg. mL⁻¹.

Les espèces moléculaires sont identifiées par comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons de références (huiles végétales) et par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Les résultats sont exprimés en proportions des espèces moléculaires identifiées.

I.5.9. Séparation des espèces moléculaires des phospholipides

Les fractions purifiées de phosphatidyl-choline et de phosphatidyl-éthanolamine sont analysées en chromatographie liquide en phase inverse (Colonne Agilent Eclipse plus C18 1,8 μ m (4,6x150mm)) couplée à un détecteur à diffusion de lumière. Le solvant: utilisé est un mélange MeOH/hexane/acetate ammonium 0,1M (100/6/5) à un débit de 1 mL/min. La durée de l'analyse est de 28 minutes.

I.5.10. Dosage des produits primaires de l'oxydation

I.4.10.1. Dosage des hydroperoxydes par le test du xylénol orange

Le dosage des hydroperoxydes est réalisé selon la méthode de Nourooz-Zadeh *et al.* (Nourooz-Zadeh *et al.*, 1995).

Principe

En milieu acide, les hydroperoxydes oxydent le Fe²⁺ en Fe³⁺. Le Fe³⁺ forme un complexe avec le xylénol orange. Ce complexe coloré possède un maximum d'absorption à 560nm.

Les hydroperoxydes présents dans l'extrait lipidique sont quantifiés par spectrométrie visible par référence à une courbe étalon en hydroperoxydes de cumène (CuOOH).

Protocole

L'extrait lipidique est dilué dans l'isopropanol afin d'obtenir une solution à 10mg/ml de lipides. 150µl de la solution lipidique est prélevée dans un tube eppendorf, dans lequel sont ajoutés 1350µl de réactif (FOX2 : H₂SO₄ 13µM, FeH₈N₂O₂S₂.6H₂O 125µM, BHT 2mM, xylénol orange 50µM). Après exactement 30 minutes de réaction à l'obscurité, le contenu du tube est filtré puis introduit dans une cuve en quartz. L'absorbance de l'échantillon est lue à 560nm.

La teneur en hydroperoxydes de l'échantillon est obtenue en utilisant la courbe étalon en hydroperoxydes de cumène (CuOOH) et est exprimée en µmoles eq CuOOH par g de lipides.

1.5.10.2. Dosage des diènes conjugués

Le dosage des diènes conjugués est réalisé selon la méthode de White (White, 1994).

Principe

Les diènes conjugués absorbent dans l'ultra-violet au voisinage de 233nm.

Protocole

Les lipides extraits des échantillons sont dilués dans de l'isopropanol. Les spectres d'absorption sont enregistrés entre 200 et 310nm à l'aide d'un spectrophotomètre U.V.

Les quantités de diènes conjugués dans les échantillons sont calculées à partir de la valeur de l'absorbance à 233nm et du coefficient d'absorption moléculaire (27000 l.mol.⁻¹cm⁻¹).

La teneur en diènes conjugués est exprimée en µmoles par g de lipides.

1.5.11. Dosage des produits secondaires de l'oxydation

1.5.11.1 Quantification du malonaldéhyde libre (MDA)

La méthode utilisée est une adaptation des méthodes de Botsoglou *et al.* (1994), Grau *et al.* (2000), Mendez *et al.* (2009) et Seljeskog *et al.* (2006). Elle a été mise en place au laboratoire dans le cadre du programme AGECaninox, financé par l'ANR (ANR-08-ALIA-002).

Principe

L'acide thiobarbiturique (TBA) réagit avec le malondialdéhyde (MDA) pour former un complexe possédant des propriétés fluorescentes. La teneur en MDA, exprimée en nmole de MDA par g de lipides est obtenue par l'analyse du complexe fluorescent par UHPLC / détecteur de fluorescence.

Protocole

Le malondialdéhyde est extrait de l'échantillon après précipitation des protéines par du trichloroacétique : 300mg de jaune coquille, pasteurisé ou poudre sont homogénéisés avec 10ml de solution aqueuse de trichloroacétique 0.3M, 40µl de BHT (1mg/ml), et 80µl d'EDTA (0.1M). Le mélange est vortexé, puis centrifugé.

A 3 ml de la phase inférieure aqueuse est ajouté 3 ml de solution aqueuse d'acide thiobarbiturique (55.5M). Le mélange est vortexé puis incubé à 70°C pendant 20minutes. La solution est analysée par UHPLC (Dionex RS-LC Ultimate 3000) / détecteur spectrofluorimétrique (Dionex RF- 2000) équipée d'une colonne phase inverse Symmetry C18 (150mm x4.6mm, 5µ). La phase mobile (mode isocratique, débit 1ml/min) est constituée d'un mélange tampon NaH₂PO₄/NaHPO₄ (50mM, pH 6.8) - méthanol - acétonitrile. La détection est caractérisée par une longueur d'onde excitation à 535nm et une longueur d'onde d'émission à 555nm. La teneur en MDA est obtenue par étalonnage externe et est exprimée en nmole par g de lipides.

1.5.11.2 Quantification du 4-hydroxy-2-héxenal et du 4-hydroxy-2-nonénal (4-HHE et 4-HNE)

Démarche expérimentale :

La synthèse des composés de référence (non deutérés) et des étalons internes (deutérés), le dosage des composés ont été réalisés par la plateforme RIO de lipidomique de Lyon.

Dosage des 4-hydroxy-alkénals (4-HNE et 4-HHE)

Protocole de dérivation :

Les hydroxy-alkénals possèdent deux fonctions réactives : une fonction aldéhyde et une fonction alcool. Ce protocole décrit brièvement la dérivation successive de ces deux fonctions.

Pour la dérivation de la fonction aldéhyde les réactifs utilisés sont :

- l'O-pentafluorobenzyl-hydroxylamine hydrochloride (O-PFBHA) préparé dans l'hexane en présence de triéthylamine et de l'O-pentafluorobenzyl hydrochloride). Le surnageant obtenu après centrifugation (5 min à 900g) est utilisé pour les dérivations. Les standards internes : 4-HHE-CD₃ et 4-HNE-CD₃ sont préparés dans l'éthanol. Le BSTFA permet ultérieurement de dériver la fonction alcool.

Réaction :

1 mL de O-PFB est ajouté à un volume (50 à 500 µL) d'huile contenant 20 ng de chacun des standards internes deutériés. La réaction s'opère à température ambiante sous agitation pendant 30 min. La réaction est stoppée par l'ajout de 5 mL d'hexane pestipur et 60µL d'H₂SO₄ concentré. Après centrifugation à 900g pendant 5 min on récupère la phase organique. Les triglycérides sont éliminés après passage sur une cartouche de silice éluée, ils sont élués à l'hexane Les hydroxy-alkénals dérivés sous forme d'oxime sont élués avec un mélange hexane/éthylacétate (50:50; v/v). Après évaporation, le résidu est traité par 100 µL de BSTFA.

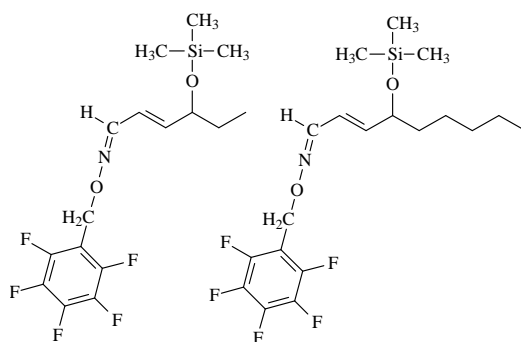


Figure 8 : Structure des dérivés 4-HHE et 4-HNE dérivés sous forme d'ester pentafluorobenzylé et d'éther triméthylsilylé analysés en GC-MS (NCI)

Analyse GC-MS :

L'ionisation chimique (en mode négatif) utilise le méthane comme gaz réactant. La détection s'effectue en mode sélection d'ions, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la méthode.

1.5.11.3. Recherche des stérols et oxydes de cholestérol présents dans les produits.

Les analyses ont été effectuées après dérivation par GC-MS

I.6. Analyses statistiques

I.6.1. Propriétés fonctionnelles

Les analyses de variance ont été réalisées sur les résultats obtenus de manière à déterminer quelles moyennes sont différentes les unes des autres. Un test des étendues multiples est ensuite réalisé. Le logiciel Statgraphics Centurion XVI (StatPoint technologies, Inc., USA) est utilisé pour ces traitements de données.

I.6.2. Analyse sensorielle

Le traitement des résultats sensoriels est inspiré de la méthode décrite par Faye *et al.* (2004). La méthode utilisée pour traiter les résultats est une multidimensionnal scaling (MDS) non métrique. Les ellipsoïdes de confiance ont été générés par la méthode du bootstrap.

I.6.3. Analyse chromatographique et olfactométrique

Une analyse en composantes principales (ACP) est réalisée pour traiter les données quantitatives obtenues sur les composés volatils par chromatographie en phase gazeuse. Les ACP sont réalisées grâce au logiciel Uniwin Plus.

I.6.4. Propriétés nutritionnelles

Les analyses de variance ont été réalisées sur l'ensemble des données obtenues de manière à dégager les facteurs ayant un impact statistique. Un test des étendues multiples est ensuite réalisé (Newmans-Keuls au seuil de 5 %, $P < 0.05$). Les analyses sont effectuées à l'aide du logiciel Statgraphics (Statistical Graphics Corp, version 5.1).

II. Résultats et discussion

Concernant le séchage par désorption, les études cinétiques montrent d'une part que les paramètres calculés sont très proches de ceux utilisés à Bionov pour les deux types de produits, et que d'autre part, les jaunes standard et enrichi ont un comportement comparable en terme de séchabilité.

La différence de traitement thermique réalisé au cours de séchage (fort traitement thermique à fort température d'air d'entrée et de sortie ; faible traitement thermique à faible température d'air d'entrée et de sortie) montrent des différences attendues mais uniquement sur la teneur en eau (100 – EST %). En effet, plus le traitement thermique est intense, plus la teneur en eau et l'aw diminue, et réciproquement. Toutes les autres caractéristiques physiques et physico-chimiques restent identiques, montrant comme attendu, que les poudres ont été réalisées à Bionov dans les mêmes conditions. Concernant les 2 poudres industrielles, il est également à noter que leurs valeurs de teneur en eau et d'aw se situent dans la même gamme que celles des produits fabriqués à Bionov avec un faible traitement thermique.

II.1. Les propriétés fonctionnelles

Dans cette partie, les sigles suivants seront utilisés pour nommer les poudres :

E : poudre d'entier industrielle, stockée à 15°C

J : poudre de jaune industrielle, stockée à 15°C

JB : poudre de jaune BIONOV, stockée à 15°C

JBT : poudre de jaune BIONOV, température de séchage ++ (180°C), stockée à 15°C

JBW : poudre de jaune BIONOV enrichie, stockée à 15°C

JBWT : poudre de jaune BIONOV enrichie, température de séchage ++ (180°C), stockée à 15°C

JB30 : poudre de jaune BIONOV, stockée à 30°C

II.1.1 Propriétés physiques des poudres

II.1.1.1 Humidité

Les résultats des mesures d'humidité sont données Figure 9 :

La poudre d'entier a une teneur en eau statistiquement plus forte que la poudre de jaune, en liaison avec sa composition (elle est moins riche en lipides que le jaune). Les poudres ayant subi un traitement thermique plus fort ont très logiquement des humidités plus faibles que les autres (JB vs. JBT ; JBW vs. JBWT). De même, la poudre stockée à 30°C a une humidité plus faible que celle stockée à 15°C (JB vs. JB30). En revanche, le lieu de production et la durée de stockage ne semblent pas modifier la teneur en eau des poudres.

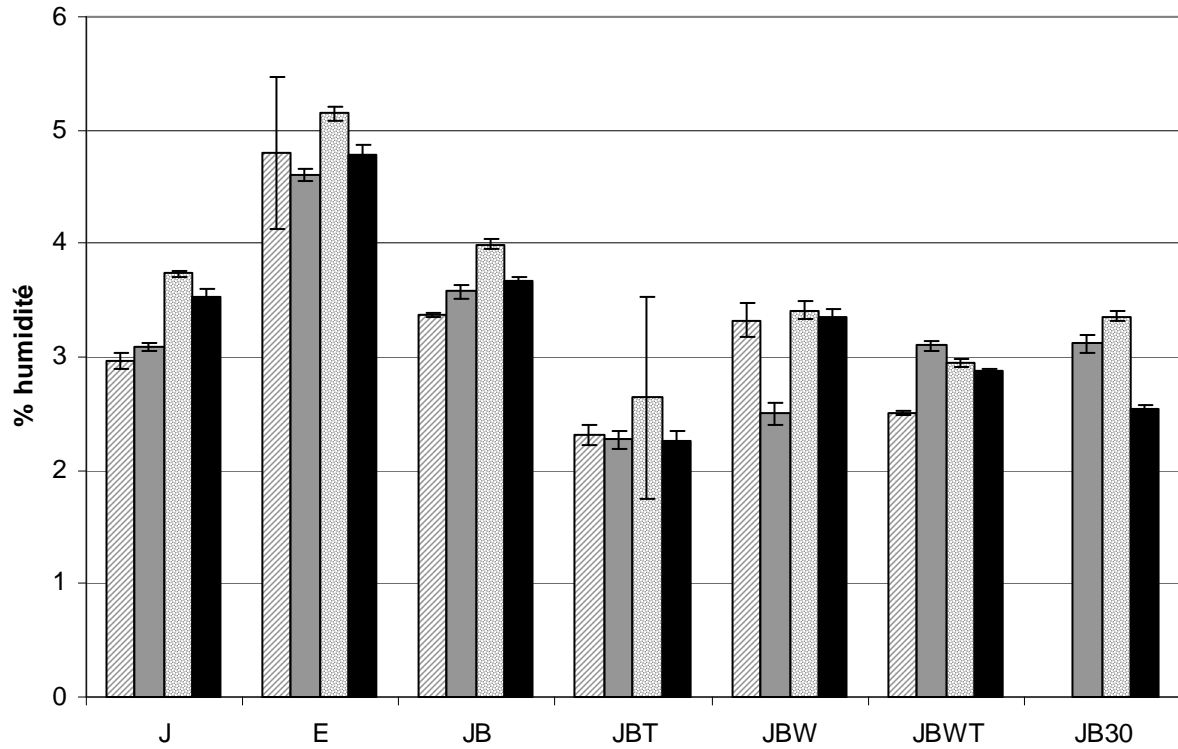


Figure 9 : Teneur en eau dans les différentes poudres aux 3 temps d'analyse : juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

II.1.1.2. Activité de l'eau A_w

L'activité de l'eau, mesurée à 25°C, pour les différentes poudres d'œuf est présentée dans la Figure 10 :

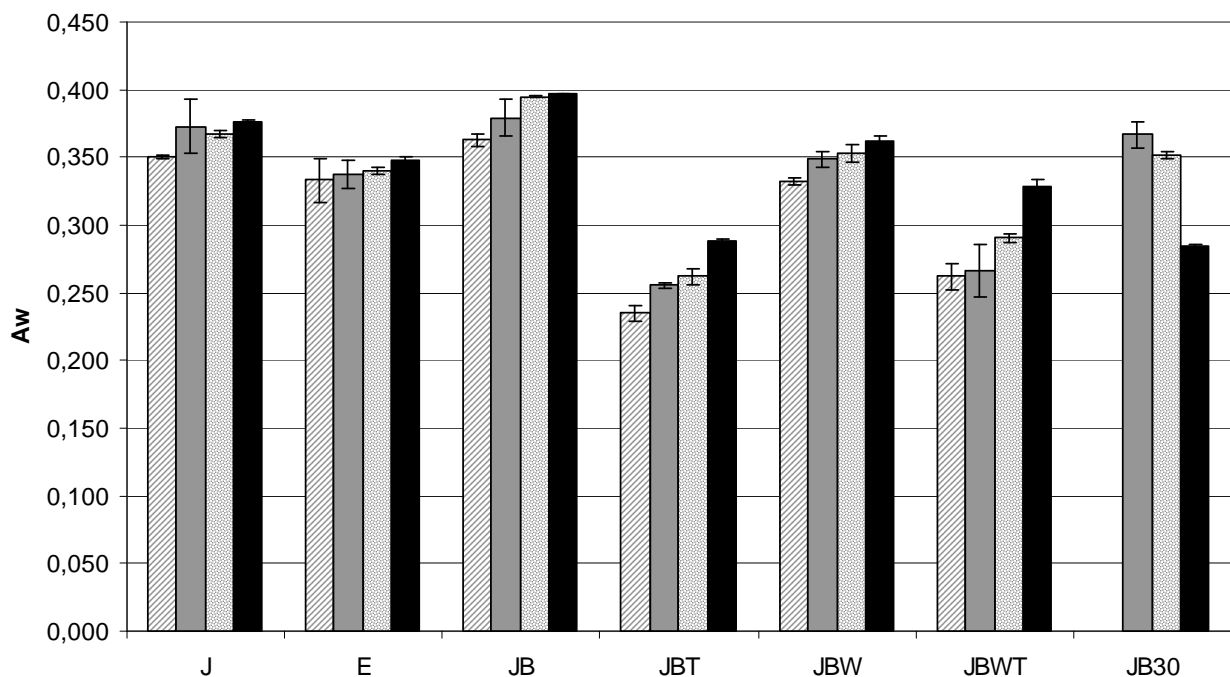


Figure 10 : Activité de l'eau des poudres analysées en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Les poudres ayant subi un traitement thermique plus fort ont des a_w statistiquement plus faibles que ce soit au niveau de la température de séchage (JB vs. JBT ; JBW vs. JBWT) ou de la température de stockage (JB vs. JB30). L'activité de l'eau augmente globalement au cours du stockage sauf pour la poudre JB30 où elle diminue. En revanche, la composition de la poudre (entier / jaune standard / jaune enrichi) et le lieu de fabrication n'influencent pas l'activité de l'eau. La réaction de Maillard est favorisée lorsque les a_w sont supérieures à 0,3. Nous pouvons donc supposer qu'il y aura une moins grande évolution des composés volatils générés par la réaction de Maillard, au cours du stockage, pour les poudres JBT et JBWT que pour les autres poudres.

II.1.1.3 Couleur

Les mesures de couleur des différentes poudres sont regroupées dans le tableau 3. L^* représente la clarté de la couleur. Les poudres ayant subi un séchage à 180°C ont un L^* légèrement supérieur à celui des poudres séchées à 160°C. De même, les poudres Industrielles ont un L^* supérieur aux poudres Bionov et les poudres stockées à 15°C ont un L^* supérieur à celles stockées à 30°C. Les poudres de jaune standard ont un L^* supérieur à celui des poudres de jaune enrichi, qui lui-même est supérieur à celui des poudres d'entier. En revanche, aucun effet de la durée de stockage sur la clarté des poudres n'a été mis en évidence.

a^* représente l'axe de couleur allant du rouge (valeur positive) au vert (valeur négative) en passant par le blanc (0) si la clarté vaut 100. La valeur de a^* varie selon la composition de la poudre ; ainsi les poudres de jaune enrichi ont un a^* plus important que les poudres de jaune standard et les poudres d'entier. Ceci signifie que les poudres de jaune enrichies ont une couleur qui tire davantage vers le rouge / orangé que les poudres de jaune standard ou les poudres d'entier. Le lieu de production influe légèrement sur le a^* avec des valeurs supérieures pour les poudres fabriquées sur la tour pilote Bionov à celles mesurées sur les poudres du site Industriel. La température de séchage et la température de stockage ont également un rôle sur les valeurs de a^* qui est d'autant plus important que la température est faible. En revanche, la durée de stockage ne semble pas modifier les valeurs de a^* .

b^* représente l'axe de couleur allant du jaune (valeur positive) au bleu (valeur négative) en passant par le blanc (0) si la clarté vaut 100. Ainsi, les poudres de jaune enrichies ont une valeur de b^* supérieure à celle des poudres de jaune standard ainsi qu'à la poudre d'entier. Le lieu de production modifie les valeurs de b^* avec des valeurs supérieures pour les poudres produites à Bionov par rapport à celle du site industriel. Une température de séchage de 160°C semble également augmenter la valeur de b^* par rapport à 180°C. En revanche, la température de stockage et la durée de stockage ne modifient pas le b^* .

Il apparaît ainsi que les poules ayant ingéré une alimentation enrichie en AGPI produisent des œufs dont le jaune est plus profond, plus pur. Ces résultats sont en accord avec les dosages des caroténoïdes. Ainsi, les teneurs en lutéine et en zéaxanthine sont respectivement 4 fois et 15 fois plus importantes dans les œufs enrichis en omega 3 que dans les œufs standards.

Tableau 3 :Couleur des différentes poudres d’œuf au cours de leur conservation

Date d'analyse	Type de poudre	L*	a*	b*
Juin 2010	E	79.70 (0.20)	7.92 (0.08)	26.90 (0.34)
	J	81.64 (0.34)	8.65 (0.18)	34.81 (0.76)
	JB	81.06 (0.17)	9.73 (0.25)	36.41 (0.61)
	JBT	82.87 (0.15)	8.94 (0.21)	35.67 (0.23)
	JBW	80.31 (0.27)	10.57 (0.13)	45.45 (0.39)
	JBWT	82.64 (0.17)	9.84 (0.03)	43.48 (0.22)
Juillet 2010	E	80.48 (0.43)	8.16 (0.16)	27.42 (0.36)
	J	81.82 (0.11)	8.71 (0.09)	35.44 (0.17)
	JB	80.60 (0.23)	9.87 (0.17)	37.69 (0.64)
	JB30	80.07 (0.39)	9.32 (0.19)	37.10 (0.44)
	JBT	82.68 (0.14)	8.95 (0.11)	35.60 (0.24)
	JBW	80.58 (0.26)	10.77 (0.13)	46.35 (0.79)
Septembre 2010	E	80.32 (0.10)	8.17 (0.03)	28.02 (0.15)
	J	81.86 (0.08)	8.92 (0.05)	36.19 (0.21)
	JB	80.81 (0.08)	9.82 (0.16)	37.23 (0.30)
	JB30	78.33 (0.29)	9.44 (0.25)	37.64 (0.73)
	JBT	82.68 (0.07)	9.05 (0.10)	36.14 (0.42)
	JBW	80.25 (0.38)	10.60 (0.20)	45.32 (1.06)
Janvier 2011	E	79.87 (0.08)	7.96 (0.04)	28.00 (0.17)
	J	82.01 (0.03)	8.82 (0.04)	35.90 (0.16)
	JB	80.80 (0.06)	9.55 (0.14)	36.22 (0.46)
	JB30	77.23 (0.17)	9.07 (0.14)	37.97 (0.48)
	JBT	82.70 (0.10)	8.90 (0.03)	35.63 (0.09)
	JBW	80.46 (0.10)	10.37 (0.16)	44.05 (0.52)
JBWT	81.81 (0.17)	9.56 (0.02)	42.36 (0.30)	

II.1.1.4 Tailles des particules des poudres

Observation de la forme des particules au microscope

Toutes les poudres ont été analysées par microscopie afin de visualiser les particules et de mettre en relation les observations avec les analyses par granulométrie laser (Figure 11).

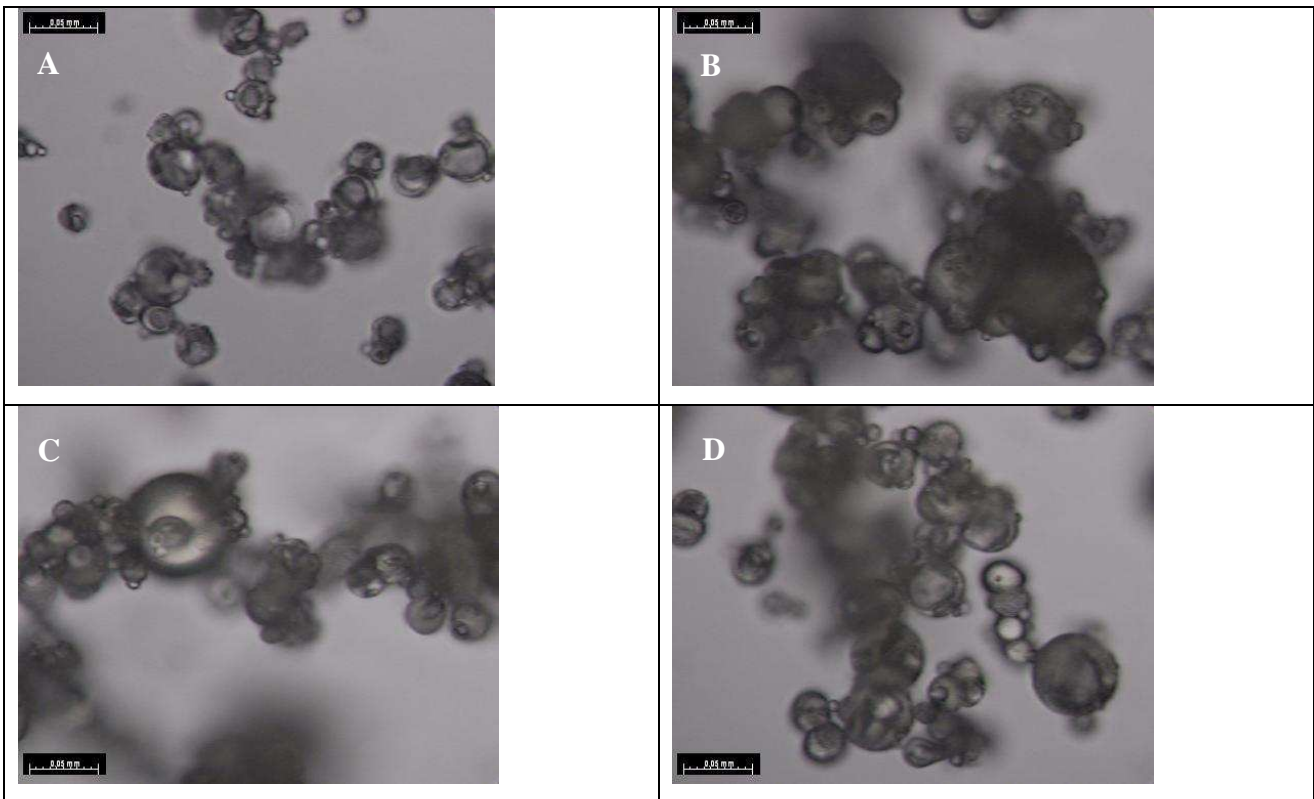


Figure 11 : Images obtenues par microscopie (grossissement $\times 40$) pour E (A), J (B), JB (C) et JBWT (D) en janvier

Les particules ont une forme sphérique, caractéristique des produits obtenus par atomisation. Il existe des particules de différentes tailles allant de $10\mu\text{m}$ à $40\mu\text{m}$ pour la poudre d'entier et de $10\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ pour la poudre de jaune. Les particules ont tendance à s'associer entre elles (traitement d'agglomération sur la tour d'atomisation) ce qui conduit à la formation de 'grappes' ou d'agglomérats. Aucun changement notable de la forme ou de la taille des particules n'a été observé au cours du stockage.

Distribution de taille des particules par granulométrie

Les courbes granulométriques des différentes poudres d'œuf obtenues en juin, juillet, septembre et janvier sont exposées dans les Figure 12 à 15.

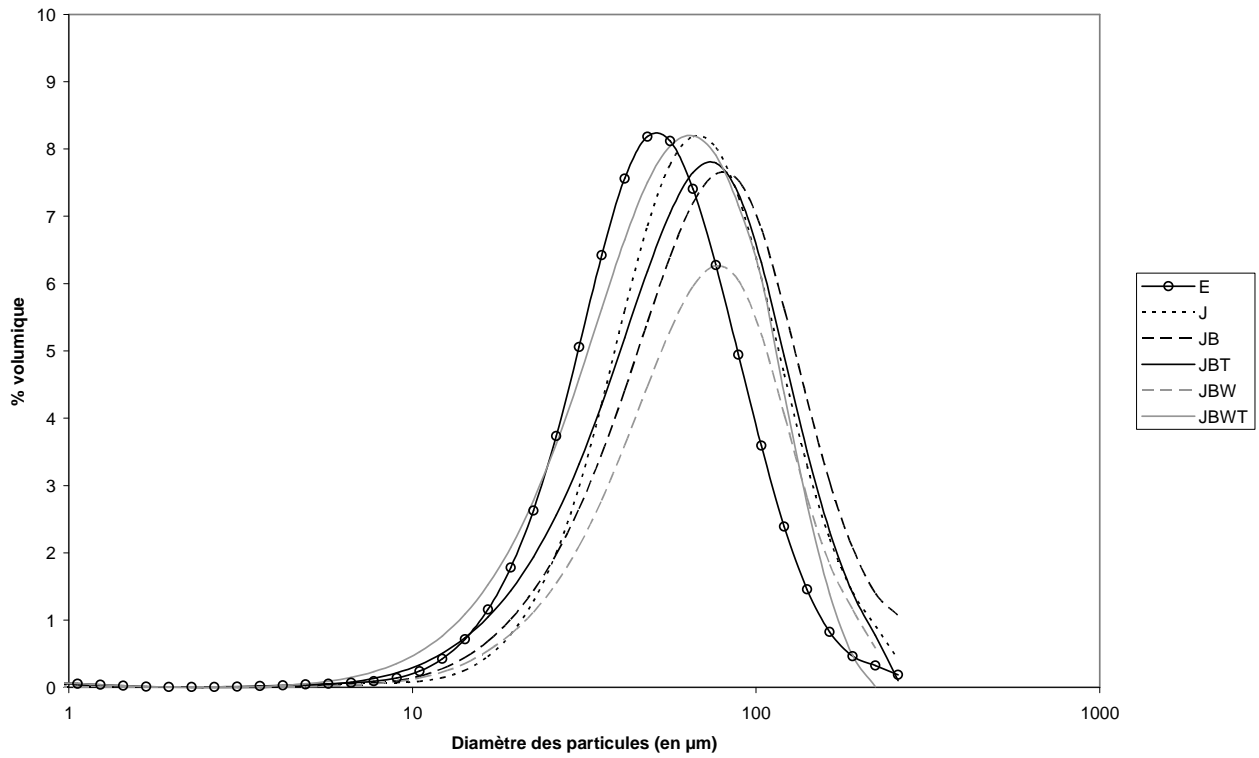


Figure 12 : Courbes granulométriques des différentes poudres d'œuf mesurées en juin

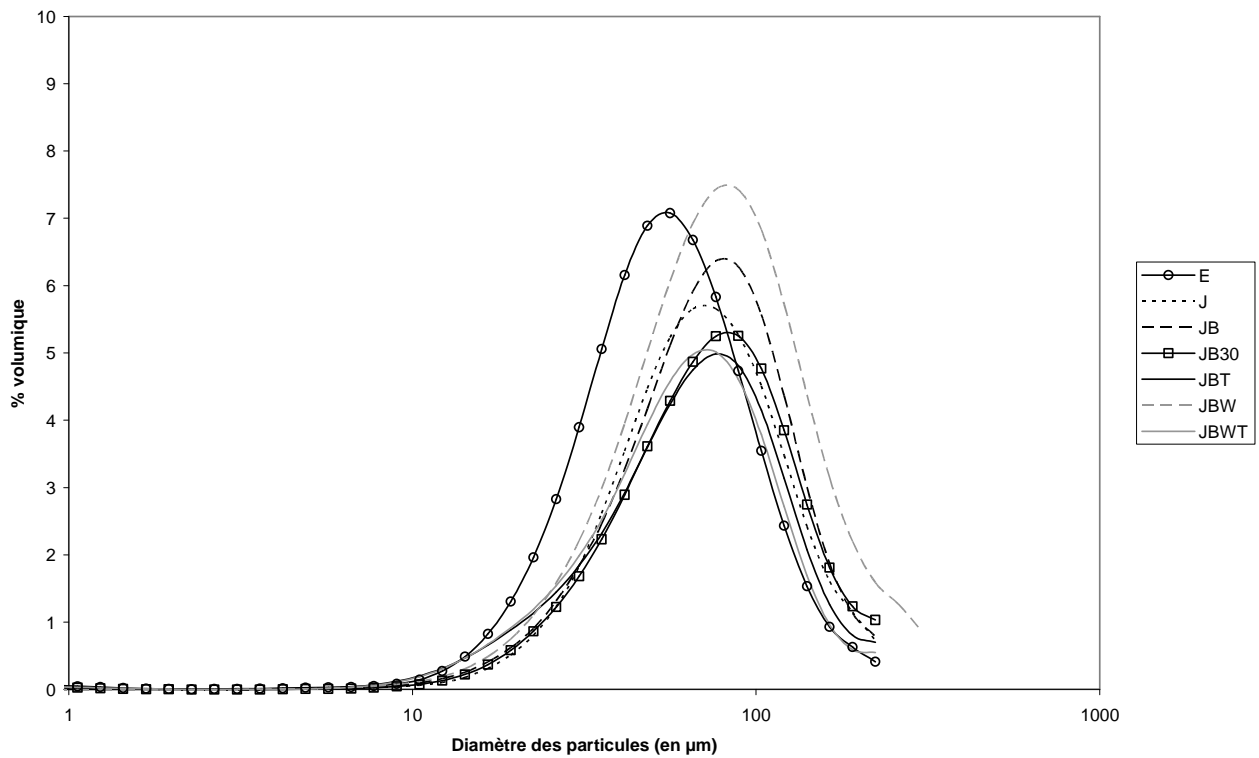


Figure 13 : Courbes granulométriques des différentes poudres d'œuf mesurées en juillet

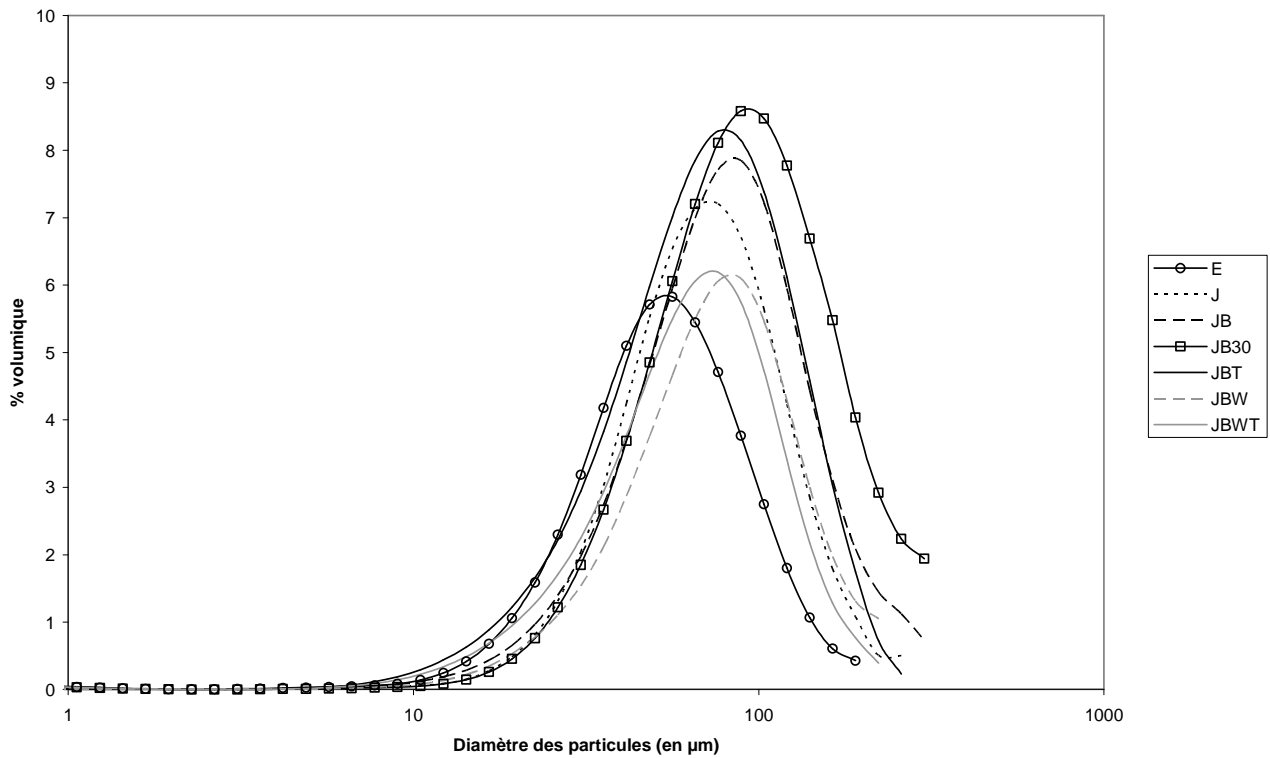


Figure 14 : Courbes granulométriques des différentes poudres d’œuf mesurées en septembre

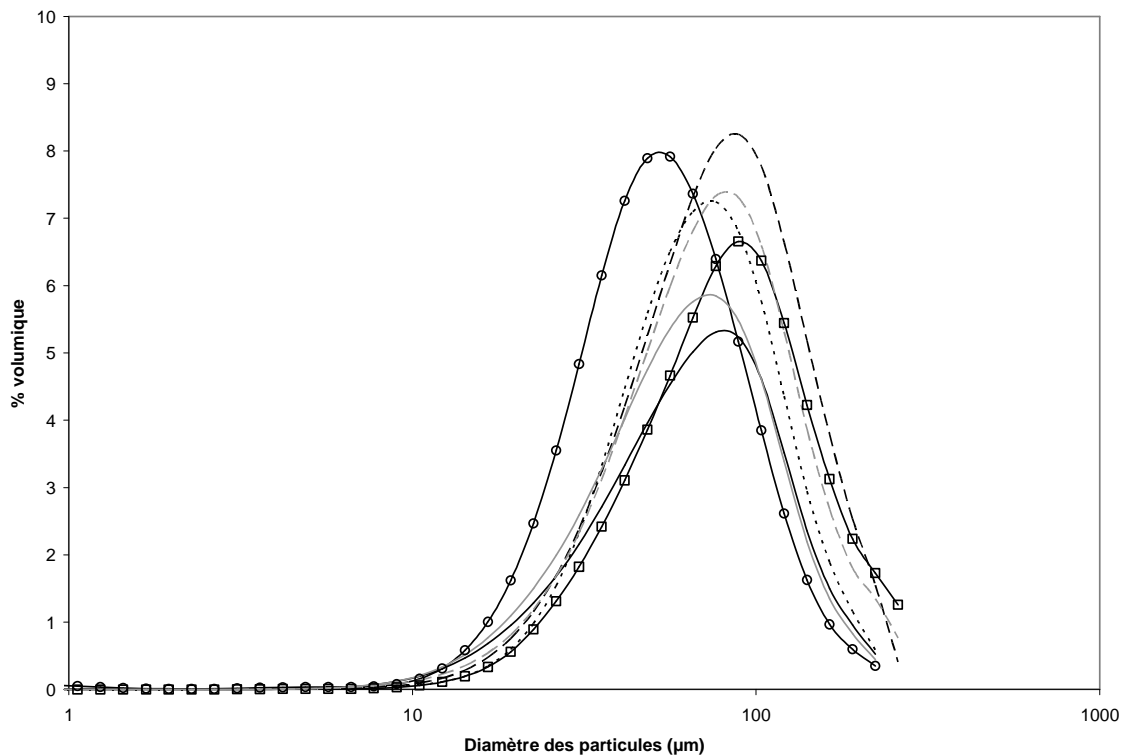


Figure 15 : Courbes granulométriques des différentes poudres d’œuf mesurées en janvier

Les courbes granulométriques montrent que les particules ou amas de particules ont un diamètre compris entre 10 et 250µm. Aucune évolution de ces bornes n’est remarquée au cours du stockage. La comparaison de ces résultats avec l’observation des poudres au microscope montre que la population située entre 10µm et 40µm correspond des particules seules, entre 40 et 100µm à des particules seules (pour la

poudre de jaune) ou à des agglomérats, et qu'au-delà de 100µm la population est composée d'agglomérats uniquement.

Les poudres d'œuf entier se différencient des poudres de jaune d'œuf par un décalage des courbes de distribution granulométrique vers des tailles plus faibles.

Les particules de la poudre d'entier ont un diamètre moyen inférieur à celui des poudres de jaune. Ceci est à mettre en relation avec la formation des gouttelettes lors de l'atomisation sur des concentrés plus riches en lipides. Les poudres de jaune ont un diamètre moyen approximativement identique. La poudre JB30 semble être composée de particules ayant un diamètre moyen légèrement supérieur aux autres poudres, notamment en septembre, qui pourrait être dû à une agglomération des particules.

Une autre manière d'analyser ces résultats consiste à s'intéresser au mode. Le mode correspond au diamètre le plus représenté (Figure 16).

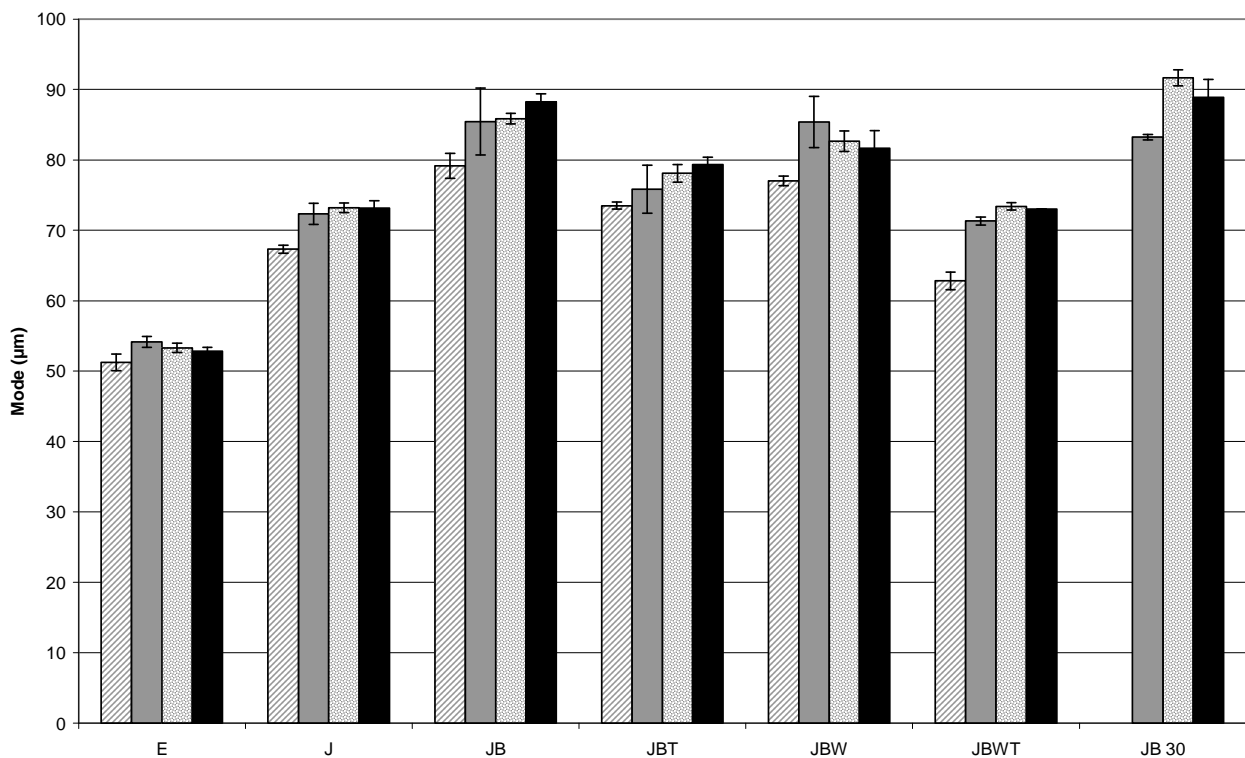


Figure 16 : Mode des différentes poudres d'œufs en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Le mode de la poudre d'entier est de 50µm ce qui correspond à l'association d'une petite particule de 10µm et d'une grosse particule de 40µm. Une augmentation de la température de séchage entraîne une diminution du mode d'environ 10µm.

Le mode de la poudre de jaune est également influencé par le lieu de production, les poudres produites sur la tour pilote ont un mode plus important que les poudres industrielles.

II.1.1.5. Masse volumique vraie par pycnométrie à Hélium

La masse volumique vraie des poudres d'œuf est donnée Figure 17 :

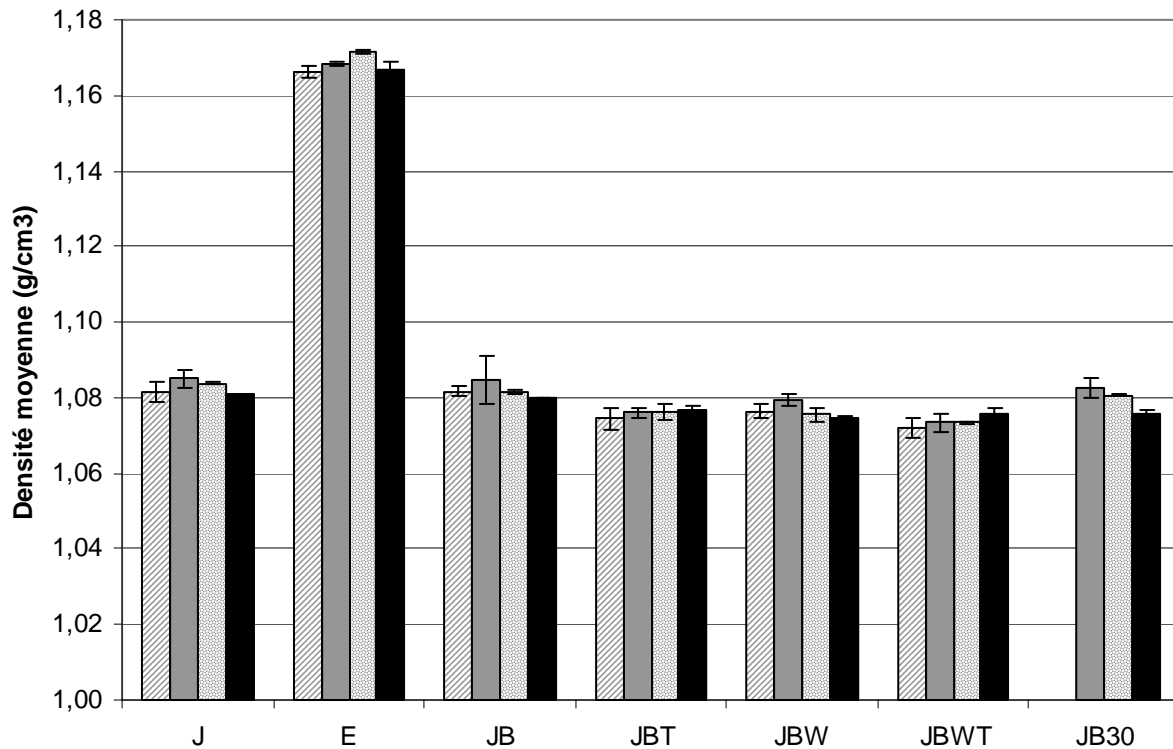


Figure 17 : Masse volumique vraie des poudres d'œuf mesurée au mois de juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

La masse volumique moyenne de la poudre d'entier est nettement supérieure à celle des poudres de jaune (autour de 1.17g/cm³ pour l'entier contre 1,08 g/cm³ pour les poudres de jaune) ; ceci est à relier à la richesse en lipides du jaune. Les poudres J, JB et JB30 ont des masses volumiques moyennes équivalentes, celles des poudres JBT, JBW, JBWT semblent légèrement inférieures.

II.1.1.6. Propriétés d'écoulement (Combiné d'analyses Hosokawa)

Masse volumique tassée et non tassée

Les masses volumiques tassée et non tassée des poudres d'œuf aux différentes dates d'analyse sont données Figure 18 :

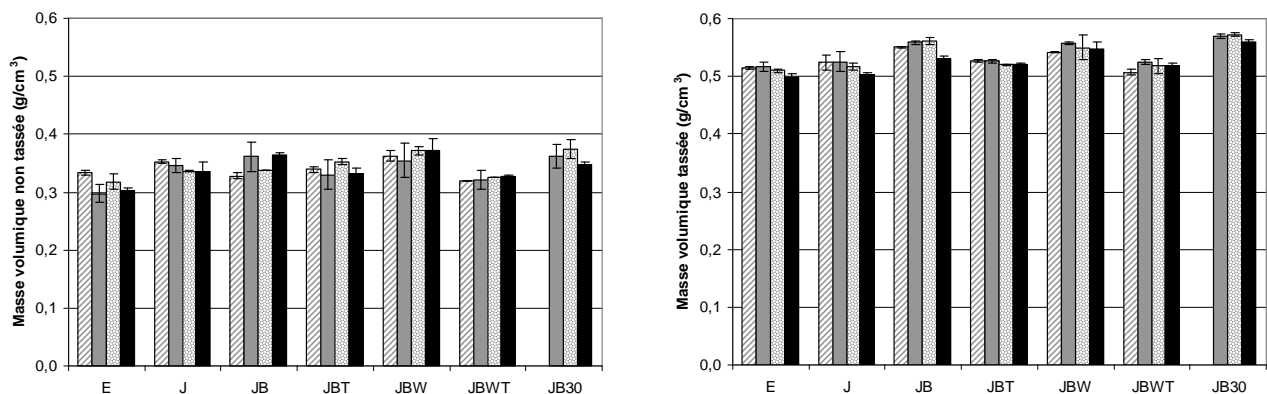


Figure 18 : Masse volumique non (a) tassée et tassée (b) des poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Les masses volumiques tassées sont, en moyenne, 50% plus importantes que les masses volumiques non tassées.

Les masses volumiques sont relativement constantes au cours du stockage pour toutes les poudres. Il semblerait que les poudres ayant subi le séchage le plus intense (180°C) aient des masses volumiques légèrement inférieures aux poudres ayant été séchées à 160°C.

Compressibilité

La compressibilité des poudres, résultant des mesures de masses volumiques, est indiquée sur la Figure 19 :

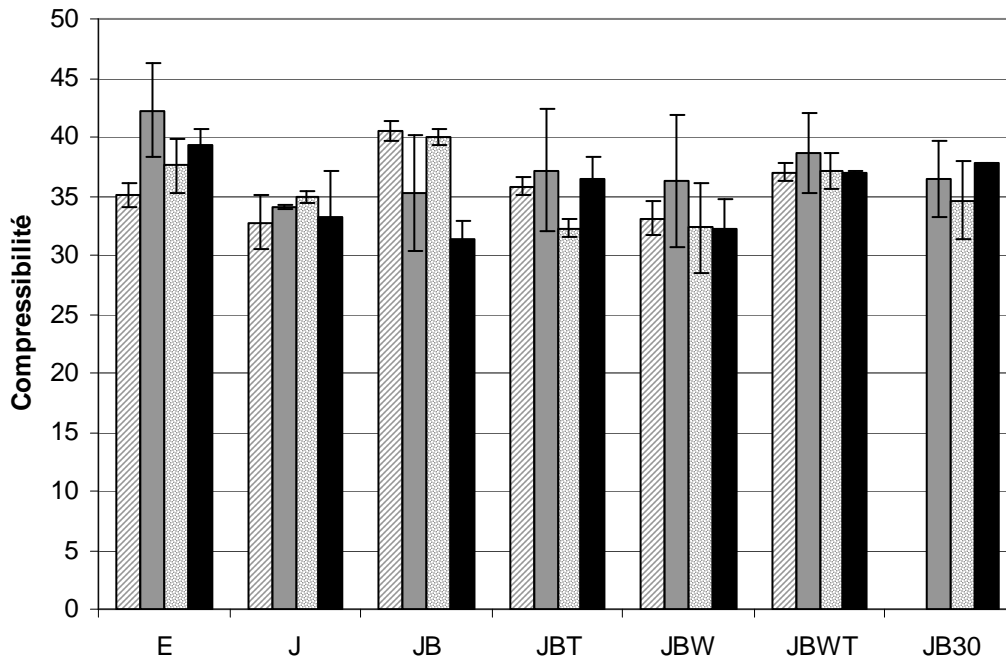


Figure 19 : Compressibilité des poudres pour les mois de juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

La compressibilité nous renseigne sur l'aptitude à l'écoulement des poudres. Les valeurs supérieures à 35-36 indiquent un mauvais, voir très mauvais écoulement. Toutes les poudres ont, a priori, des taux de compressibilité proches. Le stockage ne semble pas modifier notablement les propriétés d'écoulement des poudres.

Cohésion

Deux grammes de poudre sont filtrés à travers un empilement de 3 tamis de maillage 2mm, 1.7mm et 710µm.

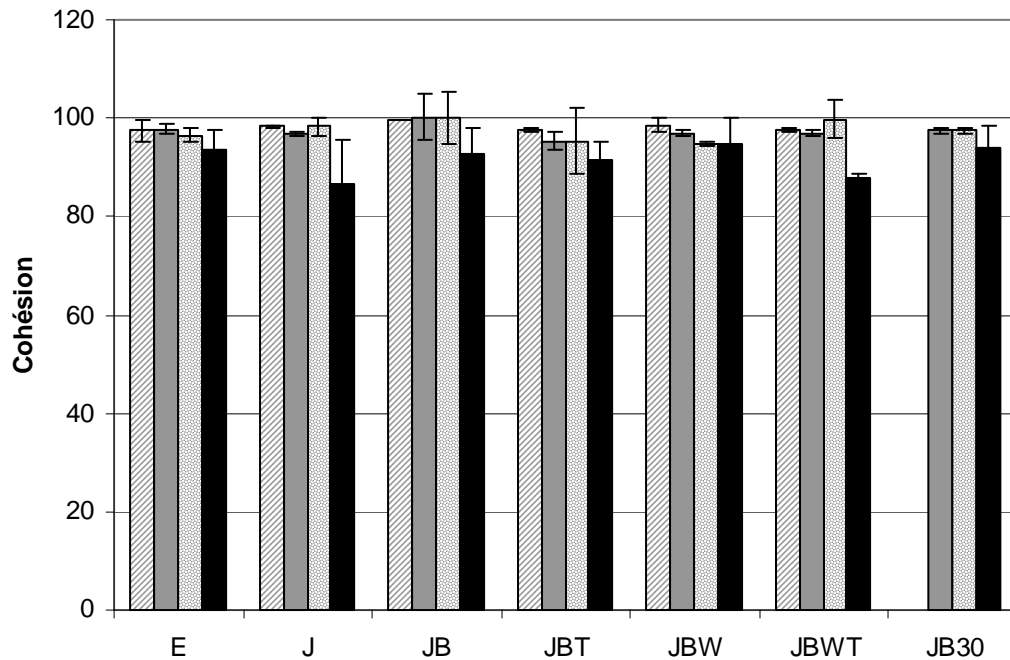


Figure 20 : Cohésion des poudres calculée à partir de la quantité de poudre retenue dans les tamis pour les mois de juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Sur les 2g de poudre utilisés, quasiment tout est retenu dans les tamis ce qui indique une très forte cohésion des poudres comprise entre 95 et 100%. Aucun effet du stockage, du procédé ou de l'enrichissement des lipides ne semble être mis en évidence.

La somme des deux indices tirés des mesures de compressibilité et de cohésion nous donne un indice global de coulabilité inférieur à 19, soit un très mauvais écoulement quelle que soit l'origine de la poudre.

Dispersibilité

La dispersibilité des poudres est quasi nulle en raison des forces de liaison entre particules ; il s'agit donc d'une poudre qui ne présente aucune aptitude au foisonnement (ou éboulement).

II.1.1.7 Analyse enthalpique différentielle : taux de matière grasse à l'état liquide

Propriétés thermiques des lipides extraits

Les profils de cristallisation et de fusion des extraits lipidiques ont été caractérisés par analyse thermique différentielle. Les résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus sur les poudres. La figure 21 présente le comportement thermique des lipides extraits de jaune d'œuf coquille et des produits pasteurisés. Les lipides des œufs coquilles et pasteurisés cristallisent dans une plage de température comprise entre 2 et -40°C. Ces mêmes lipides fondent dans une plage de température variant de -35°C à 15°C.

Sur les profils de fusion, il apparaît clairement que la température de fin de fusion des lipides des œufs standard est supérieure à celle observée pour les lipides extraits des œufs enrichis. Ainsi la température de fin de fusion des lipides des produits standard est supérieure à 15°C alors qu'elle est inférieure à 10°C dans le cas des lipides des produits enrichis. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le point de fusion des lipides diminue lorsque l'insaturation des chaînes grasses augmente (cf propriétés nutritionnelles).

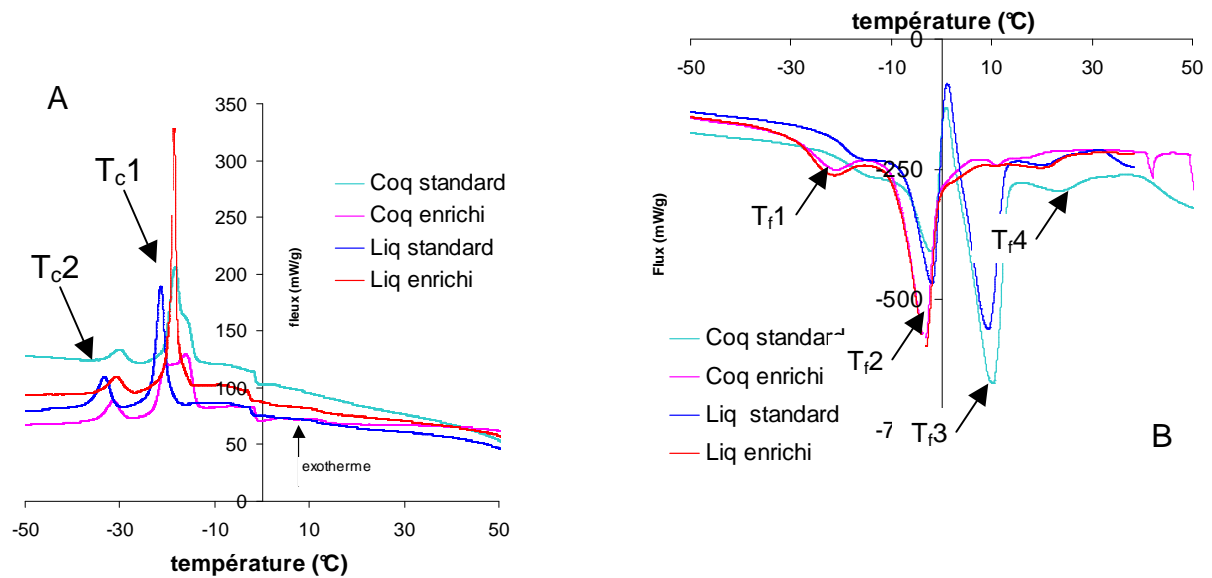


Figure 21 : profil de cristallisation (A) et de fusion (B) des lipides extraits des produits liquides.

Il convient également de noter, que les lipides extraits des produits standards présentent un endotherme de fusion très net dont la température de fusion est proche de 10°C , alors que cet endotherme n'est pas présent dans les lipides extraits des produits enrichis.

Les profils thermiques obtenus sur les lipides extraits des poudres présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus sur les lipides extraits des produits liquides.

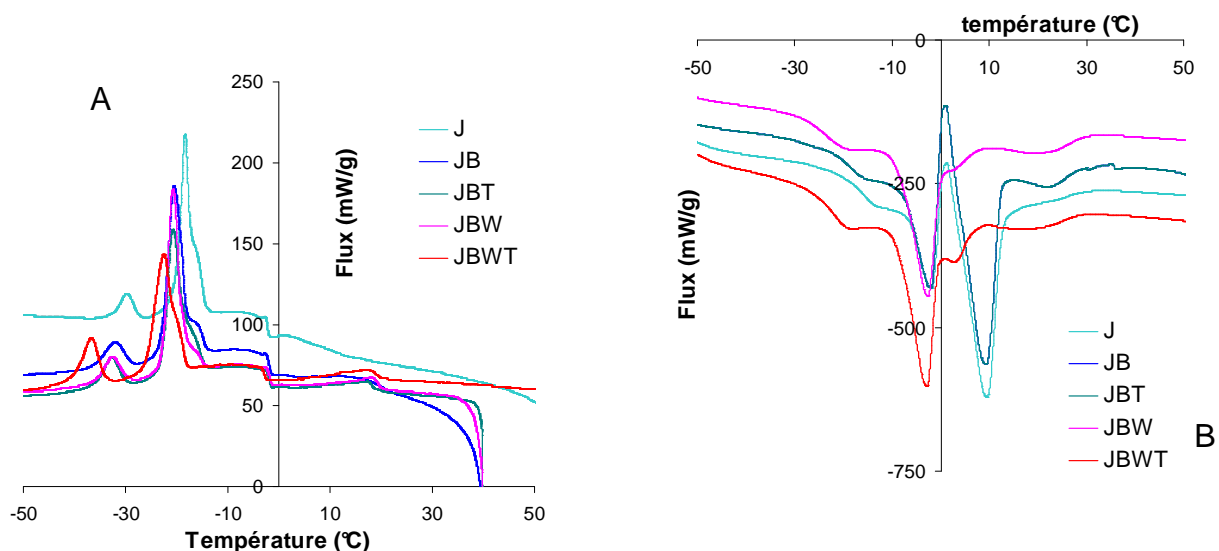


Figure 22 : profil de cristallisation (A) et de fusion (B) des lipides extraits des poudres.

Comme dans le cas des produits liquides, un endotherme de fusion ($T_f = 10^{\circ}\text{C}$) est observé lors de la fusion des lipides extraits des poudres préparées à partir d'œufs standard, alors que cet endotherme n'est pas présent dans les profils de fusion des lipides extraits de poudres préparées à partir de jaune enrichi. Nous n'avons, à l'heure actuelle pas d'explication sur la présence ou sur l'absence de cet endotherme.

Tableau 4 : propriétés thermiques des lipides extraits des différents ovoproduits : cristallisation (n=3)

	T _{c1} (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	T _{c2} (°C)	ΔH _{c2} (J/g)
<u>Œuf coquille</u>				
Standard	-18.5 ± 0.4	20.1 ± 1.7	-31.2 ± 0.9	2.8 ± 0.6
Enrichi	-23.3 ± 2.6	17.8 ± 1.8	-35.1 ± 2.6	6.0 ± 0.5
<u>Pasteurisé</u>				
Standard	-20.8 ± 0.1	21.1 ± 0.2	-32.7 ± 0.3	4.2 ± 0.1
Enrichi	-23.3 ± 1.6	19.2 ± 0.7	-35.8 ± 1.3	6.6 ± 0.5
<u>Poudre</u>				
J	-20.0 ± 1.4	22.0 ± 1.9	-31.6 ± 1.6	3.7 ± 0.8
JB	-20.4 ± 0.5	21.7 ± 3.2	-32.6 ± 0.3	3.8 ± 0.2
JBT	-20.1 ± 0.9	20.6 ± 0.6	-31.8 ± 1.3	3.3 ± 0.4
JBW	-22.4 ± 0.9	17.6 ± 1.5	-35.6 ± 0.8	5.1 ± 0.6
JBWT	-22.5 ± 0.1	16.5 ± 3.8	-36.1 ± 1.0	5.3 ± 1.4

Tableau 5 : propriétés thermiques des lipides extraits des différents ovoproduits : fusion (n=3)

	T _{c1} (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	T _{c2} (°C)	ΔH _{c2} (J/g)	T _{c3} (°C)	ΔH _{c3} (J/g)	T _{c4} (°C)	ΔH _{c4} (J/g)
<u>Œuf coquille</u>								
Standard	-14.4 ± 0.8	0.4 ± 0.1	-1.4 ± 0.4	11.9 ± 1.1	9.5 ± 0.3	28.0 ± 7.2	23.6 ±	0.9 ±
Enrichi	-19.6 ± 3.1	2.5 ± 0.8	-2.8 ± 0.7	17.5 ± 8.5	5.3 ±	0.7 ±	18.9 ±	1.1 ±
<u>Pasteurisé</u>								
Standard	-16.6 ± 0.3	1.2 ± 0.1	-1.5 ± 0.4	21.4 ± 0.3	9.0 ± 0.1	28.1 ± 2.3	21.3 ± 0.9	1.0 ± 0.0
Enrichi	-20.8 ± 1.4	3.2 ± 0.6	-3.1 ± 0.2	20.1 ± 7.1	3.7 ±	1.6 ±	18.2 ± 2.9	1.1 ± 1.0
<u>Poudre</u>								
J	-15.2 ± 2.0	1.2 ± 0.5	-1.5 ± 0.2	18.0 ± 8.2	9.1 ± 0.2	26.8 ± 1.3	20.7 ± 2.2	1.0 ± 0.8
JB	-16.5 ± 0.3	1.3 ± 0.4	-1.4 ± 0.4	21.4 ± 4.5	9.1 ± 0.3	28.3 ± 2.3	22.4 ± 0.6	1.6 ± 0.4
JBT	-15.9 ± 1.6	0.8 ± 0.4	-1.5 ± 0.3	17.1 ± 5.6	9.2 ± 0.2	26.5 ± 2.0	20.9 ± 1.5	0.8 ± 0.5
JBW	-20.4 ± 1.3	2.4 ± 0.5	-2.8 ± 0.2	20.9 ± 2.0			21.2 ± 0.9	2.5 ± 0.4
JBWT	-20.5 ± 1.5	2.5 ± 0.6	-2.9 ± 0.5	20.2 ± 4.3			19.9 ± 0.5	1.5 ± 0.2

Propriétés thermiques des poudres

Des exemples de thermogrammes (fusion) enregistrés sur les poudres sont présentés Figure 23 et 24.

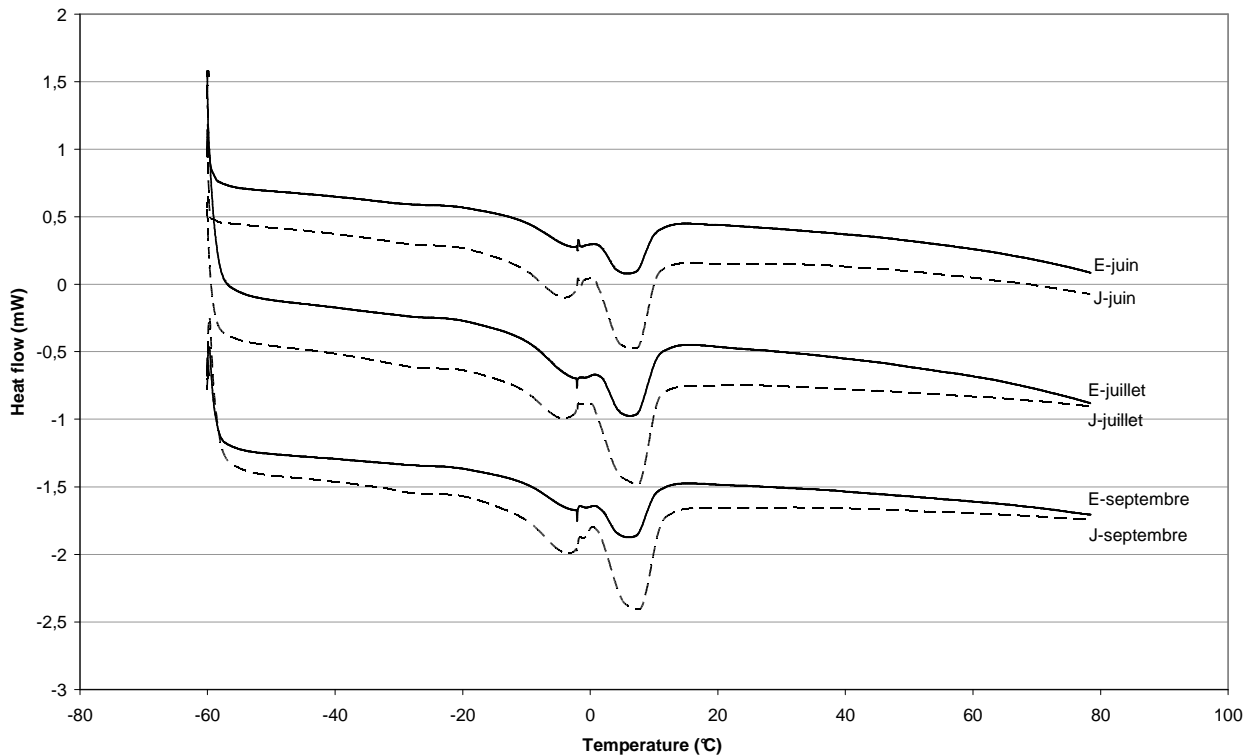


Figure 23 : Thermogrammes de la poudre d’œuf entier (trait plein) et de la poudre de jaune d’œuf industrielle (pointillés) aux différents temps d’analyse (0 = juin, 1 = juillet, 2 = septembre)

Seuls les thermogrammes de la poudre de jaune industrielle sont présentés mais les profils de fusion observés sont similaires pour les poudres fabriquées sur la tour Bionov.

Le profil de fusion met en évidence deux endothermes, un endotherme dont la température de fusion est proche de -3°C , un second dont la température de fusion est proche de 8°C .

La Figure 24 montre les profils obtenus sur des échantillons de poudre et sur les lipides extraits de ces mêmes poudres.

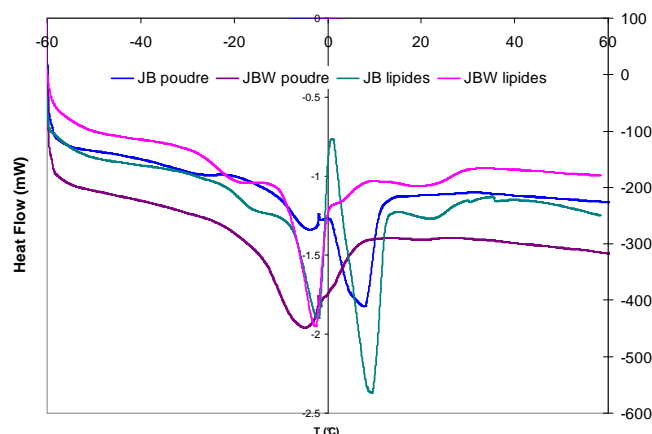


Figure 24 : comparaison des profils de fusions des poudres (lipides extraits et poudre entière)

Aucun effet de la durée de stockage n’est observé aussi bien pour la poudre d’entier que pour les poudres de jaune d’œuf.

Le profil des thermogrammes pour la poudre d'entier et la poudre de jaune sont identiques. Dans le cas de la poudre d'entier, les pics de fusion sont moins intenses. Ce phénomène est associé avec la teneur en lipides des produits.

Par ailleurs, la température de séchage et le lieu de fabrication n'ont pas d'influence sur le profil des thermogrammes (cf. thermogrammes en annexe).

La température de fin de fusion semble plus basse sur les échantillons de poudres que sur les lipides extraits de ces mêmes poudres.

Tableau 6 : Mesures d'enthalpie de fusion des lipides (en J) rapportées à la masse de matière sèche (MS) ou à la masse de matière grasse (MG) des différentes poudres, température de début de fusion des lipides (T_{onset}), et température des pics de fusion observés sur le thermogramme.

Date d'analyse	Type de poudre	Enthalpie (J/g de MS)	Enthalpie (J/g de MG)	T_{onset} (°C)	T_{pic1} (°C)	T_{pic2} (°C)
Juin 2010	E	10.76 (0.19)	28.38 (0.49)	-20.21 (0.68)	-2.48 (0.00)	5.49 (0.14)
	J	16.08 (0.12)	26.07 (0.20)	-20.08 (0.23)	-4.23 (0.15)	6.85 (0.35)
	JB	15.66 (0.12)	25.26 (0.19)	-19.99 (0.36)	-3.72 (0.20)	7.85 (0.16)
	JBT	15.80 (0.16)	25.45 (0.26)	-20.66 (0.77)	-4.32 (0.21)	7.61 (0.08)
	JBW	15.29 (0.20)	23.78 (0.32)	-29.21 (0.00)	-4.74 (0.52)	
	JBWT	15.41 (0.11)	24.19 (0.18)	-29.60 (1.89)	-5.33 (0.22)	
Juillet 2010	E	13.66 (4.07)	37.48 (11.16)	-19.49 (0.08)	-2.96 (1.23)	6.85 (1.17)
	J	15.55 (1.64)	25.10 (2.64)	-20.38 (0.65)	-3.77 (0.75)	7.55 (0.35)
	JB	16.41 (0.49)	26.73 (0.80)	-20.69 (0.28)	-4.01 (0.09)	7.32 (0.28)
	JBT	16.76 (1.27)	27.04 (2.04)	-20.78 (0.67)	-3.97 (0.22)	7.85 (0.14)
	JBW	14.72 (0.70)	23.24 (1.10)	-28.77 (1.26)	-4.83 (0.43)	
	JBWT	15.25 (0.01)	24.12 (0.01)	-30.01 (0.59)	-5.31 (0.07)	
	JB30	15.78 (0.96)	25.84 (1.58)	-19.96 (1.39)	-3.61 (0.36)	7.54 (0.14)
Septembre 2010	E	10.90 (0.22)	29.75 (0.61)	-20.84 (1.03)	-2.08 (0.04)	5.73 (0.10)
	J	15.80 (0.38)	25.33 (0.61)	-20.79 (1.49)	-3.57 (0.19)	7.10 (0.45)
	JB	16.27 (0.25)	26.38 (0.41)	-19.84 (0.42)	-3.90 (0.10)	7.55 (0.21)
	JBT	14.75 (0.55)	23.71 (0.89)	-20.74 (0.89)	-3.83 (0.08)	7.86 (0.01)
	JBW	14.96 (0.45)	23.40 (0.71)	-29.07 (0.87)	-5.04 (0.05)	
	JBWT	15.74 (0.14)	24.94 (0.22)	-30.82 (0.66)	-5.25 (0.11)	
	JB30	16.05 (0.23)	26.21 (0.38)	-19.95 (1.11)	-3.81 (0.09)	7.47 (0.15)
Janvier 2011	E	10.37 (0.11)	28.13 (0.31)	-20.30 (0.54)	-2.29 (0.00)	5.85 (0.12)
	J	15.17 (1.11)	25.05 (1.83)	-20.21 (0.67)	-3.49 (0.33)	7.29 (0.39)
	JB	15.00 (0.08)	24.25 (0.14)	-19.73 (0.27)	-3.81 (0.30)	7.60 (0.17)
	JBT	15.13 (0.01)	24.48 (0.01)	-20.60 (0.69)	-3.78 (0.08)	7.90 (0.18)
	JBW	14.21 (0.72)	22.44 (0.75)	-29.39 (0.52)	-5.05 (0.39)	
	JBWT	15.10 (0.80)	23.84 (0.83)	-30.26 (0.13)	-5.19 (0.22)	
	JB30	15.31 (0.10)	25.50 (0.10)	-21.24 (0.33)	-3.62 (0.01)	7.18 (0.31)

Si les endothermes observés correspondent uniquement à la fusion des cristaux lipidiques, l'enthalpie de fusion rapportée à la matière grasse devrait être similaire pour le jaune et l'entier. Or ce n'est pas le cas. La poudre d'entier a une enthalpie de fusion (rapportée à la matière sèche) plus faible que celle des autres poudres due à sa plus forte teneur en protéines et plus faible teneur en lipides que les poudres de jaune.

II.1.1.8. Aptitude à la réhydratation des poudres

II.1.1.8.1. Courbes de viscosité des solutions réhydratées

Les mesures de viscosité ont été réalisées sur poudres réhydratées dans les proportions suivantes pour retrouver une teneur en eau proche de celle des produits frais :

- 45g de poudre de jaune d'œuf + 55g d'eau
- 23g de poudre d'œuf entier + 77g d'eau

Les mesures de courbes d'écoulement sont réalisées à 10°C et à 25°C avec le viscosimètre Haake VT550.

Les évolutions de la viscosité des poudres sont présentées sur les Figure 25 à Figure 29.

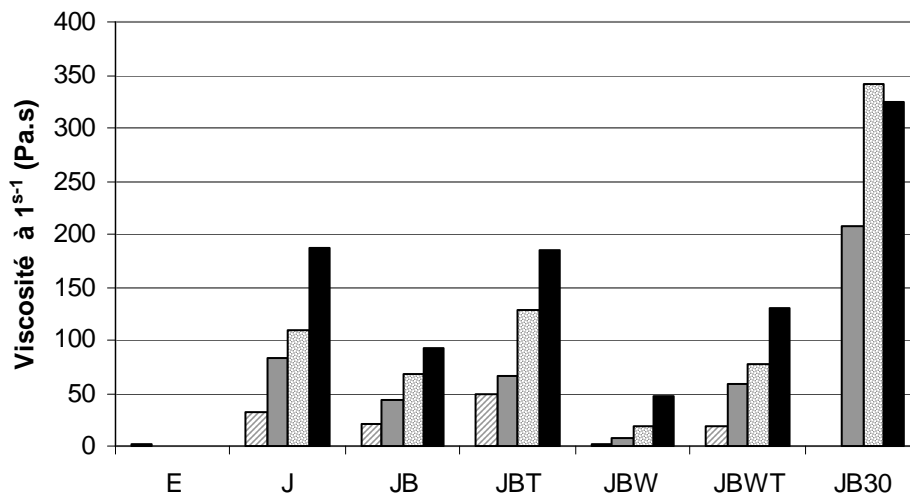


Figure 25 : Mesures de viscosité réalisées en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir) à 10°C à l'aller avec une vitesse de cisail ement de 1s⁻¹

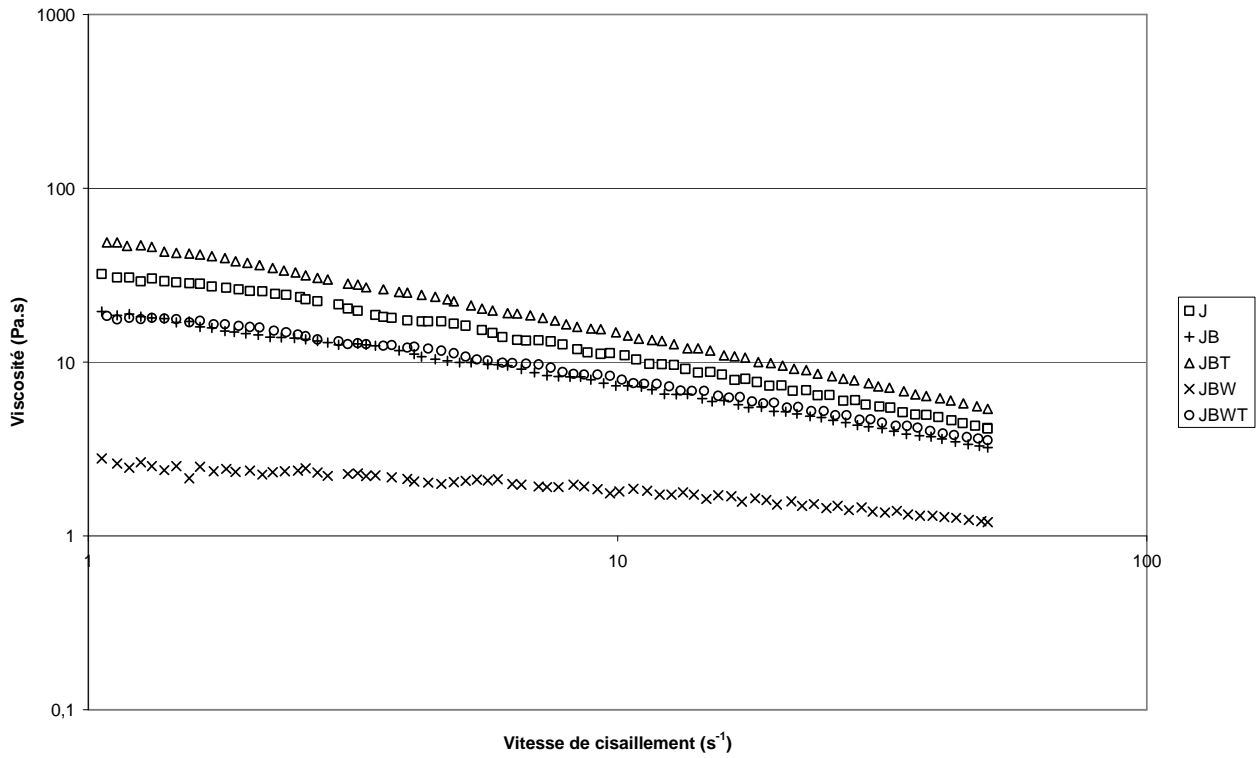


Figure 26 : Courbes de viscosité à 10°C mesurées au mois de juin

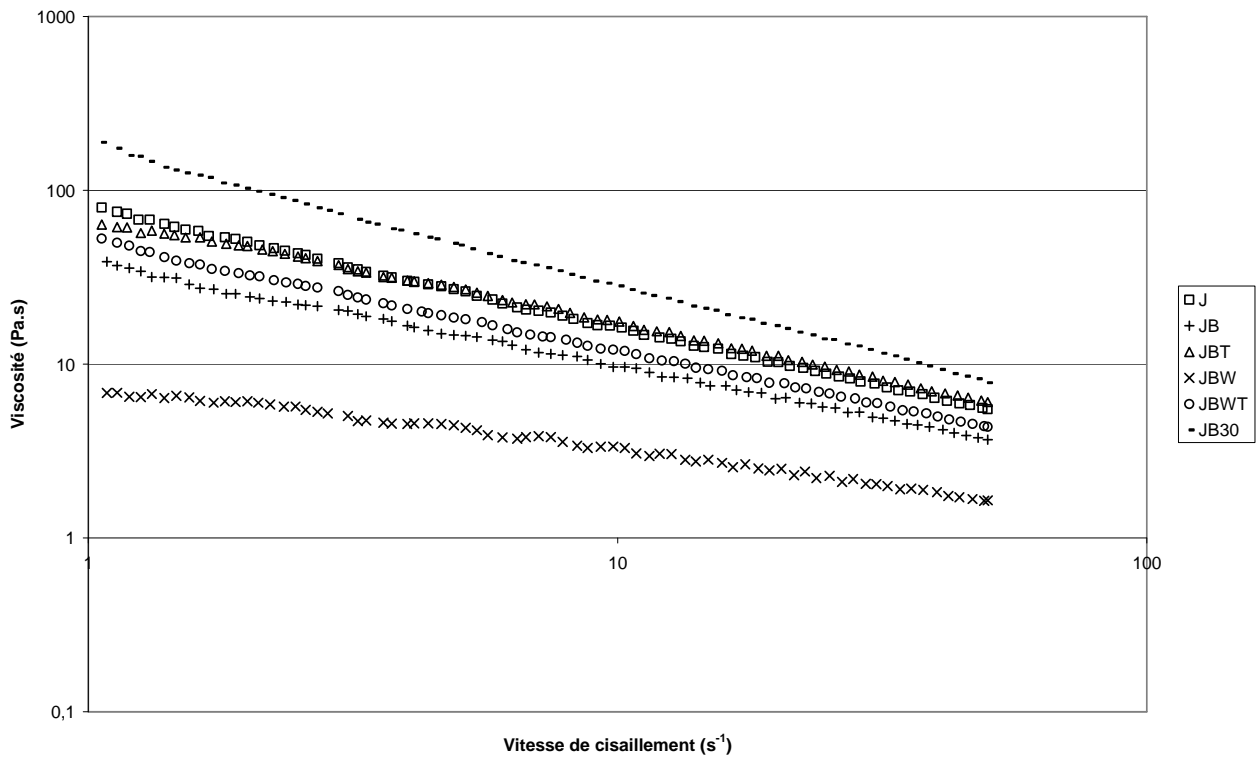


Figure 27 : Courbes de viscosité à 10°C mesurées au mois de juillet

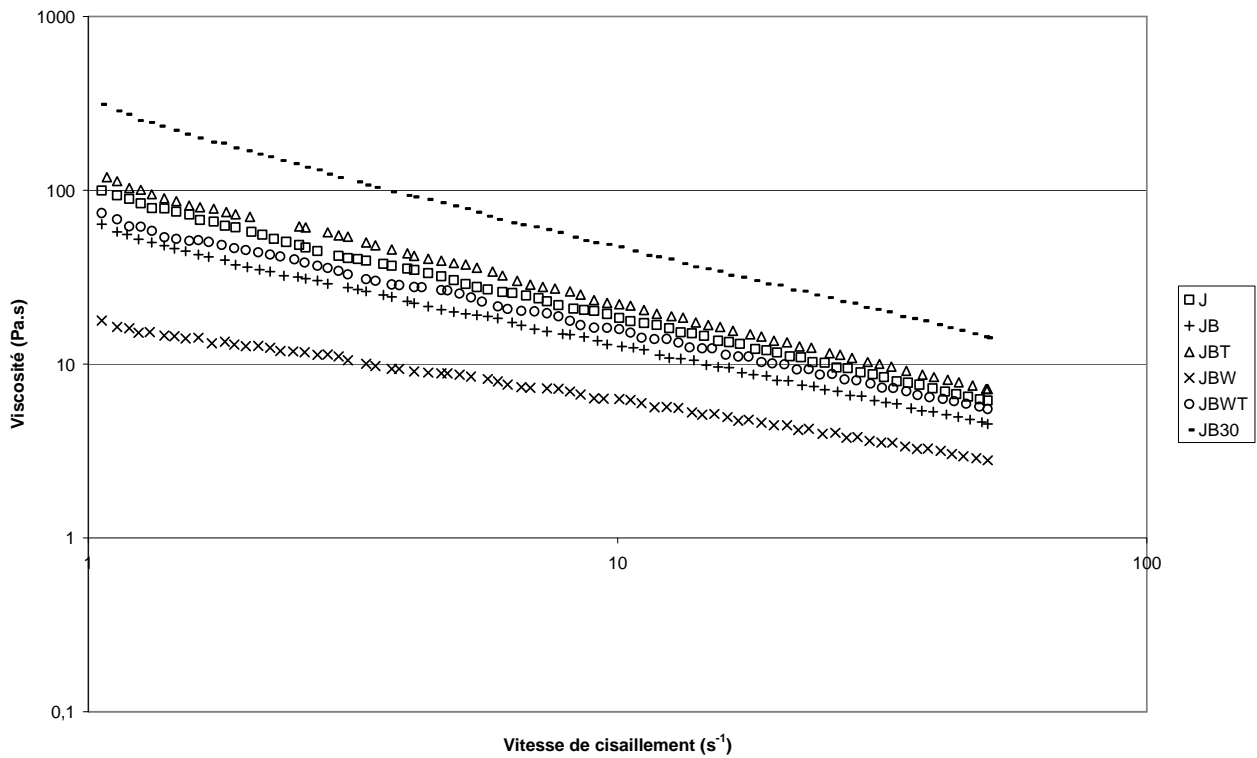


Figure 28 : Courbes de viscosité à 10°C mesurées au mois de septembre

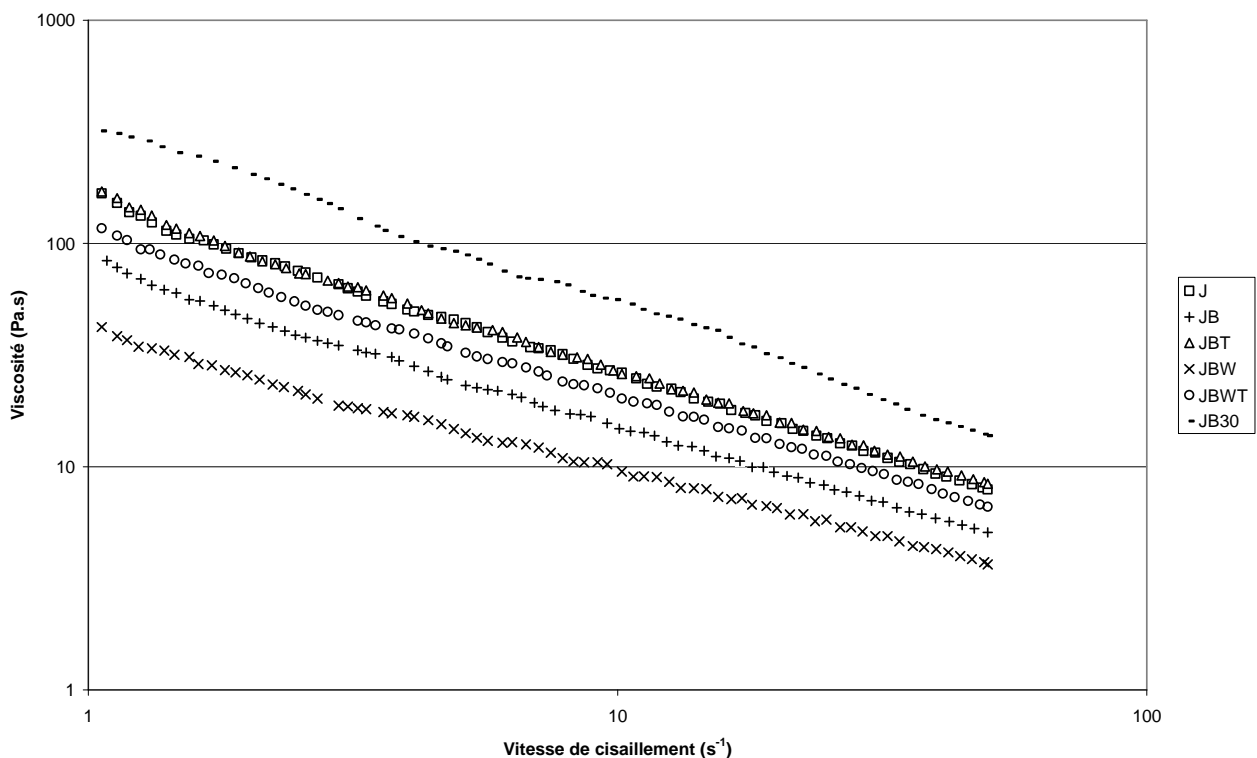


Figure 29 : Courbes de viscosité à 10°C mesurées au mois de janvier

Les mesures à 25°C donnent les mêmes tendances qu'à 10°C. Toutes les poudres ont des viscosités différentes, seules les poudres de jaune d'œuf Bionov standard et industrielles ont des viscosités relativement équivalentes. La poudre d'œuf entier est bien sûr très liquide. Pour les poudres de jaune d'œuf, l'enrichissement en AGPI entraîne une augmentation de la fluidité très perceptible (JB vs. JBW ; JBT vs.

JBWT). En revanche, l'augmentation de la température de séchage entraîne une diminution de la fluidité (JB vs. JBT ; JBW vs. JBWT). De même, l'augmentation de la température de stockage entraîne une diminution de la fluidité (JB vs. JB30). Pour toutes les poudres, on note une diminution régulière de la fluidité au cours du stockage de juin à septembre.

II.1.1.8.2. Test de mouillabilité-dispersibilité de la poudre d'œuf

Cette méthode mesure à la fois l'aptitude au mouillage et à dispersion de la poudre dans des conditions proches des conditions industrielles ; elle concerne toute la matière sèche c'est-à-dire à la fois les protéines et les lipides. Les résultats sont indiqués dans la Figure 30 :

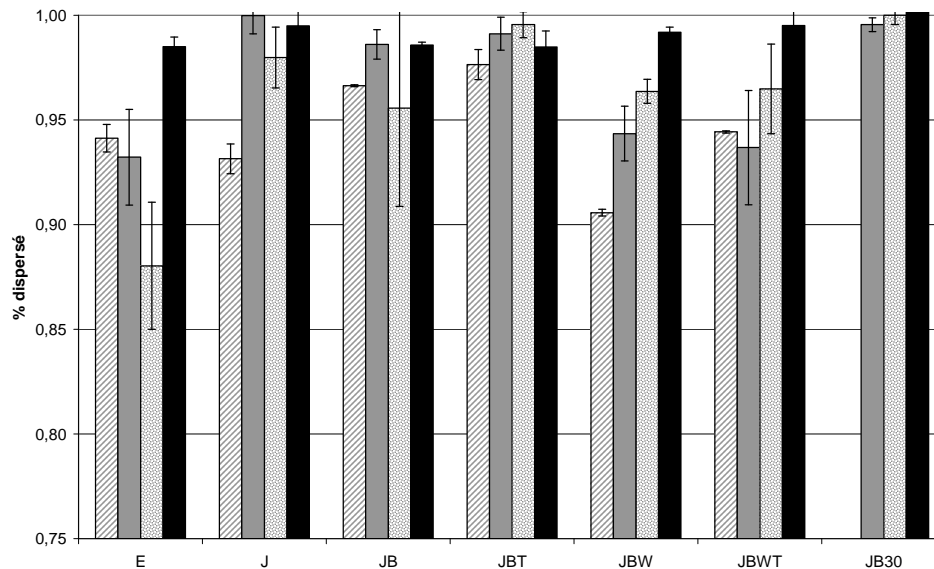


Figure 30: Mouillabilité des poudres mesurée en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Il faut tout d'abord distinguer le cas de la poudre d'entier dont la mouillabilité-dispersibilité est plus faible et décroît avec la durée de stockage, peut-être en raison d'une baisse de solubilité des protéines. En juin, les poudres de jaunes Bionov JB et JBT (séchage à 180°C) avaient une meilleure mouillabilité que les poudres J, JBWT qui elles-mêmes avaient une meilleure mouillabilité que la poudre JBW. En juillet, 2 groupes distincts sont observés : les poudres de jaune J, JB, JBT, JB30 ayant une meilleure mouillabilité que les poudres JBW, JBWT. La valeur la plus élevée est observée pour JB30 qui semblerait montrer un effet positif de la température de stockage sur la mouillabilité (JB vs JB30 mais l'écart type est très élevé sur JB). Les autres poudres de jaune (J, JB, JBT, JBW, JBWT) ont des mouillabilités relativement équivalentes. Néanmoins, il semblerait que les poudres ayant subi un traitement thermique plus fort aient une mouillabilité légèrement supérieure aux autres (JB vs. JBT ; JBW vs. JBWT), de même pour les poudres non enrichies par rapport aux enrichies (JB vs. JBW ; JBT vs. JBWT). Ces tendances restent cependant à confirmer avec les mesures de janvier. Enfin, la mouillabilité semble augmenter avec la durée de stockage sauf pour la poudre d'entier.

Dans ce test l'état physique de la matière grasse joue un rôle important, et modifie l'aptitude de la poudre à traverser le tamis, par la formation de petits agglomérats.

II.1.1.8.3. Solubilité de la poudre d'œuf par réfractométrie

Haenni value

La Haenni value et le pourcentage de solubilité correspondant sont liés par la relation :

$\% \text{ solubilité} = 100 \times \log HV - 44.5$, ainsi, ils indiquent donc les mêmes tendances.

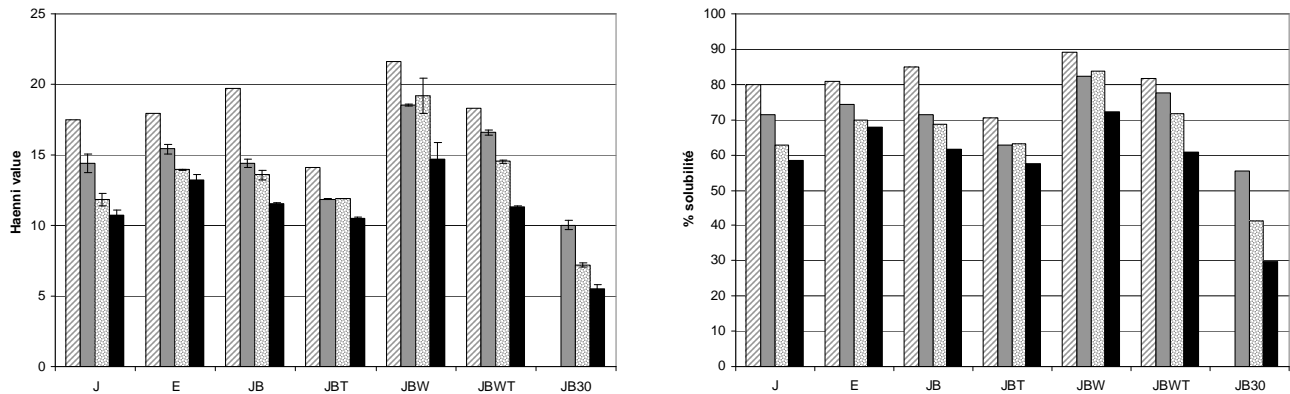


Figure 31 : Haenni value et pourcentage de solubilité des poudres d'œuf analysées en juin (rayé), juillet (gris) et septembre (à pois)

Pour toutes les poudres, la Haenni value a diminué entre juin et septembre. La durée de stockage semble donc modifier la solubilité des protéines. La température apparaît également importante pour la solubilité des protéines. En effet, plus celle-ci est forte et plus la Haenni value est faible. Ceci est vérifié à la fois pour la température de séchage ($HV_{JB} > HV_{JBT}$; $HV_{JBW} > HV_{JBWT}$) et pour la température de stockage ($HV_{JB} > HV_{JB30}$). Inversement, l'enrichissement en AGPI entraînerait une augmentation de la Haenni value ($HV_{JBW} > HV_{JB}$; $HV_{JBWT} > HV_{JBT}$). Assez étonnamment, la poudre d'entier a une Haenni value du même ordre de grandeur que les poudres de jaune malgré sa teneur supérieure en protéine.

Les résultats regroupant la solubilité des poudres mesurées après centrifugation d'une solution à 15 g. L⁻¹ de protéines dans du tampon phosphate sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Solubilité des protéines des différents échantillons de poudres réhydratées dans du tampon phosphate 300mM Na Cl pH=7. Les valeurs sont la moyenne ± écart-type de 3 mesures effectuées sur les poudres à T1 (juin)

	Solubilité (%)
J	90.0 ± 0.7
JB	69.2 ± 0.8
JBT	72.3 ± 5.8
JWB	66.0 ± 3.5
JWBT	88.3 ± 2.9
E	88.2 ± 5.1

Deux groupes de produits peuvent être distingués. Le premier regroupe la poudre de jaune fabriquée en condition industrielle, la poudre d'entier et la poudre de jaune d'œuf enrichi fabriquée sur la tour Bionov dans les conditions de chauffage plus drastiques, présentant une solubilité d'environ 90%. Le second

groupe regroupe les produits fabriqués sur la tour Bionov à l'exception de la poudre de jaune d'œuf enrichi fabriquée dans les conditions de chauffage plus drastiques avec une solubilité aux alentours de 70%. La solubilité des protéines de ce second groupe est inférieure aux valeurs de solubilité observées dans le premier groupe. Ces différences ne sont cependant pas interprétables directement en terme de procédés ou de composition des produits.

I. 1.2. Propriétés interfaciales (interface air-eau)

II.1.2.1. Propriétés interfaciales initiales

Les propriétés tensioactives des œufs et des ovoproduits ont été étudiées à l'interface air-eau (balance de Langmuir), et à l'interface huile-eau (tensiométrie).

Les résultats obtenus à l'interface air-eau sont présentés sur la Figure 32.

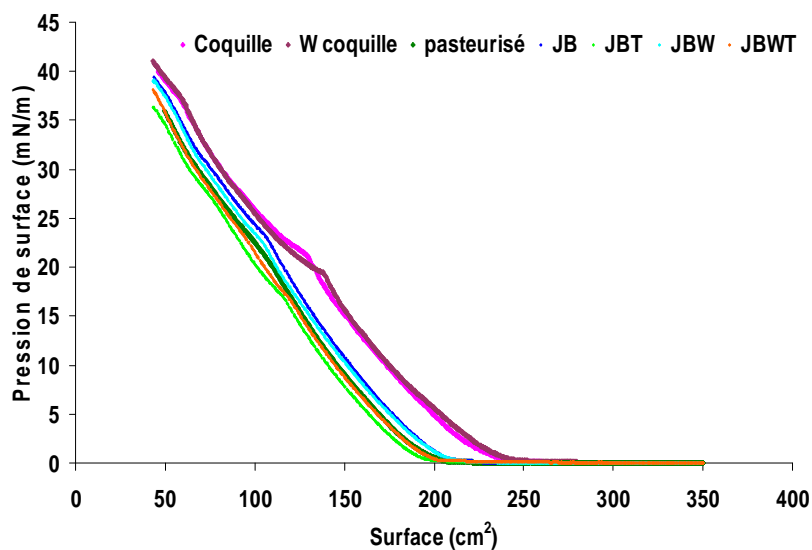


Figure 32: Isothermes de compression de monocouches de constituants du jaune d'œuf à l'interface air-eau (Chaque courbe représente la moyenne de trois expérimentations au moins)

Les plus fortes valeurs de pression de surface (π) correspondent à un meilleur étalement à l'interface des molécules. Ainsi, les produits issus des jaunes d'œuf coquille présentent des propriétés tensioactives supérieures à celles des autres produits testés (pasteurisé et poudre). La supplémentation en oméga-3 de l'alimentation des poules ne modifie pas de façon significative les propriétés tensioactives du produit obtenu. L'ensemble des autres produits (liquide pasteurisé et poudres) présente le même comportement. Les paramètres de séchage des poudres, évalués sur les échantillons fabriqués sur la tour Bionov, ne semblent pas modifier significativement les propriétés tensioactives des produits à l'interface air-eau.

Les isothermes de compression des œufs coquille permettent de mettre en évidence l'étalement à l'interface air-eau des constituants du jaune d'œuf. Deux transitions de phase distinctes sont observées à 20 et 40 mN/m. attribuées respectivement aux lipides neutres (triacylglycérols et cholestérol) et aux mélanges protéines-phospholipides (Martinet *et al.*, 2003). Ces transitions mettent en évidence que les lipoprotéines de faible densité (LDL) se déstructurent lorsqu'elles arrivent au contact de l'interface air-eau, libérant ainsi les lipides neutres, les phospholipides et les protéines qui les constituent. Ces constituants s'étaient ensuite à l'interface.

La Figure 33 regroupe les résultats obtenus à l'interface huile-eau.

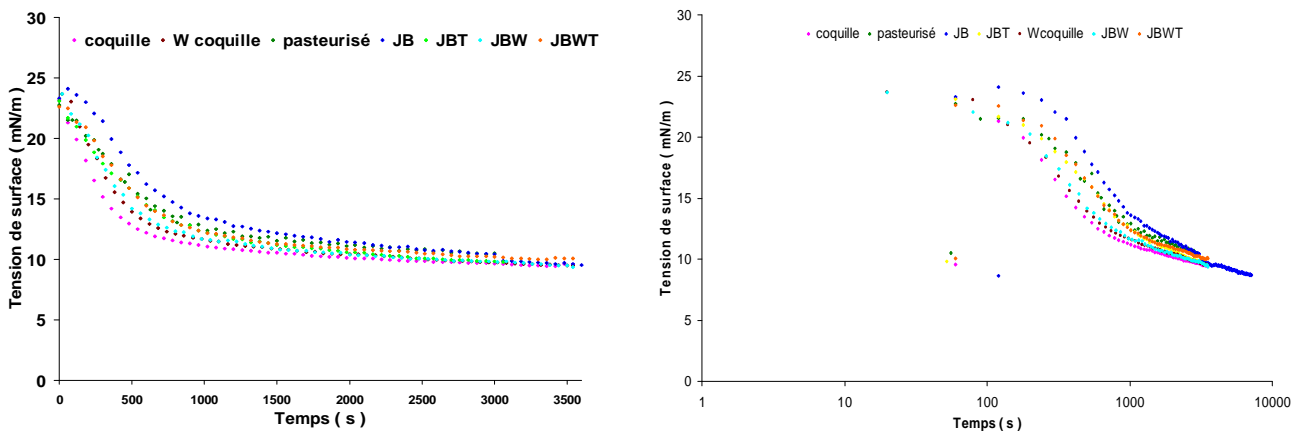


Figure 33 : Cinétique d'adsorption des constituants du jaune d'oeuf à l'interface huile-eau (Chaque courbe représente la moyenne de trois expérimentations au moins)

Les mêmes tendances ont été observées lors des études à l'interface huile-eau par tensiométrie à goutte. Les échantillons traités thermiquement (pasteurisation ou séchage) présentent de moins bonnes propriétés tensioactives (diminution plus faible de la tension de surface) que les échantillons d'œuf coquille. Aucune différence notable n'a été notée entre les œufs « standard » et les œufs enrichis en oméga-3.

II.1.2.2. Evolution au cours de la conservation

Les conditions et la durée de conservation des poudres fabriquées sur la tour pilote Bionov n'ont pas modifié notablement les capacités d'absorption à l'interface de ces produits (Figure 34).

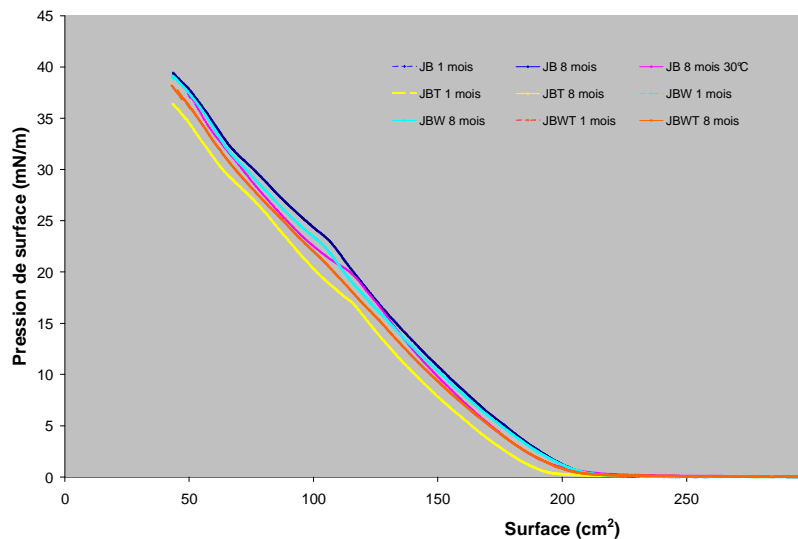


Figure 34: Isothermes de compression de monocouches des constituants des poudres de jaune d'œuf à l'interface air-eau. Comparaison des produits après 1 mois ou 8 mois de conservation (n=3)

II.1.3. Propriétés émulsifiantes (taille, stabilité, crémage)

Un exemple typique de distribution en taille (en volume) des gouttelettes d'une émulsion huile-dans-eau est présenté sur la Figure 35. Les émulsions constituées d'huile de tournesol (30% p/p), d'une solution contenant les différents ovoproduits dont la concentration en protéines a été ajustée à 15g. L⁻¹ à pH 7.

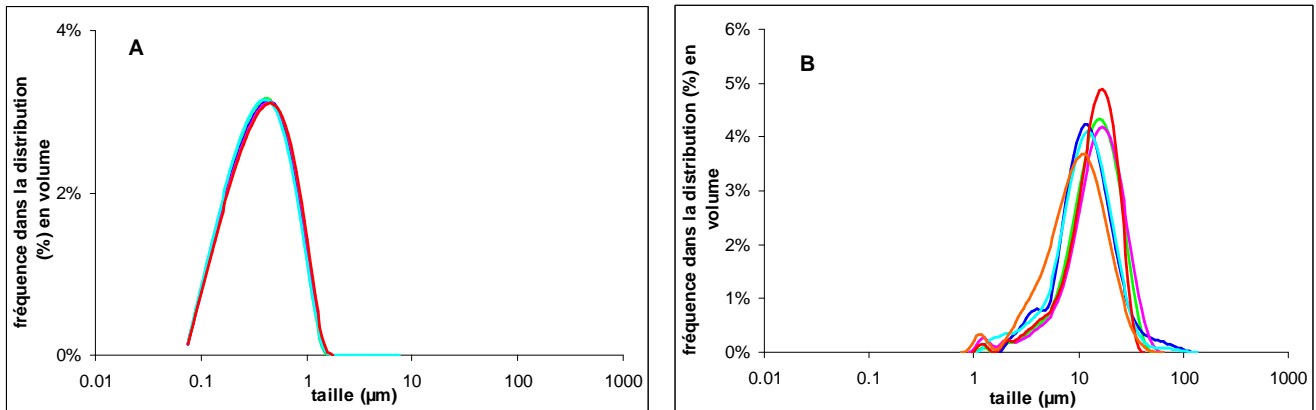


Figure 35 : profil granulométrique des gouttelettes lipidiques des émulsions préparées à partir de poudre de jaune d'œuf. A : en présence de SDS, B : sans SDS (n=6)

Les mesures effectuées sans SDS reflètent la taille apparente des gouttelettes, celles effectuées avec du SDS la taille des gouttelettes individualisées. La comparaison des deux types de mesures donne une indication de la floculation et /ou de la coalescence des gouttelettes. Le diamètre mesuré avec SDS étant inférieur à celui mesuré sans SDS, les gouttelettes des émulsions fabriquées avec les ovoproduits sont floculées.

Les résultats montrent que les diamètres moyens en volume de toutes les émulsions préparées à partir de jaune d'œuf sont similaires et voisins de 400 nm. Seules les émulsions préparées à partir de poudre d'entier présentent un diamètre moyen en volume plus élevé et proche de 1.2 µm (non montré sur la figure 35).

L'ensemble des paramètres déterminés sur ces émulsions sont regroupés dans le tableau 8.

Les indices de floculation (IF) des émulsions varient de 23 % dans les émulsions préparées à partir de jaune enrichi (coquille ou pasteurisé) à 32 à 37 dans les émulsions préparées à partir des différents échantillons de poudres. Le traitement thermique semblerait donc induire une légère augmentation de la floculation des gouttelettes de l'émulsion. Cependant, de faibles différences ont été mises en évidence sur les émulsions dont les poudres avaient subi un séchage plus ou moins intense.

Les émulsions préparées à partir de poudre d'entier sont celles qui présentent l'indice de floculation le plus faible.

Concernant le crémage, un indice élevé (Ic) indique une stabilité plus importante des émulsions vis à vis du crémage. Les indices varient de 40 à 46 % pour les émulsions préparées à partir des différents produits du jaune : en résumé les différents « traitements » appliqués aux jaunes liquides ou aux poudres ne modifient pas la stabilité vis-à-vis du crémage des émulsions fabriquées ultérieurement. L'indice pour les émulsions à base d'entier est significativement plus élevé (65%). Ces résultats indiquent que les émulsions fabriquées à partir de poudre d'entier seraient plus stables vis à vis du crémage que les émulsions fabriquées à partir de jaune. Les protéines du blanc d'œuf interviennent dans cette stabilité améliorée.

Tableau 8 : Caractéristiques des émulsions huile-eau (30 % huile) préparées à partir des différents ovoproduits. Les valeurs sont la moyenne ± écart type de 3 mesures indépendantes

	d ₄₃ (SDS) (en µm)	IF	lc
<u>Jaune coquille</u>			
Standard	0.40 ± 0.01	32.9 ± 1.9	43.5 ± 1.0
Enrichi	0.43 ± 0.04	23.6 ± 2.5	42.3 ± 1.7
<u>Jaune liquide pasteurisé</u>			
Standard	0.45 ± 0.04	27.5 ± 2.9	39.7 ± 0.3
Enrichi	0.38 ± 0.01	23.1 ± 0.4	41.5 ± 2.7
<u>Poudres de jaune</u>			
J	0.36 ± 0.01	37.4 ± 2.9	40.6 ± 2.4
JB	0.36 ± 0.00	23.6 ± 3.7	42.5 ± 2.1
JBT	0.36 ± 0.00	40.1 ± 3.3	43.9 ± 0.6
JBW	0.35 ± 0.01	32.0 ± 2.7	43.8 ± 2.9
JBWT	0.37 ± 0.01	35.8 ± 1.6	45.8 ± 2.3
Entier	1.17 ± 0.01	7.5 ± 0.2	65.3 ± 1.0

Evolution au cours de la conservation des poudres

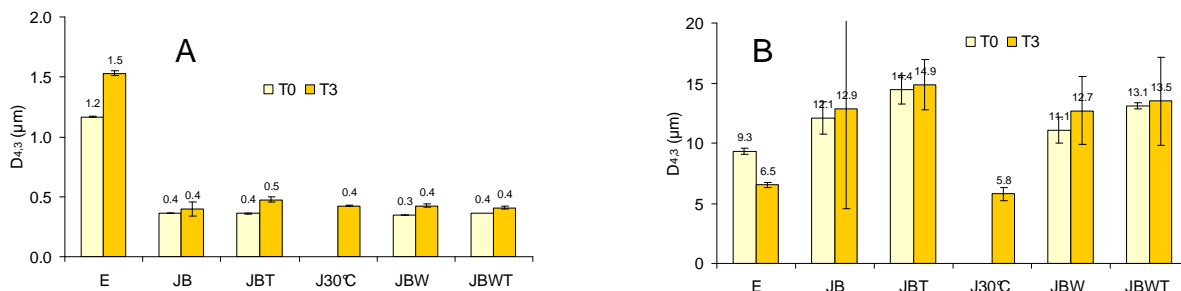


Figure 36 : Comparaison des profils granulométriques des gouttelettes lipidiques des émulsions préparées à partir de poudre de jaune d'œuf après 1 ou 8 mois de conservation. A : mesure effectuée en présence de SDS, B : mesure effectuée sans SDS. (n=6)

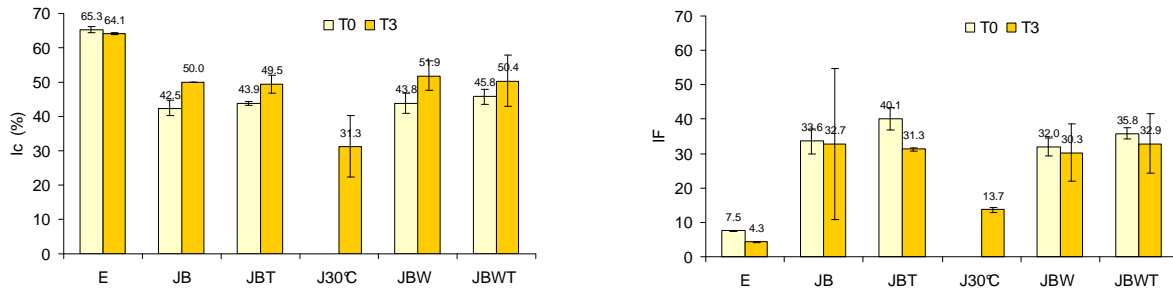


Figure 37 : Evolution des indices de crémage (Ic) et de floculation (IF) des émulsions préparées à partir des poudres d'œuf entre 1 et 8 mois de conservation

Caractérisation des LDL

La distribution en taille des LDL (lipoprotéines majeures du jaune d'œuf) a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière. Pour des raisons expérimentales, seules les LDL extraites des œufs coquille et pasteurisées ont pu être analysées. Dans le cas des poudres, le protocole expérimental n'a pas permis d'extraire les LDL. L'augmentation de la viscosité des poudres et la diminution de la solubilité des protéines pourraient être une indication de la modification de l'organisation des LDL dans les poudres de jaune d'œuf.

Les diamètres moyens des particules ainsi que leur potentiel ζ (charge électrique de surface des LDL) sont regroupés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Taille et potentiel ζ des LDL extraites à partir des œufs coquilles et pasteurisés. Les valeurs sont la moyenne \pm écartype de 3 mesures indépendantes.

	Taille (nm)	Potentiel ζ (mV)
Œuf coquille standard	57 \pm 2.5	20
Œuf coquille enrichi	52 \pm 1.5	22
Pasteurisé standard	164 \pm 2.9	30 \pm 2
Pasteurisé enrichi	87 \pm 2.5	29 \pm 1

Les œufs coquilles présentent des LDL de plus petits diamètres que celles des échantillons pasteurisés. Par ailleurs les mesures concernant le potentiel ζ montrent clairement que toutes les LDL possèdent une charge électrique surfacique positive quelque soit l'origine du produit. Il semblerait cependant, que les LDL extraites des produits liquides pasteurisés aient une charge positive supérieure à celles extraites des œufs coquilles. Ce dernier résultat signifie que l'augmentation de taille constatée pour les échantillons pasteurisés ne provient pas d'une agrégation entre LDL étant donné que la charge électrique répulsive est suffisante pour maintenir les LDL séparées. La pasteurisation semble donc modifier la taille des LDL par un mécanisme restant à élucider.

Par ailleurs, l'enrichissement en oméga-3 des lipides (et donc des LDL) ne semble pas modifier notablement la taille et le potentiel ζ des LDL.

Extractibilité des lipides

La proportion de lipides lors de la 1^{ère} extraction est une indication de l'intégrité des lipoprotéines. En effet, une augmentation de cette proportion indique que la structure des lipoprotéines est possiblement altérée, favorisant ainsi l'extraction des lipides contenus dans le cœur de ces assemblages nanométriques.

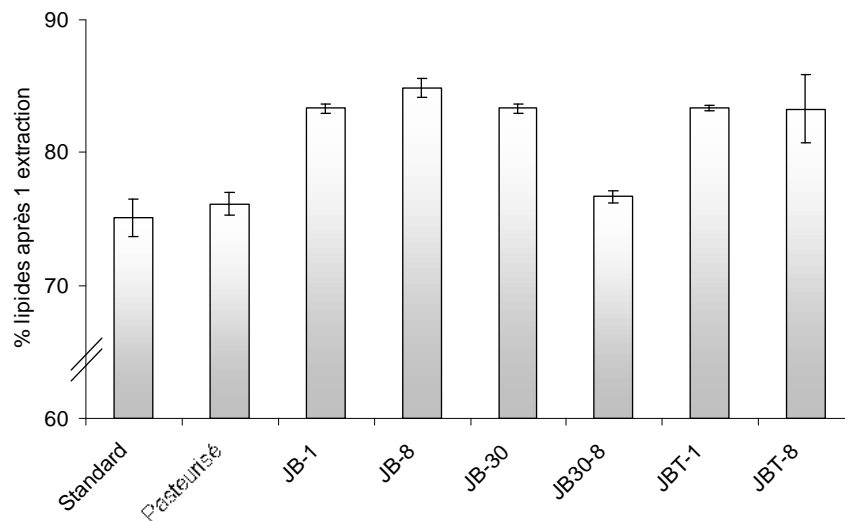


Figure 33 : Evolution de l'extractibilité des lipides dans les ovoproduits standard

Il apparaît nettement que le séchage des poudres de jaune d'œufs se traduit par une augmentation significative de la proportion de lipides recueillis lors de la 1^{ère} extraction, traduisant ainsi une altération de la structure des LDL lors du séchage du jaune d'œuf. Par contre, la température de séchage ne modifie pas de façon significative l'extractibilité des lipides, de même que la conservation à 15°C des poudres pendant 8 mois. La seule exception est la diminution de la proportion de lipides récupérée après la 1^{ère} extraction dans les poudres conservées à 30°C entre 1 et 8 mois.

II.2. Les propriétés sensorielles

II.2.1. Les analyses sensorielles

Des poudres d'œuf ayant été ajoutées à celles de l'étude pour les analyses sensorielles, un schéma récapitulatif de la nature des échantillons est présenté Figure 34 :

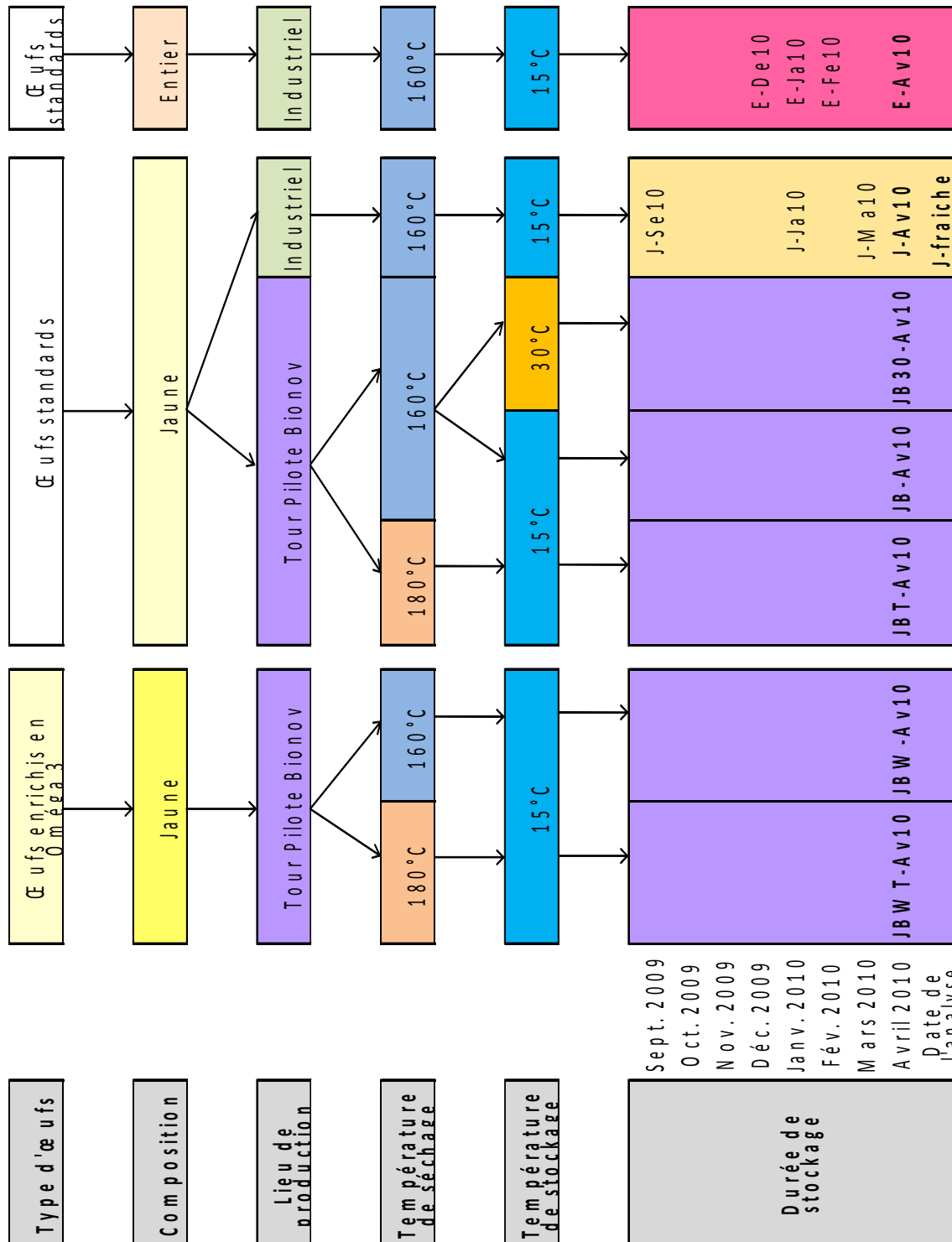


Figure 34 : Liste des différents échantillons présentés lors des analyses sensorielles. La totalité des échantillons est présentée lors du test sur poudre mais seuls les échantillons en gras sont présentés lors du test sur poudre réhydratée.

II.2.1.1. Test sur poudres

Les résultats des tests sur poudre sont présentés Figure 35.

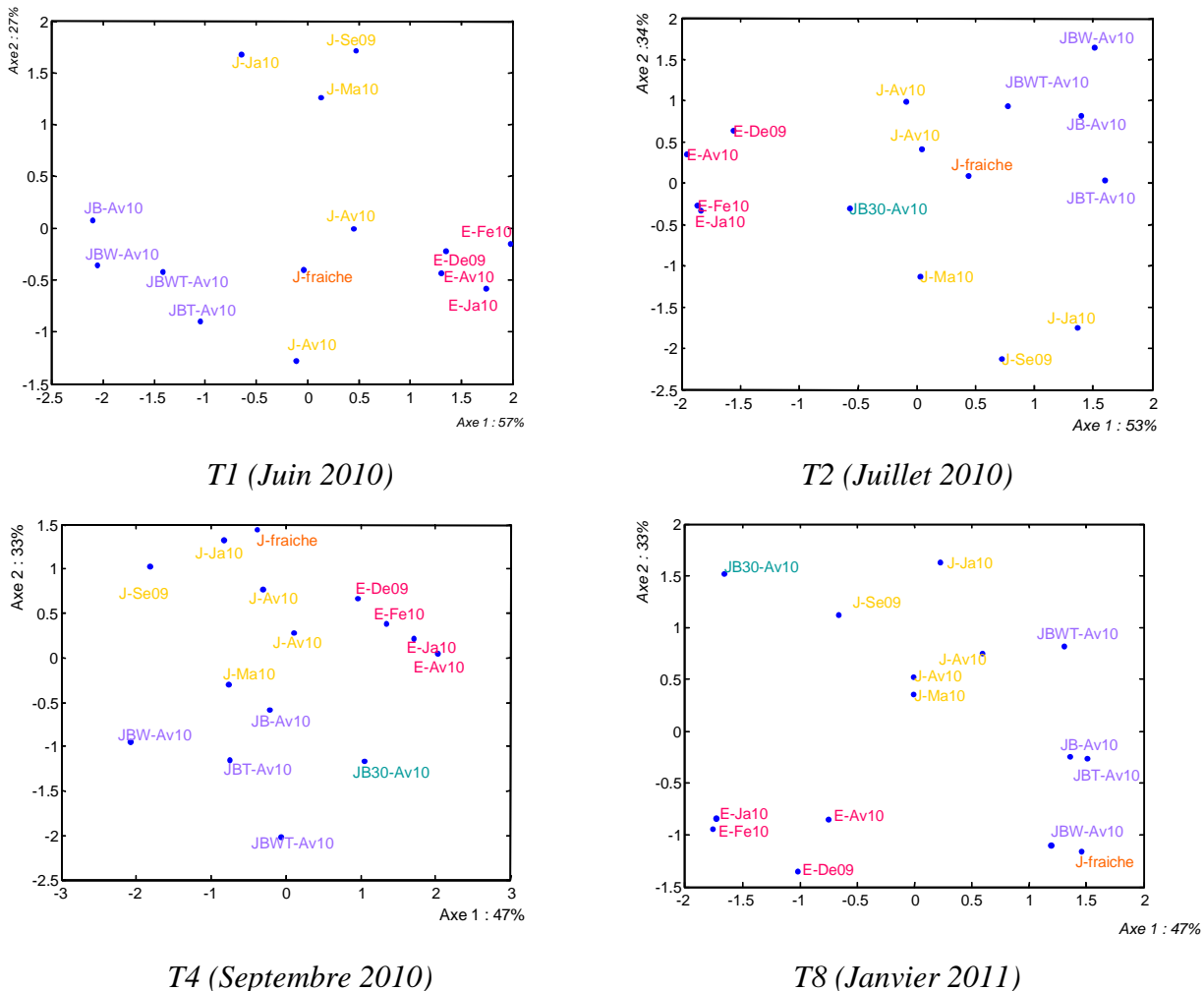


Figure 35 : Répartition des poudres d'œufs selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation au 4 temps de stockage (en rouge : poudre d'entier, en jaune : poudre de jaune industrielles, en mauve : poudre de jaune Bionov, en orange : poudre de jaune industrielle de référence, en vert : poudre de jaune Bionov stockée à 30°C)

Dans le cas de cette étude, la meilleure représentation possible de l'ensemble de l'information est obtenue avec 3 axes. La somme des 3 premiers axes est donc de 100%. Le pourcentage d'inertie de chaque axe représente le pourcentage de l'information totale expliquée par cet axe.

Ainsi, la somme des axes 1 et 2 représente 84% de l'information totale pour T1, 87% pour T2, 80% pour T4 et 80% pour T8. La somme des 2 premiers axes représente donc l'essentiel de l'information.

Ces graphiques permettent de bien visualiser le positionnement des échantillons dans un espace à 2 dimensions.

Sur ce graphique, la distance entre 2 poudres représente leur fréquence d'appariement par les juges, donc leur proximité odorante. Ainsi, si 2 poudres étaient toujours placées dans le même groupe par les juges, alors elles seraient situées exactement au même endroit sur le graphique, la distance entre ces 2 poudres serait de 0. Inversement, si 2 poudres n'étaient jamais appariées par les juges, alors elles seraient situées à 2 extrémités du graphique.

Afin de déterminer les différences d'odeur pouvant exister entre les poudres, il faut tracer sur les graphiques précédents les ellipsoïdes de confiance (Figure 36).

Les ellipsoïdes de confiance représentent la variabilité des réponses des juges. Ainsi, si tout le jury était consensuel quant à la notation d'une poudre, l'ellipsoïde de confiance serait nul. Inversement, plus l'ellipsoïde de confiance est grand, moins le jury a été consensuel pour la notation de la poudre. L'ajout sur le graphique des ellipsoïdes de confiance nous permet de visualiser comment les poudres peuvent être regroupées du point de vue de la proximité de leur odeur. En effet, si les ellipsoïdes de confiance de 2 poudres se superposent, cela signifie que les poudres ont des odeurs proches ; inversement, s'ils ne se superposent pas alors les odeurs des poudres sont jugées comme différentes.

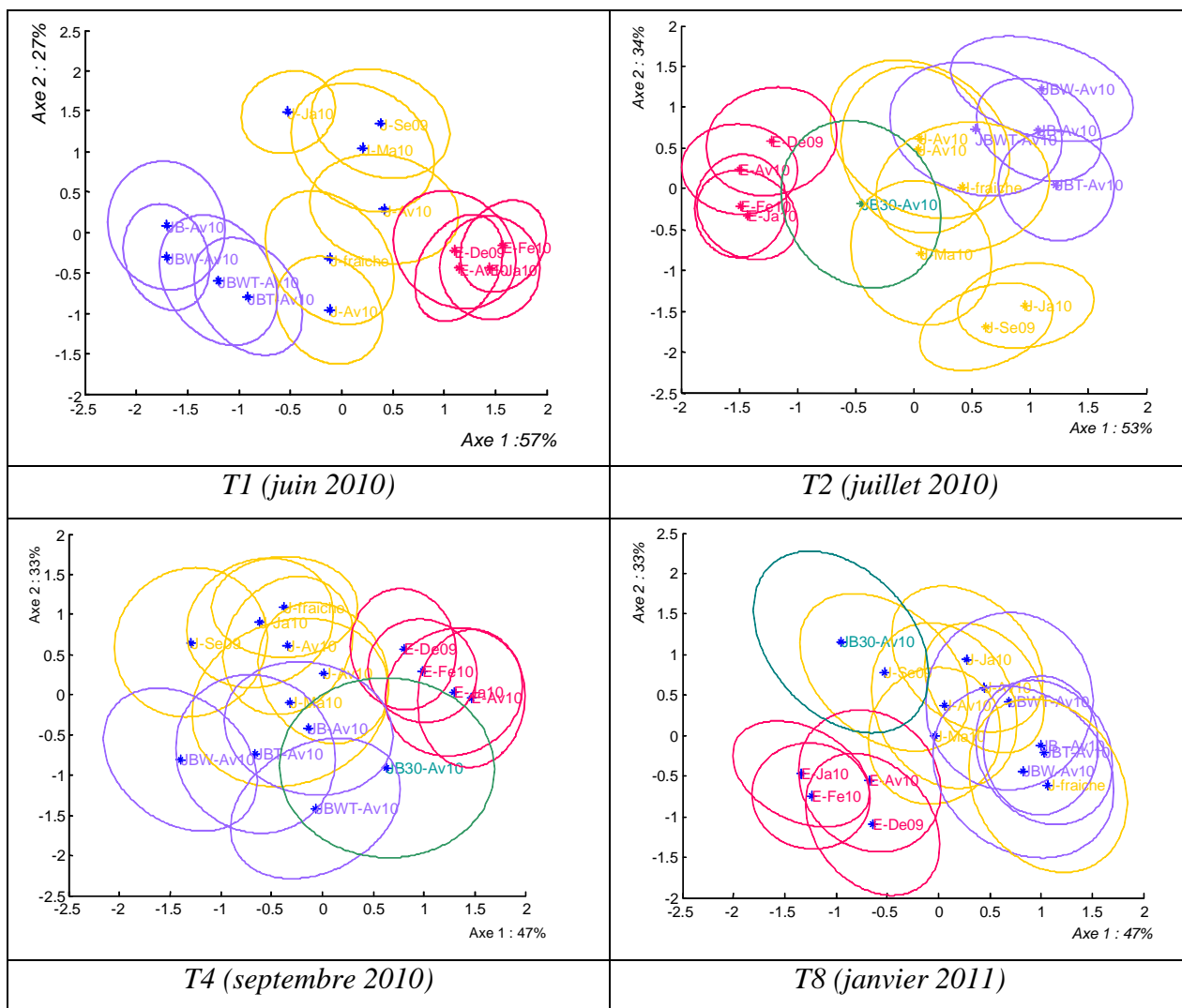


Figure 36 : Représentation des distances entre les poudres selon leur proximité odorante et ellipsoïdes de confiance associés résultant du test de catégorisation à T1, T2, T4 et T8 (en rouge : poudre d'entier, en jaune : poudre de jaune industrielles, en mauve : poudre de jaune Bionov, en vert : poudre de jaune Bionov stockée à 30°C)

Positionnement des témoins cachés et Validité du test

Lors des tests, la poudre de jaune J-Av10 est présentée 2 fois afin de servir de témoin caché. La distance entre les 2 points J-Av10 apporte des informations sur l'importance des différences entre les échantillons. Ainsi, si la distance entre les 2 témoins est petite et inférieure à la distance entre 2 échantillons, alors cela signifie que les poudres ont des propriétés odorantes différentes et que ces différences sont

perceptibles par les juges. Inversement, si la distance entre les 2 témoins est grande et supérieure à la distance entre 2 échantillons, alors cela signifie que les poudres ont des propriétés odorantes proches et que les juges n'arrivent donc pas à percevoir de différences entre elles.

La distance entre les 2 témoins est, en moyenne, assez faible sur les 4 graphiques. La distance la plus importante se situe sur le graphique à T1 lors du premier test. Les juges ont pu associer les 2 témoins cachés J-Av10 donc ils ont pu percevoir des différences odorantes entre les échantillons à tester.

Positionnement des poudres et tailles des ellipsoïdes

Au cours du temps, on remarque une évolution de la position des poudres les unes par rapport aux autres. Au bout d'un mois de stockage (T1), 3 à 4 groupes de produits semblent se distinguer :

- groupe 1 : poudres d'entier
- groupe 2 : poudres de jaune BIONOV
- groupe 3 : poudres de jaune industrielles (ce groupe pouvant être divisé en 2 sous-groupes : poudres fraîches [J-Av10 et Jfraiche] vs. poudres vieilles [J-Se09, J-Ja10, J-Ma10])

Les 2 paramètres les plus discriminants pour l'odeur des poudres semblent donc être la nature des poudres (entier vs. jaune) et le lieu de fabrication (tour pilote Bionov vs. tour Industrielle).

Les poudres d'entier sont toutes jugées comme identiques à l'odeur car elles sont proches dans l'espace et leurs ellipsoïdes de confiance sont superposés. De plus, ceux-ci étant assez resserrés autour du point central, le jury a été assez consensuel quant à leur notation. Il semblerait que des poudres produites en décembre 2009 aient des caractéristiques odorantes proches des poudres produites en avril 2010. Nous pouvons donc émettre 2 hypothèses :

- la durée de stockage ne modifie pas l'odeur des poudres d'entier ;
- l'odeur des poudres d'entier est tellement différente de celle des poudres de jaunes que le jury les a regroupées entre elles.

Les poudres de jaune Bionov sont rassemblées dans un même groupe, L'enrichissement en AGPI et l'utilisation d'une température de séchage plus élevée n'ont pas entraîné de modification de la perception olfactive des poudres.

Les poudres de jaune Industrielles sont proches sur l'axe 1 mais se répartissent sur l'axe 2. On pourrait noter un gradient de vieillissement avec la poudre fraîche d'un côté et les poudres vieilles de l'autre (J-Se09, J-Ja10, J-Ma10). Les poudres Industrielles de Juin 2010 (Jfraiche) et Avril 2010 sont jugées comme proche de la poudre Bionov obtenue avec une température de séchage supérieure. Ceci signifie que ces poudres ont pu être associées par les juges.

Après 2 mois de stockage (T2), l'allure générale du graphique est toujours conservée avec les poudres d'entier à l'opposé des poudres de jaune produites sur la tour pilote Bionov, et les poudres de jaune industrielles intermédiaires. La poudre de jaune Bionov stockée à 30°C (JB30-Av10) est intermédiaire entre les poudres d'entier et les poudres de jaune Industrielles. Le stockage à 30°C semble donc affecter de manière très significative l'odeur de la poudre de jaune puisque celle-ci est jugée comme très différente de la même poudre stockée à 15°C.

Les ellipsoïdes de confiance semblent plus importants que ceux du mois de juin. Le jury a donc été moins consensuel qu'en juin concernant la formation des groupes. Les ellipsoïdes de confiance des poudres de jaune produites sur la tour pilote Bionov et des poudres fraîches de jaune Industrielles (J-Av10, Jfraiche =

Juillet 2010) se superposent, ces poudres ont donc des odeurs jugées proches. De plus, les poudres vieilles de jaune Industrielles (Mars 2010, Janvier 2010, Décembre 2009) sont très différentes des poudres Bionov. Il semble qu'il y ait un gradient 'durée de stockage' selon l'axe 2. On peut supposer que l'odeur des poudres commence à évoluer.

Après 4 mois de stockage (T4), l'allure du graphique change, les groupes observés précédemment sont moins nets. Les ellipsoïdes de confiance des poudres d'entier sont assez resserrés tandis que ceux des poudres de jaune sont beaucoup plus larges, notamment celui de la poudre JB30-Av10. Ceci signifie que les juges ont évalué de manière assez consensuelle les poudres d'entier, probablement car elles ont encore des odeurs assez différentes des poudres de jaunes. En revanche, la poudre de jaune stockée à 30°C (JB30-Av10) a le plus grand ellipsoïde de confiance, nous pouvons supposer que cette poudre a une odeur particulière qui la situe entre celle des poudres de jaune et celle des poudres d'entier. Cela confirme l'observation précédente où le stockage à 30°C modifierait les propriétés aromatiques des poudres de jaune Bionov. Les poudres de jaune Bionov et industrielles commencent à avoir des propriétés odorantes plus proches ; leurs ellipsoïdes de confiance se recouvrent de plus en plus. La poudre fraîche (produite au mois de septembre) est confondue avec l'ensemble des autres poudres de jaune industrielles.

Après 8 mois de stockage (T8), les poudres ont toutes des ellipsoïdes de confiance de taille moyenne. Les poudres d'entier sont toutes superposées ce qui signifie que les juges ont encore clairement différenciés ces poudres des poudres de jaune. Les poudres de jaune Bionov sont toutes similaires. L'enrichissement en AGPI et l'utilisation d'une température de séchage plus forte ne modifient pas l'odeur des poudres. En revanche, la température de stockage modifie beaucoup l'odeur de la poudre puisque les ellipsoïdes des poudres JB-Av10 et JB30-Av10 ne se superposent pas du tout. Les juges ont donc clairement différencié JB30-Av10 qui est de plus en plus isolée. Elle aurait des propriétés odorantes particulières car elle a tendance à se démarquer de plus en plus de l'ensemble des poudres de jaune comme d'entier. On observe un effet de vieillissement accéléré. Les poudres de jaune industrielles sont toutes superposées mise à part Jfraîche. Cette dernière est à présent confondue avec les poudres de jaune Bionov alors qu'auparavant elle se situait avec les autres poudres de jaune industrielles. En supposant que Jfraîche ait toujours la même odeur, le fait qu'elle soit à présent confondue avec les poudres Bionov et non plus avec les poudres industrielles montre donc que l'odeur des poudres commence à être modifiée.

Conclusion

L'observation des graphiques de la Figure 36 nous permet de déterminer l'évolution de l'odeur des poudres au cours du stockage. Les poudres d'entier sont toujours clairement reconnues et isolées par les juges, probablement car elles ont des odeurs caractéristiques différentes de l'odeur des poudres de jaune. La présence du blanc dans la poudre d'entier modifie de manière importante l'odeur des poudres d'entier. La composition des poudres a donc un rôle important sur l'odeur des poudres. S'il existe un effet de stockage sur l'odeur des poudres d'entier entre décembre 2009 et avril 2010, celui-ci est masqué par la plus grande différence d'odeur des poudres d'entier par rapport aux poudres de jaune.

Concernant les poudres de jaune, l'effet lieu de production (industriel vs tour pilote Bionov) semble s'estomper avec la durée de stockage. En effet, au début du stockage les poudres étaient différenciées par les juges selon le lieu de production alors qu'à la fin, elles sont toutes confondues. Il y a donc eu une

évolution de l'odeur des poudres de jaune au cours du stockage. Ceci est confirmé par le fait que la poudre fraîche référence est confondue avec les poudres industrielles dont elle est issue au début du stockage alors qu'elle ne l'est plus à la fin.

L'étude des poudres Bionov nous montre que la température de séchage et l'enrichissement en AGPI n'influence pas l'odeur des poudres contrairement à la température de stockage qui entraîne une forte modification de l'odeur de la poudre.

La caractérisation odorante de chaque groupe formé conduit ensuite à la Figure 37.

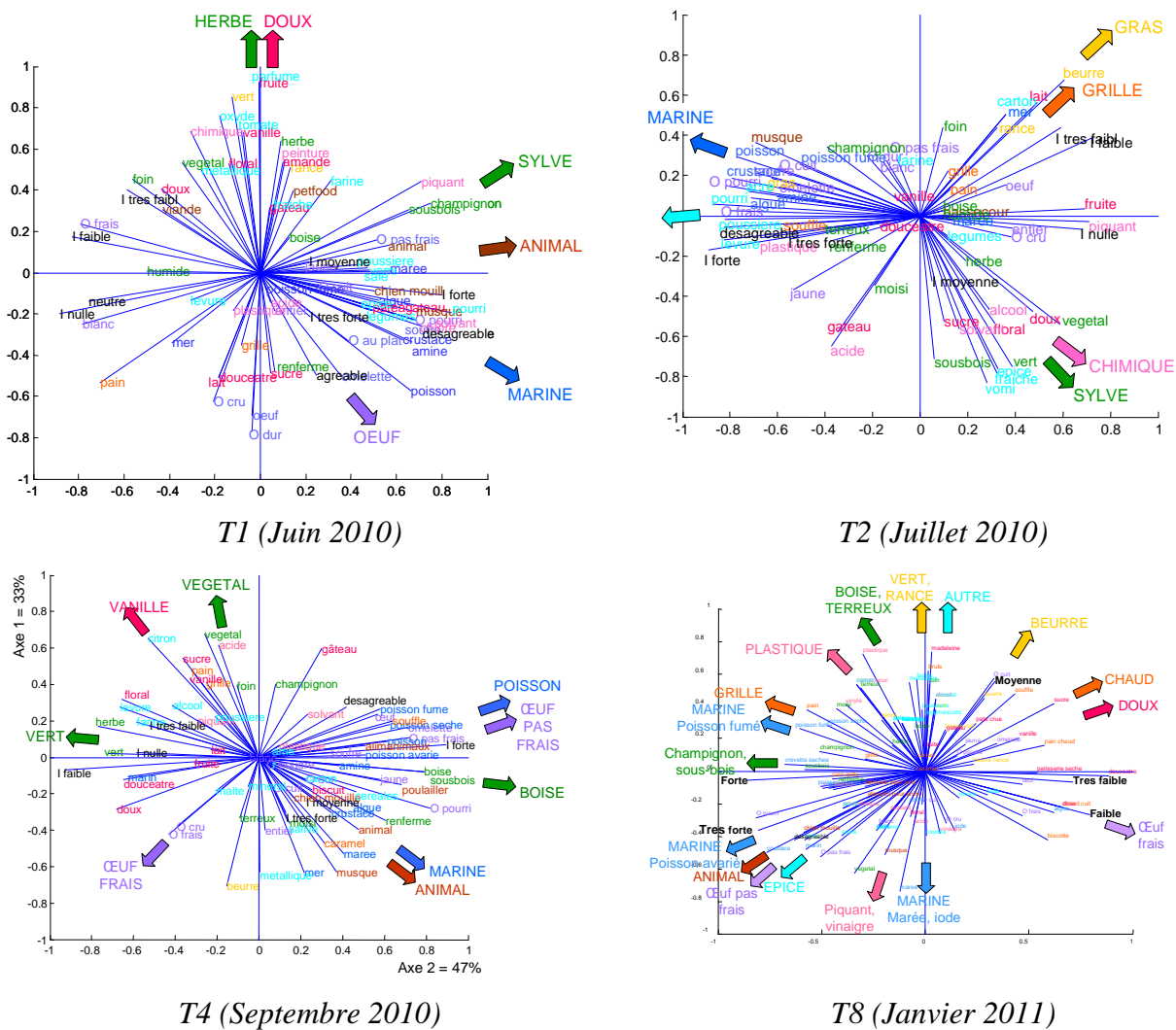


Figure 37 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre à T1, T2, T4 et T8

La superposition mentale des graphiques de descripteurs Figure 37 avec celui des poudres Figure 36 permet de caractériser l'odeur des différentes poudres.

II.2.1.2. Intensité odorante des poudres

Ces 4 graphiques montrent une évolution dans l'intensité odorante des poudres selon l'axe 1. A chaque temps de stockage, les poudres d'entier et la poudre JB30 se caractérisent par une intensité forte à très forte, les poudres de jaune industrielles par une intensité moyenne et les poudres de jaune Bionov par

une intensité faible voire nulle. Il semble toutefois qu'une évolution de l'intensité odorante des poudres apparaisse au cours du stockage puisque les poudres Bionov sont caractérisées par une intensité 'nulle à très faible' à T1 et 'très faible à faible' à T8. La position de Jfraiche sur le graphique devrait nous permettre d'appuyer cette hypothèse. En considérant que cette poudre est un point fixe lors des analyses et qu'elle a toujours la même odeur, si la position des différentes poudres varie autour de cette référence, c'est donc que l'odeur des poudres a été modifiée. Or, il apparaît que Jfraiche, qui était confondue avec les autres poudres industrielles dont elle était issue à T1, est considérée comme étant proches des poudres Bionov à T8. L'odeur des poudres industrielles aurait donc changé au cours du stockage. A T8, la poudre référence est groupée avec les poudres de jaune Bionov qui ont une intensité odorante jugée régulièrement plus faible que les poudres industrielles. Ainsi, grâce à l'intensité odorante constante de la poudre référence, nous pouvons supposer que l'intensité odorante des poudres augmente au cours du stockage.

II.2.1.3. Qualité odorante des poudres

Parmi les 3 groupes formés par les juges, on retrouve le groupe le moins intense composé des poudres Bionov, excepté la poudre JB30-Av10 stockée à 30°C. Peu de descripteurs caractérisent les poudres produites sur la tour pilote Bionov à T0. Ceci provient principalement du fait que ces poudres ont une intensité assez faible donc les juges ont davantage de difficulté à percevoir et donc caractériser leur odeur. A T2, quelques descripteurs ressortent comme *lait*, *beurre*, *rance* avec également la notion *grillé*, *pain*. A T4, les poudres Bionov gardent plutôt une odeur d'*œuf frais* et à T8 une odeur *œuf frais*, *algue*, *biscotte*. La qualité odorante de ces poudres ne semble donc pas être altérée au cours du stockage. L'enrichissement des poudres en AGPI et la température de séchage ne semblent pas modifier l'odeur des poudres dans ces conditions de process. En effet, on peut se demander si l'analyse de ces mêmes poudres produites sur une tour industrielle aurait donné les mêmes résultats, du fait que leur intensité odorante aurait été plus forte donc mieux perceptible par les juges.

Le groupe de poudres d'intensité moyenne est constitué des poudres de jaune industrielles. A T1, les poudres industrielles sont différenciées selon leur âge. Les poudres fraîches de jaune Industrielles sont caractérisées par les descripteurs *œuf*, *œuf cru*, *œuf dur* et par des notes plutôt *agréable*, *sucré*, *lait*, *douceâtre*. Les poudres vieilles de jaune Industrielles sont caractérisées par des notes plutôt douces (*fruité*, *vanille*, *floral*, *amande*), vertes (*végétal*, *herbe*, *vert*) voire oxydées (*oxydé*, *peinture*, *rance*). L'oxydation des lipides induit généralement le développement de notes vertes, ce qui pourrait signifier que les lipides des poudres vieilles commenceraient à s'oxyder. A T2, on observe toujours la différenciation entre les poudres les plus récentes et les plus anciennes mais de façon moins marquée qu'à T1. Les poudres sont décrites par des termes se rapportant au *végétal* (*herbe*, *végétal*, *vert*, *sous-bois*, *foin*) notamment les poudres vieilles. On retrouve également des termes du pôle doux (*floral*, *sucre*, *doux*) à chimique (*alcool*, *solvant*). A T4, les poudres de jaune industrielles ont une odeur *vanille*, *pain*, *gâteau* avec des notes *végétal*, *foin*, *champignon*. Les descripteurs *oxydé*, *rance* qui auraient pu laisser penser à un début d'oxydation ne sont plus utilisés. Enfin, à T8, les poudres de jaune industrielles sont plutôt décrites par des termes *beurre*, *beurre cuit*, *beurre rance*, *soufflé*, *pain chaud*, *sucre*, *vanille*, *pâte crue*. Il semble donc qu'avec la durée de stockage, les notes *végétales* aient disparu au profit de notes *douces*.

Dans le dernier groupe, se trouvent les poudres d'entier et la poudre JB30-Av10 avec des intensités odorantes fortes. A T1, les poudres d'entier sont davantage décrites par des termes du pôle sylvé (*champignon, sous-bois*), du registre animal (*animal, chien mouillé*) ou marin (*crustacé, aminé, poisson*). De manière générale, l'odeur est assez *désagréable, œuf pas frais*. A T2, la poudre d'entier est toujours décrite avec des notes *marines* telles que *poisson, crustacé, algue, aminé, poisson fumé*. On note également l'utilisation de descripteurs se rapportant à l'œuf (*œuf cuit, omelette, œuf frais*), avec une tendance plus marquée aux odeurs *désagréables, pourri, œuf pourri, soufflé*. A T4, les poudres d'entier sont décrites par des descripteurs tels que *poisson, œuf pas frais, désagréable*. A T8, les poudres d'entier sont toujours décrites par des notes *marine (poisson avarié, marin, crustacé, aminé) animal (chien mouillé, musqué, aliments pour animaux, aliments pour poisson), œuf pas frais* et *épicé*. On note aussi des notes *piquante, acide, vinaigre, chimique*, de manière générale une odeur *désagréable*. La poudre de jaune Bionov stockée à 30°C est décrite de la même manière que les poudres d'entier avec des descripteurs *marin* tels que *marée, crustacé, algue* ou encore au registre animal avec des termes comme *animal, musqué, chien mouillé, poulailler* à T4 ou *plastique, vinyle, caoutchouc* mais aussi *poisson fumé* et *moisi, terreux* à T8.

II.2.1.4. Conclusion des analyses sensorielles sur les poudres

Depuis le premier mois de stockage, les poudres d'entier ont toujours eu une intensité odorante forte, les poudres de jaune industrielles une intensité moyenne et les poudres de jaune Bionov une intensité très faible. La poudre fraîche a servi de référence lors des analyses puisqu'elle est considérée comme ayant toujours la même odeur. En considérant que cette poudre est un point fixe lors des analyses, si la position des différentes poudres varie autour de cette référence, c'est donc que l'odeur des poudres a été modifiée. Nous pouvons donc supposer qu'il y a eu un déplacement de toutes les poudres vers des intensités odorantes plus fortes sans qu'il y ait eu une réelle modification de la qualité de l'odeur des poudres, seule l'intensité odorante des poudres augmenterait donc au cours du stockage.

Les poudres d'entier sont décrites par des notes *animal, marine*. Le blanc d'œuf semble plutôt apporter une odeur *désagréable*.

Les poudres de jaune industrielles sont décrites par des notes à la fois douces (*vanille, pain, beurre*) et vertes (*verte, champignon, boisé*).

Les poudres de jaune Bionov ont assez peu de descripteurs caractéristiques du fait de leur faible intensité odorante. Le seul descripteur pouvant ressortir est *œuf frais*. L'ajout d'AGPI ne semble pas modifier les propriétés odorantes des poudres de jaune. Plagemann *et al.* (Plagemann *et al.*, 2011) ont observé que malgré des régimes alimentaires variés, aucune différence n'était perçue en analyse sensorielle. De même, l'augmentation de la température de séchage ne modifie pas les propriétés odorantes des poudres. En revanche, le stockage à 30°C modifie de manière importante l'odeur des poudres. Elles ont une intensité odorante forte et des descripteurs proches de ceux utilisés pour décrire les poudres d'entier.

II.2.1.2 . Test sur poudres réhydratées

Les résultats du test de catégorisation des poudres réhydratées réalisé sont représentés sur la Figure 38 :

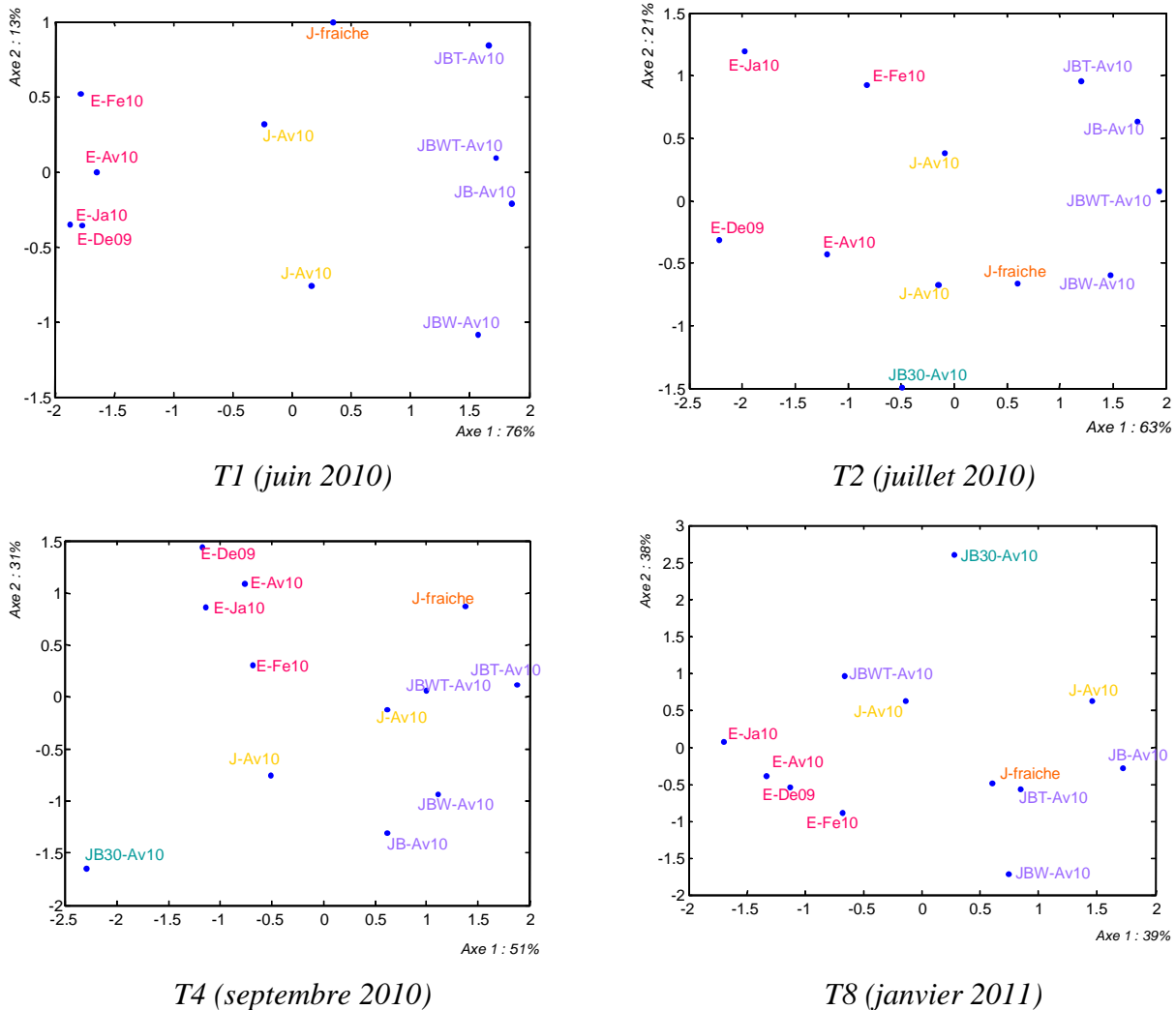
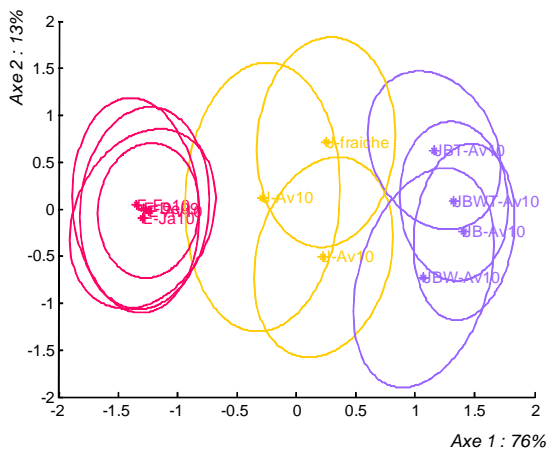


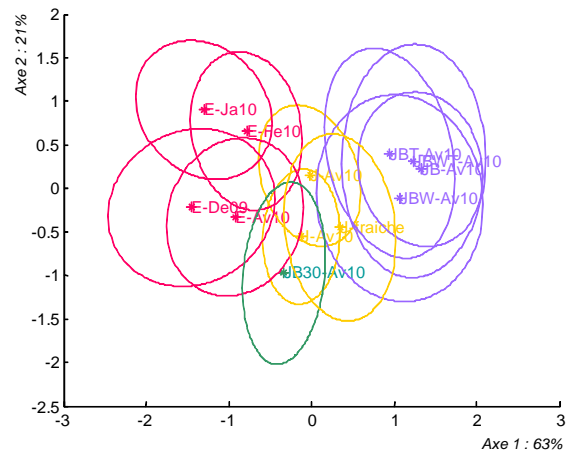
Figure 38 : Répartition des poudres d'œufs réhydratées selon leur proximité odorante résultant du test de catégorisation réalisés à T1, T2, T4 et T8

De même que pour le test sur poudres, il apparaît que la meilleure représentation des résultats est obtenue avec 3 axes. La somme des 2 premiers axes représente respectivement 89%, 84%, 82% et 77% pour T1, T2, T4 et T8. Les 2 premiers axes représentent donc un fort pourcentage de l'information totale.

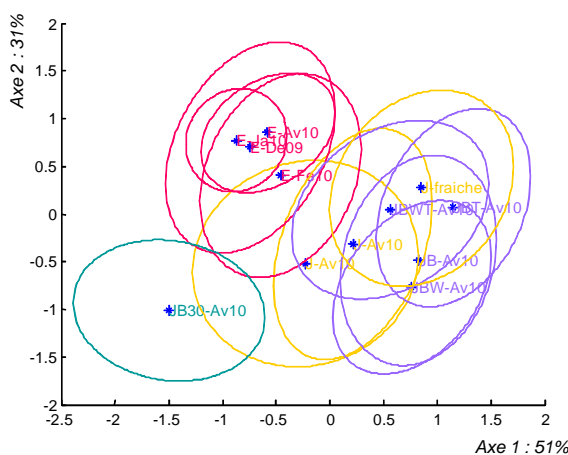
Le graphique avec les ellipsoïdes de confiance permet ensuite de déterminer la proximité des poudres entre elles (Figure 39).



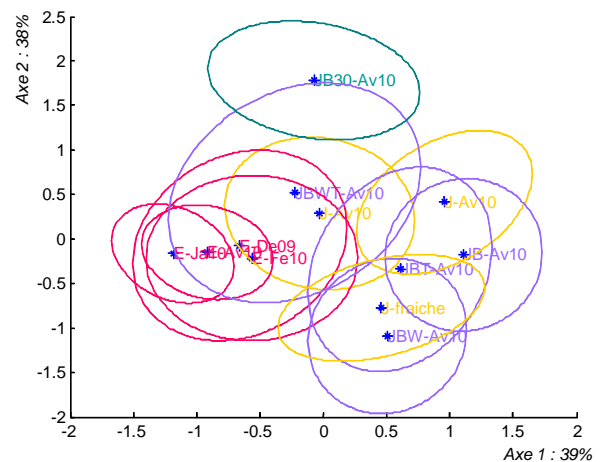
T1 (juin 2010)



T2 (juillet 2010)



T4 (septembre 2010)



T8 (janvier 2011)

Figure 39: Représentation des distances entre les poudres réhydratées selon leur proximité odorante et ellipsoïdes de confiance associés résultant du test de catégorisation pour T1, T2, T4 et T8

Positionnement des témoins cachés et Validité du test

Les témoins cachés ont toujours été appariés. Il semble donc que les juges aient pu détecter des différences entre les poudres. Néanmoins, certaines ellipsoïdes sont assez importantes ce qui montre que le jury a tout de même eu du mal à être consensuel.

Positionnement des poudres et Tailles des ellipsoïdes

D'une manière générale, les ellipsoïdes de confiance des poudres réhydratées sont plus grands que ceux des poudres. Les juges ont donc eu davantage de difficultés pour former des groupes que lors du test sur poudre. Nous pouvons supposer que la présence d'eau entraîne une diminution de la libération des composés volatils dans l'espace de tête et une rétention dans la matrice.

Aux 4 temps de stockage, les poudres d'entier sont toujours perçues comme identiques, de même que les poudres de jaune industrielles et les poudres Bionov excepté la poudre JB30 qui est clairement séparée des autres poudres réhydratées Bionov. On peut également noter la taille de l'ellipsoïde de la poudre réhydratée JBWT à T8 qui semble traduire un désaccord des juges quant à sa position. Il est possible que cette poudre commence à voir son odeur évoluer différemment des autres poudres Bionov. A

partir de T4, les poudres de jaunes réhydratées industrielles sont associées aux poudres réhydratées Bionov. On observe donc le même phénomène que pour le test sur poudre.

Au cours du stockage, l'effet du lieu de production semble se gommer ; l'ajout d'AGPI et la température de séchage ne semblent pas influencer l'odeur des poudres réhydratées. En revanche, le stockage à 30°C modifie les propriétés aromatiques des poudres réhydratées.

La confrontation du positionnement des poudres réhydratées avec le graphique des descripteurs permet de caractériser la qualité de l'odeur des poudres (Figure 40) :

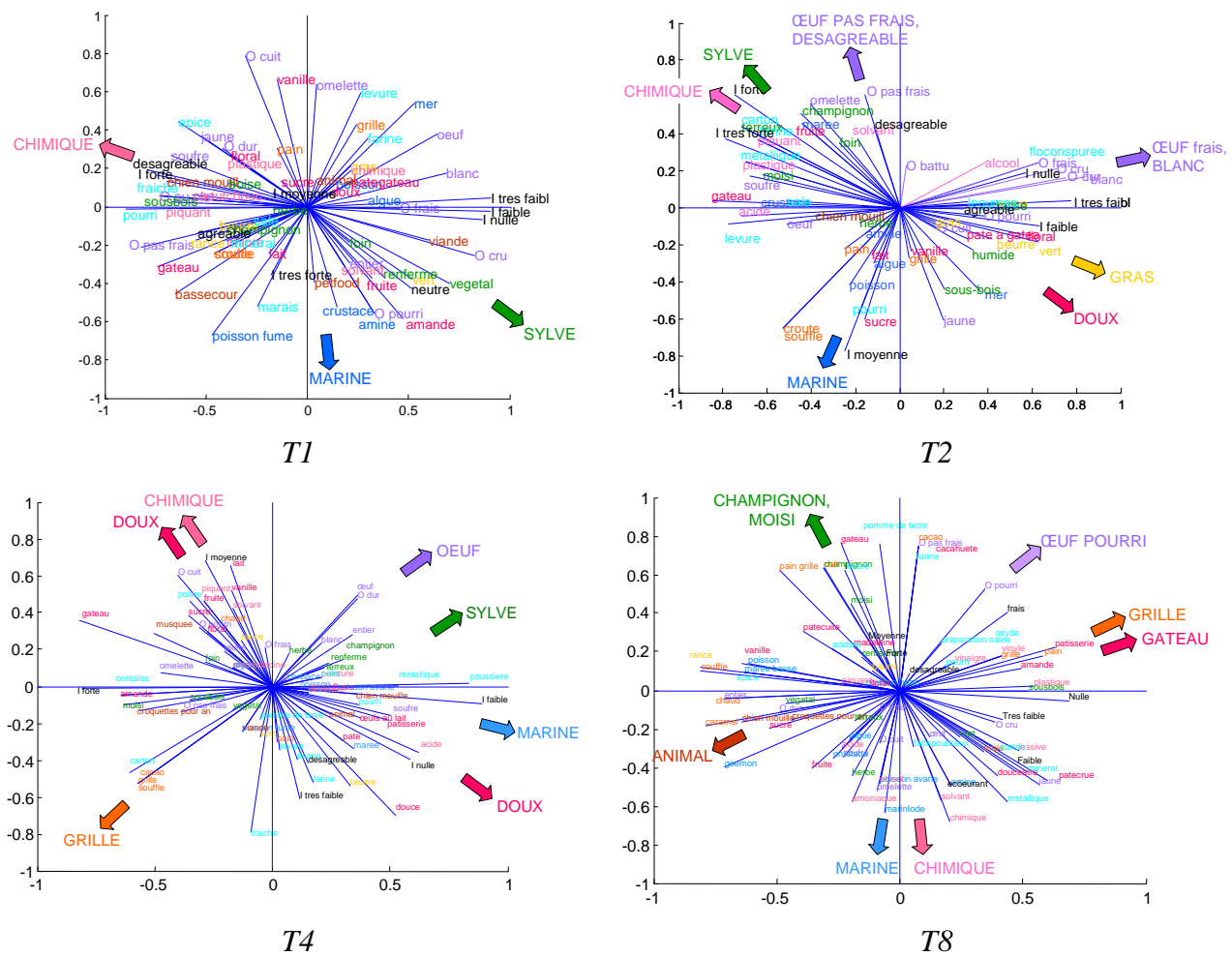


Figure 40 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre réhydratée à T1, T2, T4 et T8

Intensité odorante des poudres réhydratées

A T1, on retrouve les mêmes tendances que dans le test sur poudre avec une intensité odorante forte pour les poudres d'entier, une intensité odorante moyenne pour les poudres de jaune industrielles et une intensité faible pour les poudres de jaune Bionov.

Qualité odorante des poudres

A T1, les poudres d'entier sont caractérisées par des notes *désagréable, chien mouillé, soufré*. On retrouve aussi des notes *plastique, caoutchouc, piquant*. A T2, on retrouve les mêmes descripteurs, en revanche à T4, un changement dans la nature des descripteurs employés est observé. Les poudres d'entier sont toujours décrites par des termes *chimique (piquant, solvant)* mais également *œuf cuit, œuf pourri et doux (lait, vanille, sucré, fruité, floral)*. A T8, les poudres d'entier sont décrites par des termes plutôt animal (*chien mouillé, croquettes pour animaux*).

A T2, la poudre de jaune Bionov stockée à 30°C est définie comme *poisson, algue, aminé* voire *pourri* mais avec une notion de *pain, croûte, soufflé*. A T4, elle est caractérisée par des descripteurs *carton, cacao, grillé, soufflé* et *croquettes pour animaux* et à T8 par des notes *moisi, champignon, œuf pas frais*.

A T1, les poudres de jaune industrielles ne sont pas très clairement caractérisées. On retrouve des descripteurs associés à la mer tels que *poisson fumé, crustacé, aminé*, ainsi que des descripteurs du pôle doux tels que *vanille, sucré, fruité, amande*. A T2, elles sont caractérisées par des notes douces (*vanille, lait*), on ne retrouve plus les notes marines. A partir de T4, les poudres industrielles sont confondues avec les poudres Bionov.

A T1, les poudres de jaune Bionov sont relativement peu décrites du fait de leur faible intensité odorante. On retrouve tout de même quelques termes associés au pôle sylvé tels que *foin, végétal, renfermé*. A T2, elles sont décrites comme *œuf frais, œuf cru* avec une légère tendance *grasse (beurre, vert, gras)* et *douce (vanille, pâte à gâteau)*.

A T4, toutes les poudres de jaune (Bionov + industrielles) sont décrites par des termes assez variés tels que *œuf dur, renfermé, champignon, métallique, poussière, pâtisserie, marée, acide, douce...* Cette diversité de termes laisse penser qu'il doit être difficile pour les juges de décrire ces poudres précisément. A T8, les poudres de jaune ont des descripteurs *grillé, gâteau, chimique*.

Conclusion des analyses sensorielles sur les poudres réhydratées

En conclusion, il apparaît que la réhydratation des poudres entraîne une diminution de leur intensité odorante. De ce fait, les différences entre les poudres industrielles et les poudres Bionov ne sont plus perçues contrairement au test sur poudre. En revanche, la poudre stockée à 30°C reste isolée comme pour le test sur poudre. L'augmentation de la température de stockage modifie donc profondément les qualités odorantes des poudres. Les poudres d'entier réhydratées sont également toujours clairement identifiées et caractérisées par des termes plutôt *désagréable*. Le blanc a donc une importance certaine dans l'odeur des poudres.

II.2.1.3. Génération d'une liste de descripteurs pour la caractérisation sensorielle des poudres d'œuf

En complément des analyses sensorielles, les descripteurs générés par les juges au cours des séances (sur poudre et poudre réhydratée) ont été compilés et il apparaît que certains termes peuvent être regroupés par famille d'odeur. Ainsi, 8 types d'odeur ressortent clairement, il s'agit des pôles :

- œuf (*jaune, blanc, omelette, œuf dur, œuf périmé*)
- marine (*aminé, poisson, algue, marée, iodé, crustacé, iodé, poisson avarié*)
- animal (*animal, chien mouillé, croquettes pour animaux, musqué*)
- gras (*beurre, lait, rance, vert*)

- pyrogéné (*grillé, pain, soufflé*)
- doux (*gâteau, pâtisserie, sucré, vanille, caramel, floral, fruité, douceâtre, amande*)
- chimique (*chimique, piquant, acide, solvant, soufré, chloré, peinture, plastique, caoutchouc*)
- sylvé (*champignon, boisé, sous-bois, renfermé, moisi, terreux, végétal, herbe coupée, foin*)

Enfin, il existe d'autres descripteurs mais qui n'ont pas de point commun et ne peuvent donc pas être regroupés. A titre d'exemple, nous pouvons citer les descripteurs *épicé, farine, levure, poussière, oxydé, métallique, minéral...*

II.2.2 Identification des composés volatils

Les poudres ont été analysées aux 4 temps de stockage par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et à l'olfactométrie. Les composés volatils identifiés dans les poudres sont donnés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Composés volatils identifiés dans les poudres d'œuf selon leur spectre de masse (SM), leur indice de rétention linéaire (IRL) ou le passage de standards (STD). Une croix indique que le composé a été identifié dans la poudre correspondante. OL : oxydation des lipides, RM : réaction de Maillard, RM/AA : dégradation des acides aminés lors de la RM, Alim : alimentation de la poule. Cont : contamination. A :(Plagemann *et al.*, 2011), B :(Macleod & Cave, 1975), C :(Warren *et al.*, 1995), D :(Matiella & Hsieh, 1991), E :(Cerny & Guntz, 2004)

N° CAS	Composés volatils	IRL DB-WAX	E	J	JB	JB30	JBT	JBW	JBWT	Méthode d'identification	Origine supposée	Présence dans les œufs d'après la bibliographie
109-66-0	Pentane	498	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
110-54-3	Hexane	589	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		C
75-50-3	Triméthylamine	606	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Alim	
74-93-1	Methanethiol	643	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	RM/AA	
142-82-5	Heptane	692	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B C
111-65-9	Octane	796	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B
123-38-6	Propanal	801	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL + RM/AA	B
67-64-1	2-propanone	816	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
78-84-2	2-méthylpropanal	816	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM/AA	B C
123-72-8	Butanal	867	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		C
111-84-2	Nonane	894	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B D
78-93-3	2-butanone	904	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	B
96-17-3	2-méthylbutanal	913	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM/AA	B C D
590-86-3	3-méthylbutanal	917	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM/AA	C D E
67-63-0	2-propanol	937	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
64-17-5	Ethanol	937	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
71-73-2	Benzene		X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Cont	B D
431-03-8	2,3-butanedione	985	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	E
110-62-3	Pentanal	987	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	C D
107-87-9	2-pentanone	988	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
124-18-5	Decane	990	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B D
80-56-8	α-pinene	1017	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
108-88-3	Méthylbenzene	1034	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	Cont	C D
600-14-6	2,3-pentanedione	1060	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
624-92-0	Diméthyl disulfide	1064	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	AA	B C D
66-25-1	Hexanal	1074	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	C D E

1120-21-4	Undecane	1080	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B
497-03-0	(E)-2-methyl-2-butenal		X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
	2-β-pinene	1095	X	X	X	X	X	X	X			
100-41-4	Ethylbenzene	1118	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Cont	B D
106-42-3	1,4-dimethylbenzene	1125	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	Cont	D
108-38-3	1,3-dimethylbenzene	1131	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Cont	D
13466-78-9	d-3-carene	1138	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
71-36-3	1-butanol	1143	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
106-35-4	3-heptanone	1147	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
616-25-1	1-penten-3-ol	1157	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
110-43-0	2-heptanone	1178	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
95-47-6	1,2-dimethylbenzene	1185	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Cont	C D
111-71-7	Heptanal	1179	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	C E
112-40-3	Dodecane	1186	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
5989-27-5	d-limonene	1192	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		D
290-37-9	pyrazine	1208	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	RM	
620-14-4	m-ethyltoluene		X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Cont	
611-14-3	2-ethyltoluene	1219	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	Cont	
3777-69-3	2-pentylfuran	1228	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	C D
928-68-7	6-methyl-2-heptanone	1234	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
71-41-0	1-pentanol	1252	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	D
6728-31-0	(Z)-4-heptenal	1257	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
100-42-5	Styrene	1250	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		D
622-96-8	1-ethyl-4-methylbenzene	1254	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
109-08-0	2-methylpyrazine	1261	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	
99-87-6	p-cymene	1263	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
108-67-8	1,3,5-trimethylbenzene	1274	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B D
111-13-7	2-octanone	1281	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
124-13-0	octanal	1283	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	C D E
629-50-5	tridecane	1286	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B C
116-09-6	1-hydroxy-2-propanone	1317	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
4312-99-6	1-octen-3-one	1314	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	E

1576-96-1	(E)-2-penten-1-ol	1318	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
123-32-0	2,5-dimethylpyrazine	1319	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	C
108-50-9	2,6-dimethylpyrazine	1322	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	B
18829-55-5	(E)-2-heptenal	1318	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
18402-82-9	(E)-3-octen-2-one	1318	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
1576-95-0	(Z)-2-penten-1-ol	1322	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
585-25-1	2,3-octanedione	1335	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
5910-89-4	2,3-dimethylpyrazine	1335	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	
409-02-9	6-methyl-5-hepten-2-one	1334	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
13925-00-3	Ethylpyrazine	1356	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	
111-27-3	1-hexanol	1359	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
3658-80-8	Dimethyl trisulfide	1408	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	AA	B
821-55-6	2-nonanone	1391	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
124-19-6	Nonanal	1394	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	C D E
629-59-4	Tetradecane	1391	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		B C
13360-64-0	2-ethyl-5-methylpyrazine	1395	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	
13925-03-6	2-ethyl-6-methylpyrazine	1395	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	
14667-55-1	2,3,5-trimethylpyrazine	1409	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	B
13925-07-0	2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine	1452	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	RM	
64-19-7	Acetic acid	1454	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	RM	
3391-86-4	1-octen-3-ol	1459	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	A
3268-49-3	Methional	1479	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM/AA	E
111-70-6	1-heptanol	1466	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
629-62-9	Pentadecane	1496	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
104-76-7	2-ethyl-1-hexanol	1501	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
693-54-9	2-decanone	1501	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
100-52-7	Benzaldehyde	1523	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM/AA	C
79-09-4	Propanoic acid	1544	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
4313-03-5	(E,E)-2,4-heptadienal	1551	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
109-97-7	1H-pyrrole	1529	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	RM	B
30086-02-3	(E,E)-3,5-octadien-2-one	1529	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	OL	
111-87-5	1-octanol	1561	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	OL	

67-68-5	Dimethyl sulfoxide	1582	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
544-76-3	Hexadecane	1598	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
107-92-6	Butanoic acid	1630	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	
5337-72-4	2,6-dimethylcyclohexanol	1606	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
96-48-0	γ -butyrolactone	1627	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
98-86-2	acetophenone	1653	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
5910-87-2	(E,E)-2,4-nonadienal		X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	OL	
25152-84-5	(E,E)-2,4-decadienal		X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL	OL	C E
60-35-5	acetamide	1774	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
142-62-1	Hexanoic acid	1857	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD	OL	A
100-51-6	Benzenemethanol	1884	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
67-71-0	Dimethyl sulfone	1833	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL		
111-14-8	Heptanoic acid		X							SM, IRL		C
1072-83-9	2-acetylpyrrole		X							SM, IRL	RM	
108-95-2	Phenol	1989	X	X	X	X	X	X	X	SM, IRL, STD		
	γ -nonalactone		X							SM, IRL		
616-45-5	2-pyrrolidinone		X	X						SM, IRL		
123-11-5	4-methoxybenzaldehyde	1982								SM, IRL, STD		
124-07-2	Octanoic acid	2039	X							SM, IRL, STD		
112-05-0	Nonanoic acid		X							SM, IRL		
65-85-0	Benzoic acid		X							SM, IRL		

Plus d'une centaine de composés volatils ont été identifiés dans les poudres d'œuf. Ces composés appartiennent à différentes classes chimiques dont notamment les alcools, aldéhydes, cétones, pyrazines, acides et quelques composés aminés et soufrés. Tous les composés volatils ont été identifiés dans toutes les poudres dans des proportions différentes. Il n'y a donc pas de composés typiques d'un type de poudre, mais c'est leur quantité qui va modifier l'odeur des poudres. Plagemann *et al.* (Plagemann *et al.*, 2011) ont analysé des jaunes d'œufs frais, dans lesquels ils ont identifiés 19 composés volatils, essentiellement des alcools et des composés soufrés. La présence de plusieurs composés issus de la réaction de Maillard (les pyrazines notamment) laisse supposer que le traitement appliqué aux œufs pour en faire des poudres pourrait générer la formation de nouveaux composés.

Les composés volatils de l'œuf sont majoritairement formés *via* la dégradation des acides aminés selon la réaction de Strecker ou l'oxydation des acides gras insaturés (Plagemann *et al.*, 2011).

Les composés volatils initialement présents dans les œufs coquille peuvent être modifiés et de nouveaux composés peuvent être créés lors du processus de transformation des œufs en poudre.

Lors du processus de séchage et lors du stockage, la température peut favoriser la réaction de Maillard conduisant à la formation de composés volatils tels que les furannes, pyranes, pyrroles, pyridine, pyrazine, thiazoles... (van Boekel, 2006).

La présence de nombreux acides gras peut, sous certaines conditions, conduire à la formation de composés volatils *via* les réactions d'oxydation des lipides. Les composés formés sont souvent qualifiés 'd'indésirables' car ils sont caractérisés par des notes odorantes *verte*, *rance*, *carton*... Les principaux composés volatils issus de l'oxydation des lipides sont l'hexanal, l'heptanal, le (Z)-4-heptenal, le (E)-2-nonenal, le (E,E)-2,4-decadienal, le 1-pentanol, le 1-octen-3-one... Ainsi, le propanal est un bon indicateur de la détérioration aromatique des huiles et du poisson qui sont des produits riches en acide gras omega-3, et l'hexanal un bon indicateur du degré d'oxydation des lipides de la viande et autres produits riches en acides gras omega-6 (Shahidi, 1998).

II.2.3. Quantification des composés volatils

Les résultats de la quantification des composés volatils dans les différentes poudres sont illustrés par les Figure 41 à Figure .

La Figure 41 représente la quantité totale de composés volatils dans les poudres.

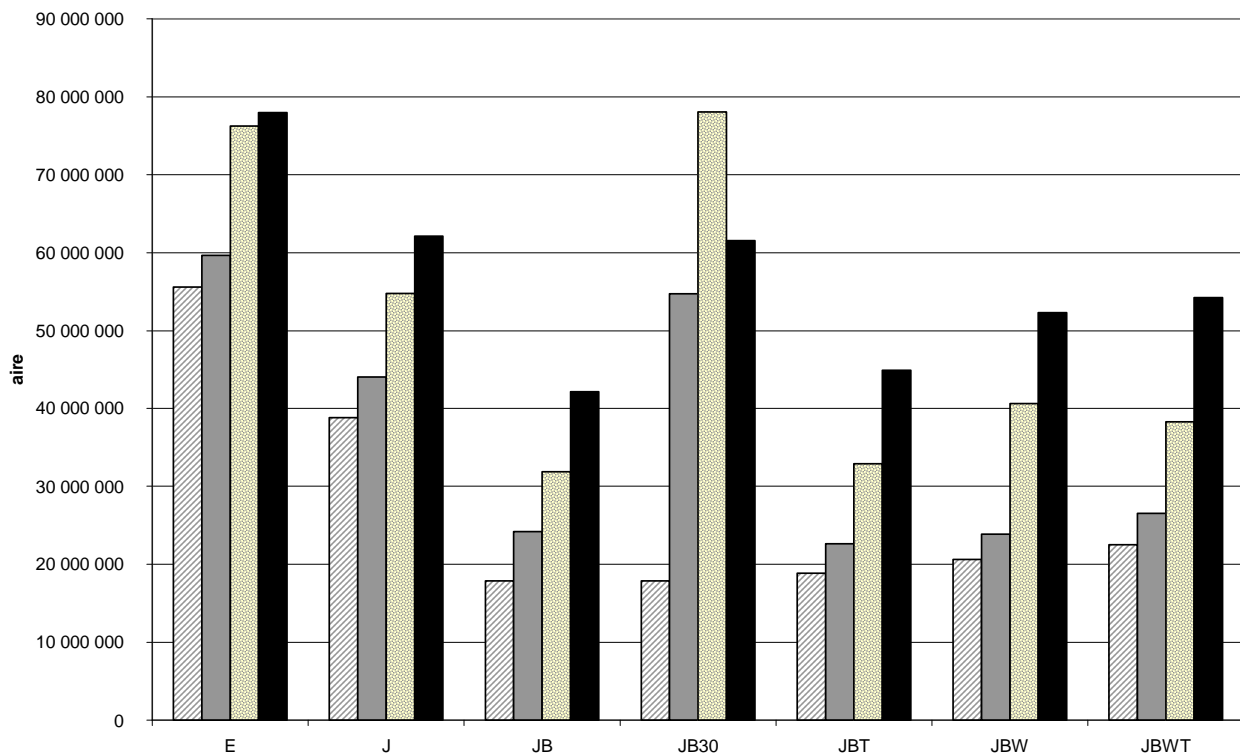


Figure 41 : Quantité totale (exprimée en aire) de composés volatils dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

On remarque que les poudres de jaune Bionov stockées à 15°C (JB, JBT, JBW et JBWT) possèdent une quantité totale de composés volatils inférieure celle de la poudre de jaune Bionov stockée à 30°C et à celle des poudres industrielles. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé lors des analyses sensorielles, où les juges avaient évalué la poudre d'entier comme ayant une intensité odorante très forte, la poudre de jaune industrielle une intensité odorante moyenne et les poudres de jaune Bionov une intensité odorante faible à nulle.

Le **lieu de fabrication** modifie donc les qualités aromatiques des poudres et ceci est perçu en analyse sensorielle. Le fait que les poudres industrielles aient une odeur plus forte que les poudres Bionov peut s'expliquer par le nombre plus limité de manipulations réalisé sur les poudres Bionov.

En revanche, la **température de séchage** et l'**enrichissement en AGPI** n'entraînent pas de modification importante de la quantité totale de composés volatils des poudres. Ceci correspond à ce qui avait été observé en analyse sensorielle puisque les poudres Bionov étaient toujours perçues comme identiques par les juges.

La poudre de jaune **stockée à 30°C** (JB30) était notée avec une intensité odorante moyenne à forte lors des analyses sensorielles, et effectivement cette poudre possède une quantité totale de composés volatils comprise entre celle de la poudre d'entier (intensité forte) et la poudre de jaune industrielle (intensité moyenne). La température de stockage a donc une influence très forte sur les propriétés aromatiques des poudres puisque cette poudre est la même que la poudre JB qui reste avec des quantités totales de composés volatils inférieures de 20 à 30 millions à celles de JB30.

On constate ensuite que la quantité totale de composés volatils augmente régulièrement avec la **durée de stockage** pour toutes les poudres (Figure 45).

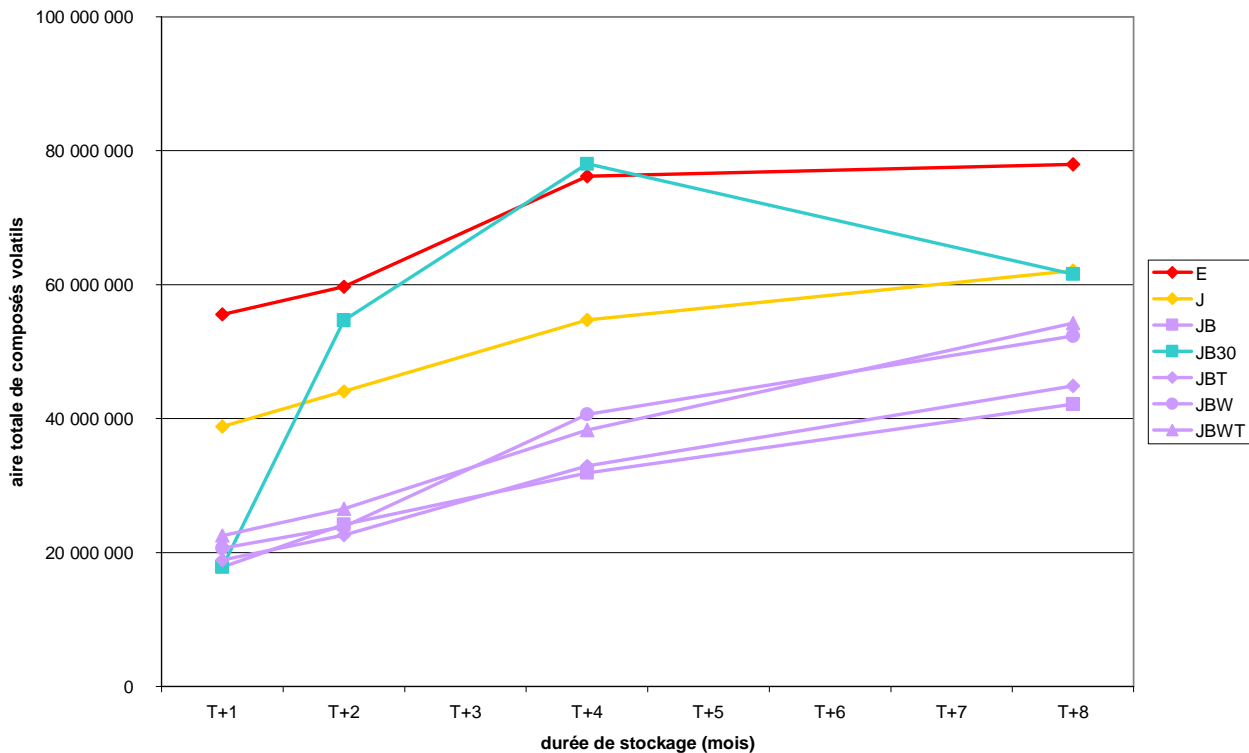


Figure 42 : Quantité totale de composés volatils (exprimée en aire) dans les poudres d’œuf au cours du stockage

Il semble que la quantité totale de composés volatils des poudres industrielles augmente davantage au début du stockage (de 1 à 4 mois) qu’à la fin (de 4 à 8 mois). En revanche, pour les poudres de jaune Bionov, l’augmentation semble régulière du début à la fin du stockage. Pour la poudre JB30, dès le premier mois de stockage à 30°C, on remarque une forte augmentation de la quantité de composés volatils. Cette quantité continue d’augmenter jusqu’à 4 mois de stockage puis diminue légèrement jusqu’à 8 mois. Il est assez délicat de conclure sur ces observations car il faudrait un point supplémentaire d’analyse après 8 mois de manière à définir si la quantité de composés diminue réellement après 4 mois de stockage ou si elle stagne. Dans tous les cas, la quantité totale de composés volatils a augmenté au cours du stockage, ce qui tend à confirmer notre hypothèse sur les résultats d’analyse sensorielle. En effet, nous avons observé que le positionnement des poudres les unes par rapport aux autres aux 4 temps de stockage était toujours le même (intensité odorante forte pour l’entier, moyenne pour les jaunes industriels et faible pour les jaunes Bionov) ; mais que la poudre fraîche référence, dont l’intensité odorante est toujours la même, se décalait des poudres de jaune industrielles (dont elle est issue) vers les poudres de jaune Bionov. Nous avons donc supposé que l’intensité odorante de toutes les poudres augmentait au cours du stockage, ce que confirment les analyses chromatographiques.

Nous pouvons maintenant davantage détailler les résultats de quantification, pour cela nous avons choisi de travailler par famille de composés chimiques.

Les composés présents en plus grande quantité dans les poudres d’œuf sont les composés carbonylés (aldéhydes, cétones) dont les quantités sont données Figure 43.

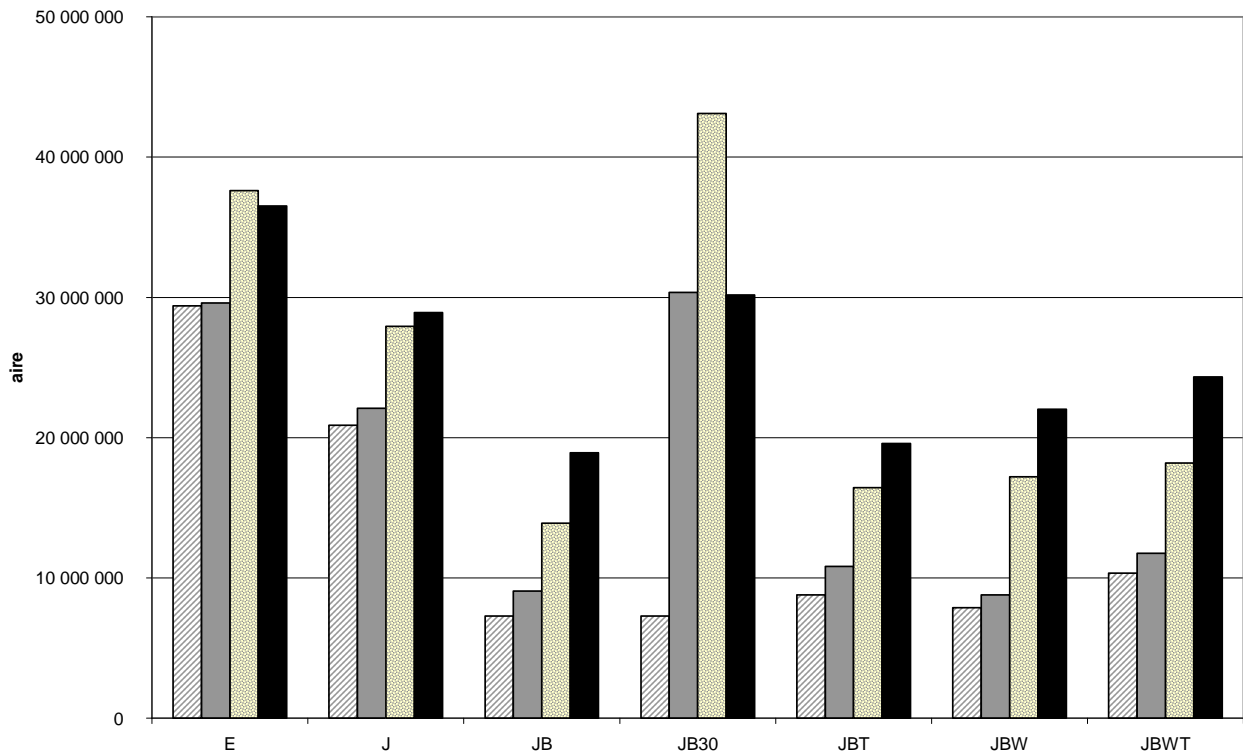


Figure 43 : Quantité de composés carbonyles (aldéhyde, cétone ; exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Le graphique représentant la quantité de composés carbonyles présente le même profil que celui pour la quantité totale de composés volatils. On retrouve la plus grande quantité de composés carbonyles dans la poudre d'entier et la poudre stockée à 30°C, puis dans la poudre de jaune industrielle et enfin dans les poudres de jaune Bionov. Les composés carbonyles représentent 50 à 60% de la quantité totale de composés volatils dans les poudres. La quantité de composés carbonyles augmente régulièrement au cours du stockage. Le *2-methylbutanal* + *3-methylbutanal* et la *2-propanone* + *propanal* + *2-methylpropanal* représentent la plus grande quantité des composés carbonyles (entre 70 et 80% de la quantité de composés carbonyles soit entre 40 et 50% de la quantité totale de composés volatils). Ces composés sont caractérisés par une odeur *grillée, maltée, cacao*. L'hexanal représente environ 10% de la quantité totale des composés carbonyles, ce qui est assez important. L'hexanal étant un bon indicateur du degré d'oxydation des lipides des produits riches en acides gras omega-6 et le propanal un bon indicateur de la détérioration aromatique des produits riches en acide gras omega-3 (Shahidi, 1998), nous allons particulièrement nous intéresser à ces composés.

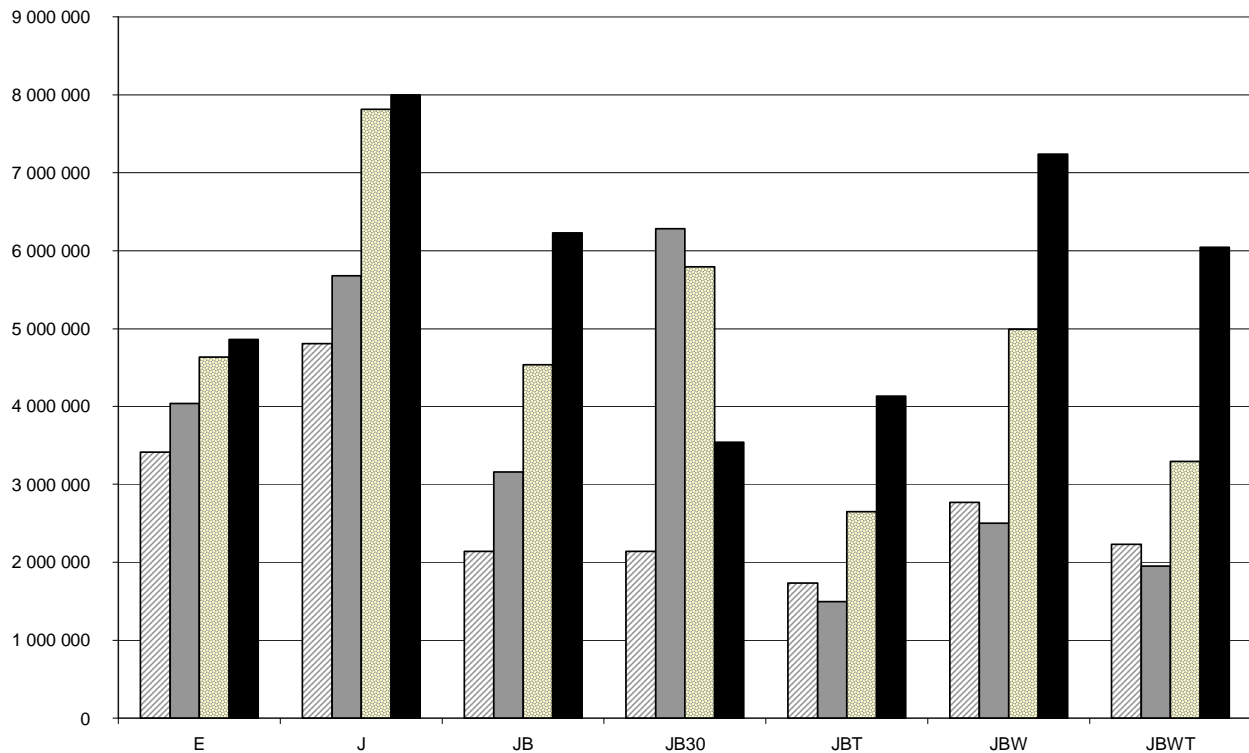


Figure 44 : Quantité d'hexanal (exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

La quantité d'hexanal augmente au cours du stockage, ce qui peut refléter une détérioration des acides gras omega-6 des poudres. La quantité d'hexanal dans les poudres de jaune, excepté pour JB30, augmente de façon beaucoup plus importante que dans les poudres d'entier. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de lipides, liée à la proportion de jaune, dans la poudre d'entier est moins importante que dans les poudres de jaune pures. La variation de la quantité d'hexanal est donc moins importante dans la poudre d'entier de par la présence du blanc. La modification de la quantité d'hexanal semble plus particulièrement modifiée pour les poudres JB, JBW et JBWT que pour la poudre de jaune industrielle ou la poudre JBT. La poudre de jaune stockée à 30°C voit sa quantité d'hexanal augmenter les 2 premiers mois de stockage puis diminuer jusqu'à 8 mois de stockage. L'hexanal est caractérisé par des notes *vertes*, *herbe coupée*.

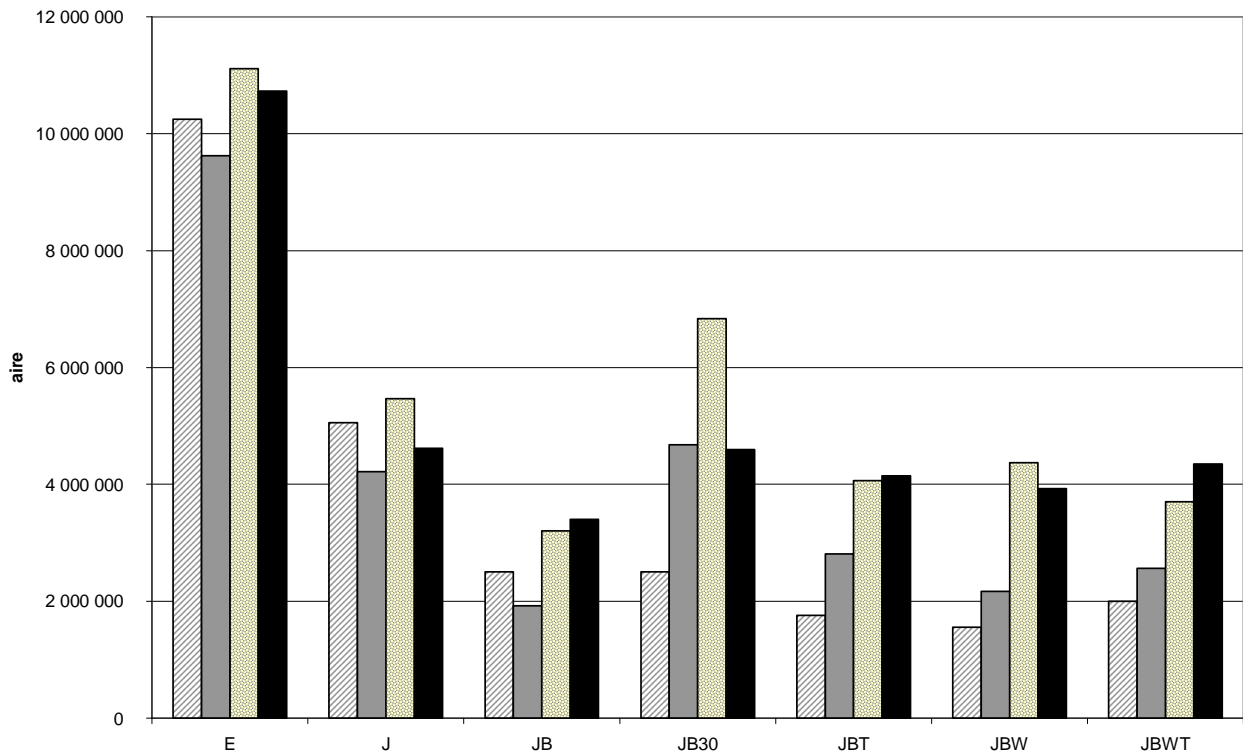
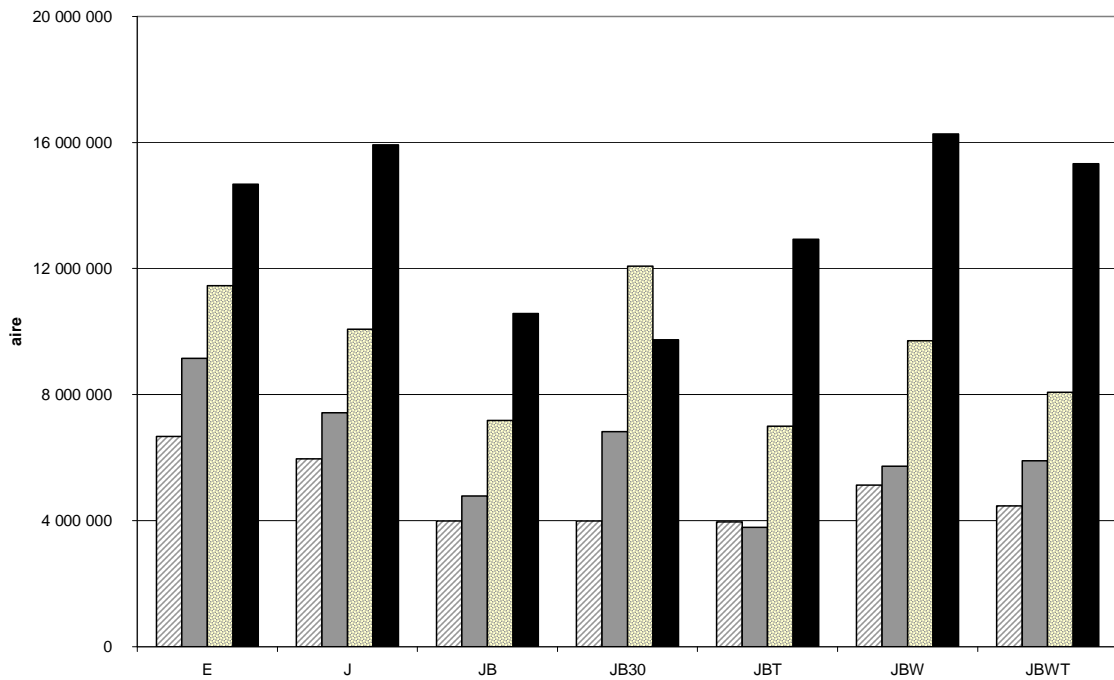


Figure 45 : Quantité de propanal + 2-propanone + 2-methylpropanal (exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Le pic correspondant au propanal est coélué avec la 2-propanone et le 2-methylbutanal. Il est donc plus délicat d'interpréter ces résultats. Il semble que pour les poudres industrielles, la quantité de propanal + 2-propanone ne varie pas au cours du stockage et soit supérieure à la quantité dans les poudres Bionov. Pour les poudres JBT, JBW et JBWT l'augmentation est plus nette au cours du stockage.

Figure 46 : Quantité d'alcools (exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)



Les alcools représentent entre 15 et 30% de la quantité totale de composés volatils. L'augmentation de la quantité d'alcools au cours du stockage est assez régulière pour la poudre d'entier alors qu'elle est beaucoup plus importante à la fin du stockage pour les poudres de jaune. La quantité d'alcools dans la poudre de jaune stockée à 30°C semble diminuer entre le 4^{ème} et le 8^{ème} mois de stockage.

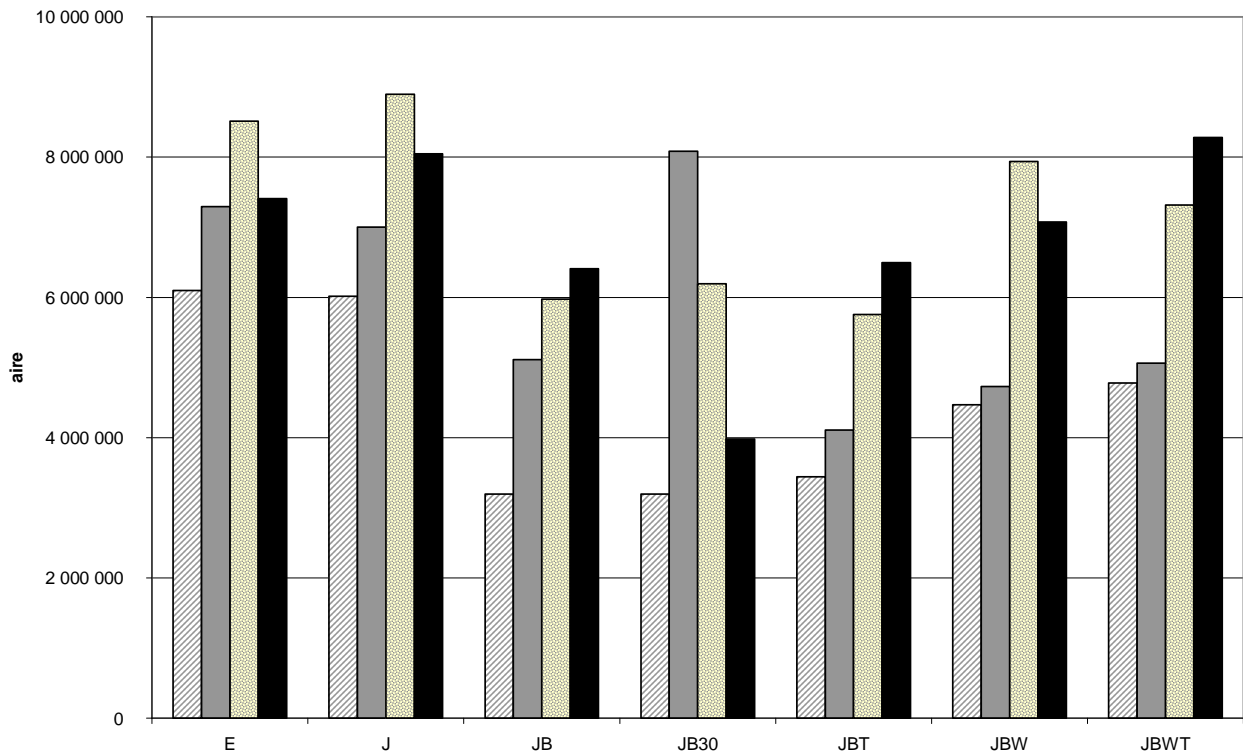


Figure 47 : Quantité d'hydrocarbures (exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

La quantité d'hydrocarbures dans les poudres d'œuf est de l'ordre de 15 à 20%. Cette quantité est relativement stable pour les poudres industrielles mais elle augmente dans les poudres de jaune Bionov.

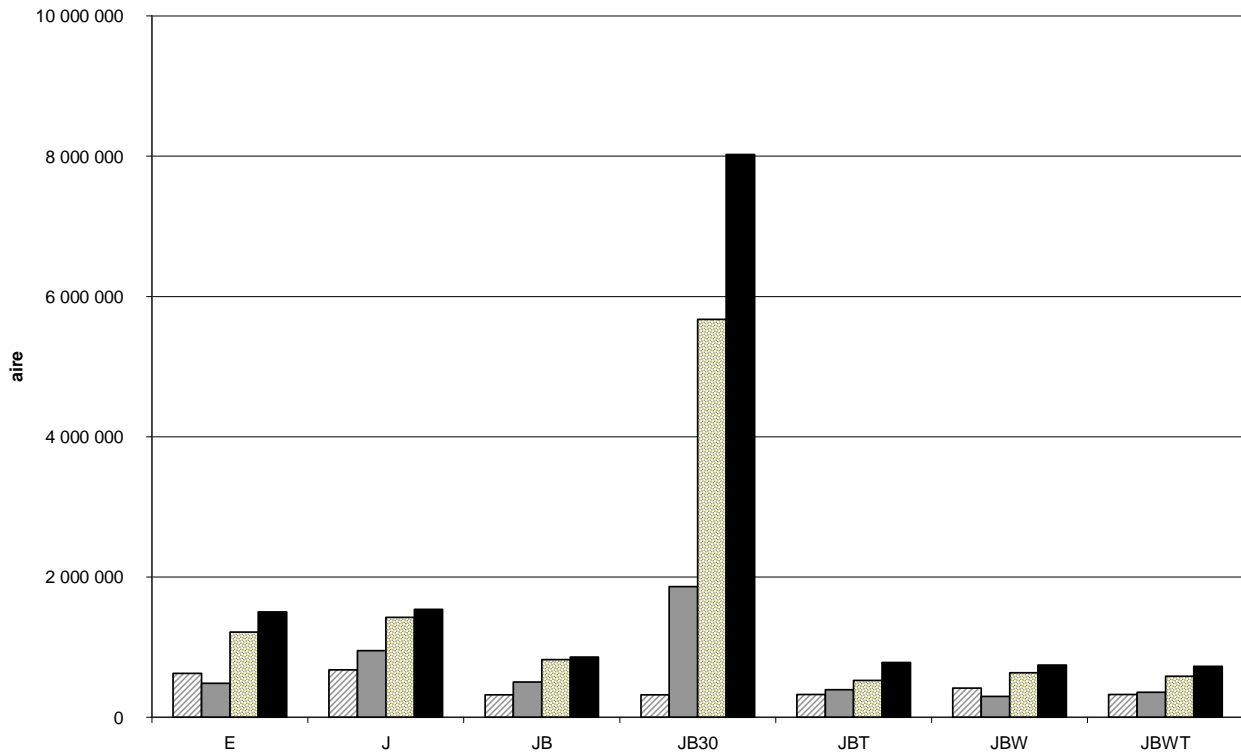


Figure 48 : Quantité d'acides (exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

La quantité d'acides représente 1 à 5% de la quantité totale de composés volatils sauf pour la poudre de jaune stockée à 30°C où pour les 4^{ème} et 8^{ème} mois de stockage elle représente respectivement 7 et 13% de la quantité totale des composés volatils. Cette augmentation de la quantité d'acide est due à l'augmentation de la quantité d'acide acétique qui représente à lui seul 75 à 90% de la quantité totale des acides. L'acide acétique est caractérisé par une odeur *vinaigrée*.

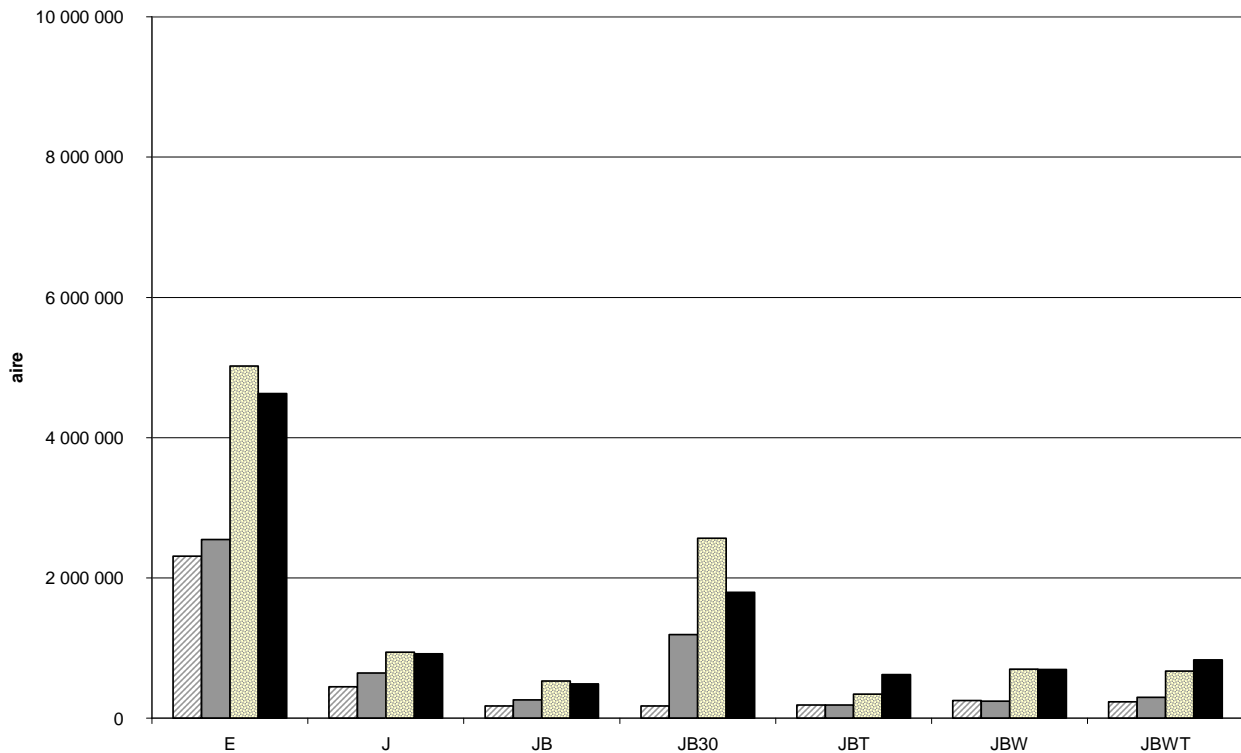


Figure 49 : Quantité de composés de Maillard (pyrazine, pyrrole ; exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Les composés ayant pour principale voie de formation la réaction de Maillard sont les pyrazines, les furannes et les pyrroles dans la poudre d'œuf. Ces composés représentent 1 à 7% de la quantité totale de composés volatils. Il y a beaucoup plus de composés de Maillard dans la poudre d'entier et dans la poudre JB30 que dans les autres poudres de jaune. La réaction de Maillard a lieu entre un sucre réducteur et un groupement aminé. Elle se traduit par la formation de pigments bruns ou noirs (les mélanoidines) et de nombreux composés aromatiques. Le blanc d'œuf est composé d'environ 89% de protéines et 6% de sucres alors que le jaune est composé d'environ 30% de protéines et 3% de glucides (Thapon & Bourgeois, 1994), nous pouvons donc faire l'hypothèse que les réactions de Maillard sont favorisées dans le blanc d'œuf de par sa composition. La plus forte teneur en composés de Maillard de la poudre d'entier serait donc due à la présence du blanc d'œuf.

L'augmentation de la température et la durée d'exposition à cette température favorisent les réactions de Maillard. Le chauffage des poudres à 30°C durant le stockage a permis la génération de composés à notes grillée. En revanche, il ne semble pas que les poudres séchées à 180°C aient davantage de composés de Maillard que les poudres séchées à 160°C.

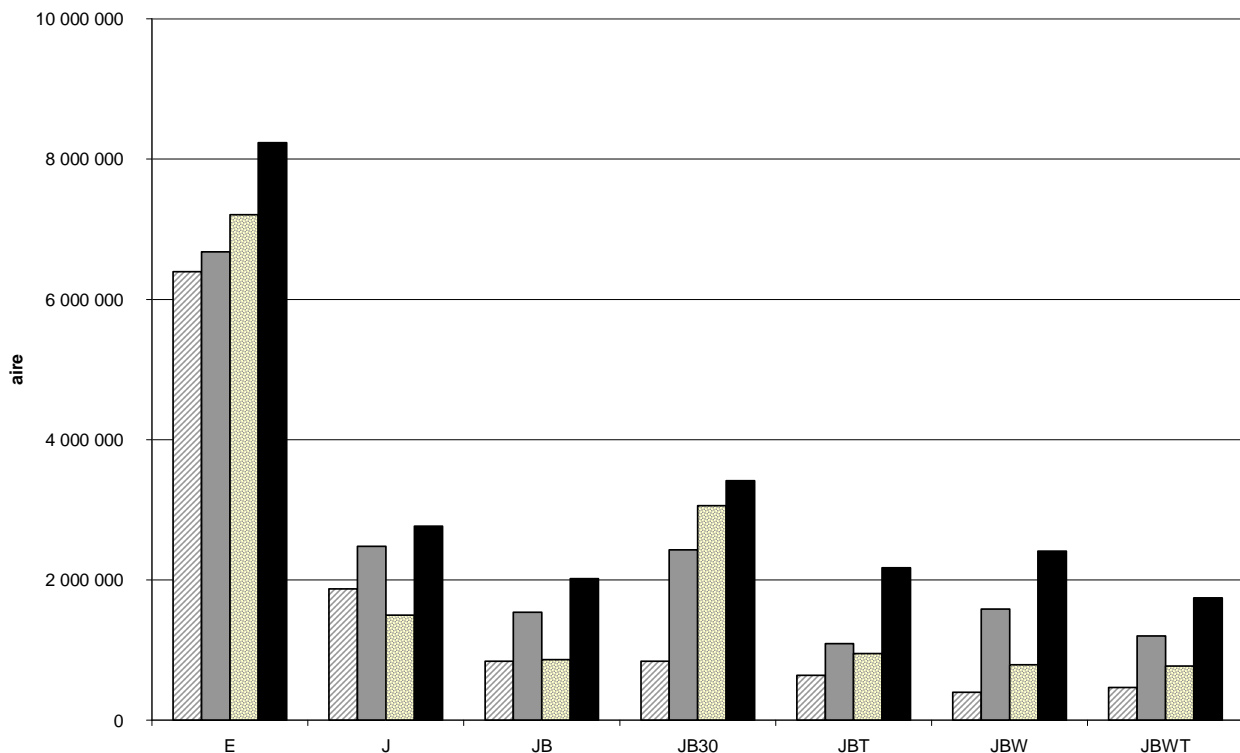


Figure 50 : Quantité de composés soufrés + triméthylamine (exprimée en aire) dans les poudres d'œuf en juin (rayé), juillet (gris), septembre (à pois) et janvier (noir)

Les composés soufrés et la triméthylamine représentent environ 1 à 6% de la quantité totale des composés volatils pour les poudres de jaune et 9 à 12% pour la poudre d'entier. C'est la triméthylamine qui représente l'essentiel de la quantité de ces composés. La triméthylamine est caractérisée par une odeur de *poisson pourri*. La présence de triméthylamine dans les œufs serait due à l'alimentation des poules. En effet, la sinapine est un composé amer, précurseur la triméthylamine, présent dans les graines de colza à relativement haute concentration (Nacz & Shahidi, 1992). Si l'alimentation comporte du colza, il y aura donc formation de triméthylamine.

Les composés soufrés sont régulièrement identifiés dans les œufs frais ou cuits (Macleod & Cave, 1975; Plagemann *et al.*, 2011; Umano *et al.*, 1990). Selon ces auteurs, les composés soufrés pourraient provenir de la dégradation d'acides aminés comprenant une fonction soufrée. Ceci pourrait expliquer la plus grande quantité dans la poudre d'entier. Nous pouvons ainsi supposer que les protéines se dégradent au cours du temps avec formation de composés comme le disulfure de diméthyle...

La quantité de ces composés augmente au cours du stockage.

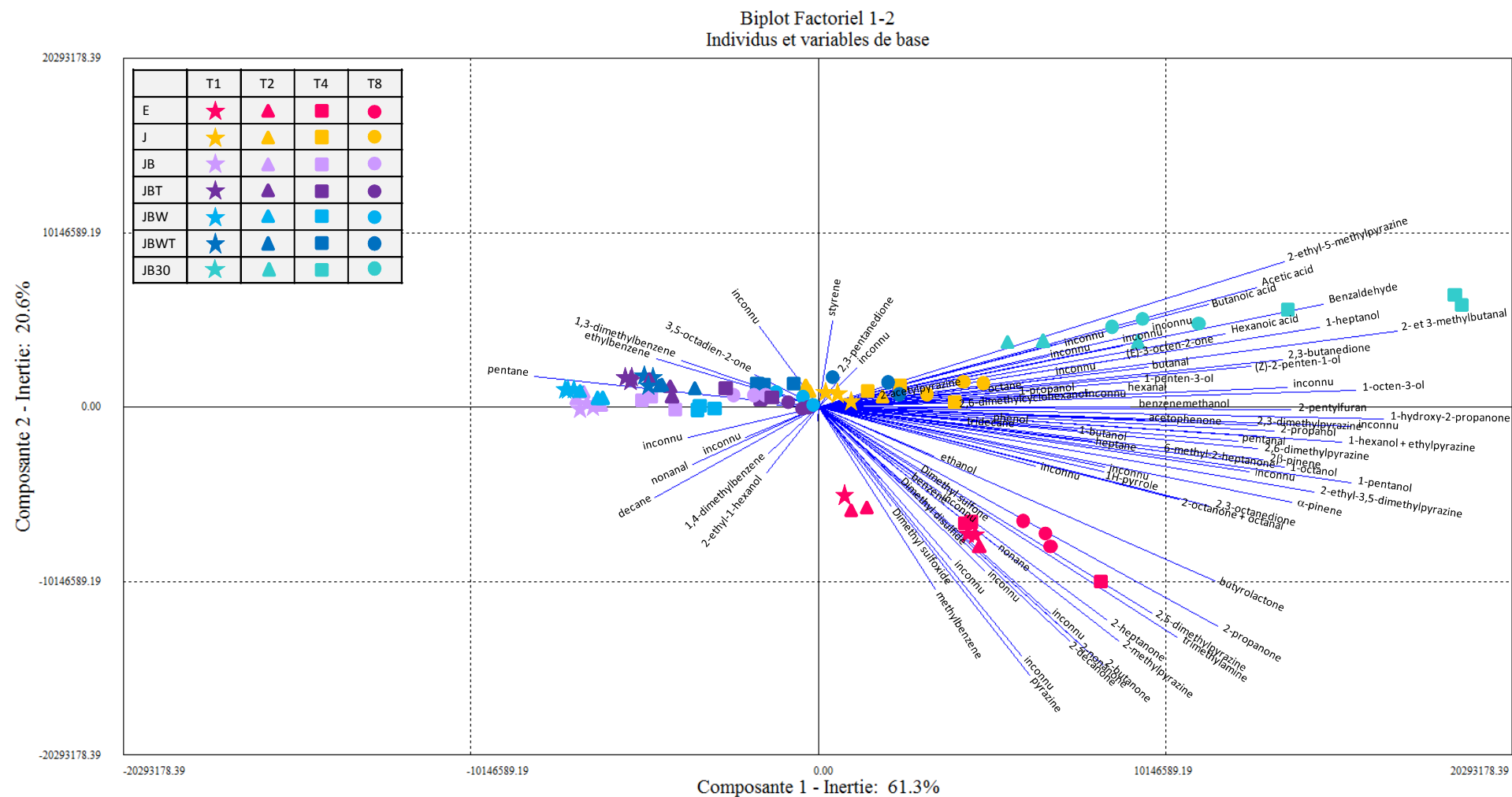


Figure 51 : Analyse en composantes principales sur la quantité des composés volatils des poudres d'œuf au cours du stockage (T1 : juin, T2 : juillet, T4 : septembre, T8 : janvier)

Pour résumer, l'analyse en composantes principales présentée Figure 51 nous permet de visualiser l'effet des différents paramètres testés sur la quantité de composés volatils des poudres d'œufs. Les 2 premiers axes nous permettent d'expliquer 81.9% de l'information totale. Les produits sont plutôt différenciés selon l'axe 1. La majorité des composés volatils est fortement corrélé avec l'axe 1, et se trouve sur la droite du graphique. Ceci signifie que les poudres situées à droite du graphique sont plus riches, quantitativement, en composés volatils que les poudres situées à gauche.

On remarque que 4 groupes de poudres apparaissent clairement :

- 1/ poudres Bionov (JB, JBT, JBW, JBWT)
- 2/ poudre de jaune industrielle (J)
- 3/ poudre de jaune Bionov stockée à 30°C (JB30)
- 4/ poudre d'entier

Toutes les poudres Bionov sont assez regroupées sur le graphique, ce qui signifie que leur teneur en composés volatils est assez similaire. Ceci rejoint les résultats observés en analyse sensorielle. Les produits de la tour Bionov sont corrélés avec assez peu de composés volatils, qui pour la plupart sont des hydrocarbures, peu odorants et probablement présents à cause de contamination.

La poudre de jaune industrielle est proche des poudres Bionov, ce qui signifie qu'elle a des propriétés proches mais que certaines variations sont observées. On peut supposer que c'est la quantité supérieure de composés volatils dans la poudre J qui est reflétée dans ce graphique.

La poudre de jaune JB30 est très différente de la poudre d'origine. On visualise donc parfaitement l'évolution de l'odeur de la poudre au cours du stockage, ce qui a également été observé en analyse sensorielle. La poudre JB30 est corrélée à l'axe 1 ce qui signifie que sa teneur en composés volatils est plus importante que celle de la poudre JB.

Enfin, la poudre d'entier est particulièrement isolée des autres poudres. Certains composés volatils sont corrélés à cette poudre, dont les principaux sont : la triméthylamine, la 2-propanone, la 2-butanone, la pyrazine, la 2-heptanone + dodecane, la 2-méthylpyrazine, la 2,5-diméthylpyrazine, la 2-nonanone, la 2-decanone et la butyrolactone, ainsi que des composés soufrés (diméthyl disulfide, diméthyl sulfone, diméthyl sulfoxyde).

Enfin, on observe très nettement sur cette ACP, l'évolution de l'odeur des poudres au cours du stockage, avec un déplacement des poudres vers la droite du graphique quand la durée de stockage augmente, donc vers des quantités de composés volatils plus importantes, ce qui confirme l'hypothèse formulée lors des résultats d'analyse sensorielle, sur l'augmentation de l'intensité odorante des poudres d'œufs au cours du stockage.

II.2.4. Identification des composés volatils odorants

Les composés volatils détectés par lors des analyses olfactométriques des extraits aromatiques de poudres d'œufs sont listés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Composés volatils odorants identifiés dans les poudres d'œuf par 8 juges entraînés. Les résultats sont exprimés en fréquence de détection FD (max = 8) et intensité odorante I (moyenne des notes des 8 juges, max = 9). Les descripteurs associés à chaque odeur sont également précisés. IRL : Indice de rétention linéaire.

Composés volatils	N°	Descripteurs	Durée de Stockage (mois)		E	J	JB	JBW	JBWT	JB30
			1	8	FD (I)	FD (I)	FD (I)	FD (I)	FD (I)	FD (I)
Triméthylamine	1	Poisson, Aminé, Poisson pourri, Chou, Saumon fumé	1	8	8 (6,5)	7 (3,3)	6 (2,3)	6 (2,4)	5 (2,2)	7 (5,1)
					6 (4,6)	5 (2,6)	6 (2,3)	6 (2,3)	3 (1,4)	
Methanethiol	2	Pâté pour chat, Poisson, Œuf pourri, Egouts	1	8	/	/	3 (0,6)	/	3 (0,7)	/
					3 (0,8)	3 (0,9)	/	4 (1,7)	4 (2,1)	
2-propanone + 2-methylpropanal	4	Grillé, Gâteau, Cacao, Vert, Plastique, Rance, Sous-bois	1	8	/	4 (1,4)	/	3 (0,5)	4 (0,7)	5 (2,3)
					4 (1,8)	3 (1,3)	3 (0,6)	/	5 (1,6)	
Inconnu IRL 853	5	Beurre, Vert, Sous-bois	1	8	/	/	3 (0,6)	/	/	/
					/	/	/	/	/	
Inconnu IRL 910	6	Vert, Pomme de terre	1	8	/	/	3 (0,5)	/	/	/
					/	/	/	/	/	
2-methylbutanal + 3-methylbutanal	7	Marqueur, Chimique Pieds, Vert, Sous-bois, Malté, Rance	1	8	8 (3,4)	7 (2,7)	4 (1,4)	4 (1,4)	5 (2,2)	7 (4,8)
					7 (3,8)	8 (4,6)	6 (3,5)	8 (4,2)	6 (3,3)	
Inconnu IRL 983	8	Chimique, Fruité, Souffré	1	8	/	/	/	3 (0,9)	/	/
					/	/	/	/	/	
2,3-butanedione	9	Beurré, Caramel, Vanille, Gras	1	8	7 (3,3)	6 (2,3)	3 (1,1)	3 (0,9)	7 (2,6)	7 (3,1)
					7 (3,3)	6 (2,6)	7 (3,2)	6 (2,6)	6 (2,8)	
Inconnu IRL 1010	10	Chocolat, Vomi, Champignon, Fleuri, Plastique, Souffré	1	8	/	3 (0,6)	/	3 (0,8)	/	/
					/	/	/	/	/	
α-pinene + Inconnu IRL 1052	11	Salive, Aminé, Frais, Menthe, Chimique, Herbe	1	8	5 (2,1)	/	4 (0,9)	/	4 (1,4)	3 (1,1)
					4 (1,3)	3 (0,8)	5 (1,4)	/	3 (0,9)	
Hexanal	12	Herbe, Vert, Végétal, Boisé, Souffré, Floral	1	8	4 (1,4)	5 (1,5)	4 (1,0)	/	3 (1,0)	4 (1,6)
					5 (2,4)	8 (3,3)	6 (2,9)	8 (3,3)	7 (2,4)	
1-butanol ?	13	Herbe, Alcool, Plastique, Marine, Vert	1	8	/	3 (0,6)	/	5 (1,0)	3 (0,6)	/
					/	/	3 (0,6)	/	/	
Inconnu IRL 1220	14	Vert, Œuf, Fruité	1	8	/	/	/	/	3 (0,6)	/
					/	/	/	/	/	
Composés volatils	N°	Descripteurs	Durée de Stockage (mois)		E	J	JB	JBW	JBWT	JB30
					FD (I)	FD (I)	FD (I)	FD (I)	FD (I)	FD (I)
(Z)-4-heptenal	15	Sous-bois, Vert,	1		7 (2,0)	6 (2,2)	4 (0,8)	5 (2,1)	5 (2,2)	

		Fermenté, Floral, Terreux, Champignon, Chou, Marin, Iodé	8	6 (2,8)	6 (2,6)	6 (2,9)	7 (2,8)	6 (3,9)	6 (2,7)
Inconnu IRL 1296	16	Chaud, Cuit, Vin fermenté, Noisette grillée	1 8	3 (0,4) /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /
1-octen-3-one	17	Champignon, Vert, Sous-bois, Soufré, Terreux	1 8	7 (3,6) 8 (5,0)	6 (3,8) 8 (4,1)	7 (3,4) 8 (4,6)	4 (2,5) 7 (4,0)	6 (2,1) 7 (5,0)	8 (4,6)
2,5-dimethylpyrazine + 2,6-dimethylpyrazine	18	Gaz, plastique, Solvant, Ethéré, Alcool, Chimique	1 8	3 (1,1) 3 (0,9)	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /
Inconnu IRL 1374	19	Grillé, Pain, Sucré, Vanille, Caramel, Biscuit	1 8	8 (6,2) 8 (6,1)	8 (5,1) 8 (5,6)	7 (3,3) 6 (4,3)	5 (2,8) 7 (4,2)	8 (5,3) 7 (5,0)	8 (5,1)
Dimethyl trisulfide	20	Végétal, Marqueur, Métallique, Floral, Concombre, Frais, Herbe coupée, Champignon, Métallique, Chou, Plastique	1 8	7 (3,0) 7 (4,0)	3 (0,9) 6 (3,1)	/ 5 (3,4)	5 (2,0) 7 (4,6)	3 (1,1) 7 (5,1)	6 (2,5)
2,3,5-trimethylpyrazine + (E)-2-octenal	21	Soufré, Métallique, Solvant, Plastique, Boisé, Moisi, Floral	1 8	/ 3 (1,0)	/ 4 (1,0)	/ /	/ 4 (1,3)	/ 4 (1,5)	/ 4 (1,3)
Inconnu IRL 1456	22	Pieds, Saucisson, Caramel, Fraise, Vert, Suave	1 8	/ /	/ 3 (0,6)	/ 3 (0,9)	/ /	/ /	/ /
1-octen-3-ol	23	Grillé, Terreux, Solvant, Marqueur, Végétal, Boisé, Saucisson	1 8	4 (1,3) 3 (1,2)	/ 4 (1,8)	/ /	/ 5 (2,2)	/ /	5 (1,8)
Inconnu IRL 1480	24	Renfermé, Solvant, Plastique, Acide, Citron	1 8	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /	5 (2,9)
Méthional	25	Champignon, Soufré, Vert, Grillé, Pomme de terre, Mousse, Rance	1 8	8 (4,8) 8 (5,3)	8 (4,9) 8 (5,8)	6 (2,6) 6 (4,1)	6 (3,1) 8 (4,8)	8 (5,1) 8 (5,8)	6 (3,6)
Inconnu IRL 1503	26	Solvant, Vert, Plastique, Terreux, Herbe, Floral	1 8	5 (1,8) /	/ 4 (2,3)	/ /	/ 3 (1,0)	/ 3 (1,3)	6 (4,1)
Inconnu IRL 1534	27	Solvant, Plastique, Javel, Fraîche, Marine, Colle, Algue	1 8	/ 4 (2,1)	/ 4 (2,9)	/ /	/ 4 (2,2)	3 (0,9) 3 (1,4)	6 (3,6)

Composés volatils	N°	Descripteurs	Durée de Stockage (mois)	E FD (I)	J FD (I)	JB FD (I)	JBW FD (I)	JBWT FD (I)	JB30 FD (I)
Inconnu IRL 1575	28	Vert, Mousse, Boisé, Concombre, Grillé	1 8	/ /	/ /	/ /	4 (0,9) /	/ /	/ /
Inconnu IRL 1615	29	Pieds, Grillé, Vanille, Caramel	1 8	4 (1,5) /	/ /	/ /	/ /	/ /	3 (0,6)
Inconnu IRL 1618	30	Grillé, Clou de girofle, Plastique, Beurré, Concombre	1 8	/ 5 (2,9)	/ /	/ /	/ /	/ /	4 (1,1)
Butanoic acid	31	Grillé, Floral, Pieds, Fumée, Viande cuite, Concombre	1 8	/ 4 (2,6)	/ /	/ /	/ /	/ /	3 (0,8)
Inconnu IRL 1659	32	Grillé, Vomi	1 8	3 (1,4) /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /
Inconnu IRL 1704	33	Solvant, Marqueur, Fruité, Banane, Sueur, Pieds, Caramel, Acre	1 8	/ /	/ 4 (1,2)	/ /	/ 5 (1,5)	/ /	/ 6 (3,5)
Inconnu IRL 1796	34	Grillé, Brûlé, Souffré, Musqué, Vert, Foin, Fruité, Chimique	1 8	3 (0,9) /	/ /	/ 4 (1,5)	/ /	/ /	3 (0,6)
Inconnu IRL 1826	35	Pieds, Chaud, Souffré, Grillé, Vanille, Mousse, Floral, Caramel	1 8	3 (0,5) 3 (0,9)	/ 5 (1,4)	3 (0,5) 3 (0,5)	/ 3 (0,9)	3 (0,4) 5 (2,0)	/ /
Inconnu IRL 1920	36	Fumée, Chimique, Floral, Solvant, Biscuit, Bonbon	1 8	/ /	/ 4 (1,3)	/ 3 (0,6)	/ /	5 (1,4) /	/ /
Inconnu IRL 1991	37	Solvant, Ethanol, Citron, Parfumé	1 8	/ /	/ /	/ /	/ /	3 (0,9) 3 (0,6)	/ /
Octanoic acid	38	Caramel, Grillé, Banane, Fraise, Floral	1 8	5 (2,1) 5 (2,6)	/ 8 (3,8)	/ 4 (1,6)	5 (2,7) 6 (2,1)	5 (2,3) 5 (2,4)	5 (2,0)
Inconnu IRL 2128	39	Grillé, Caramel, Floral, Chimique	1 8	/ 3 (1,1)	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /
Inconnu IRL 2161	40	Parfum, Floral, Solvant, Plastique, Moisi, Boisé	1 8	/ /	3 (0,5) /	3 (0,5) /	3 (0,6) /	/ /	/ /
Inconnu IRL 2196	41	Fruité, Pêche, Caramel, Boisé, Fraise	1 8	/ 5 (1,9)	/ /	/ 4 (2,3)	3 (0,9) 5 (1,8)	/ /	/ /
Inconnu IRL 2216	42	Cuir, Vert, Sous-bois, Plastique, Grillé, Terreux, Rance	1 8	/ /	5 (1,9) /	4 (1,1) /	3 (1,1) /	7 (3,4) /	/ /
Inconnu IRL 2251	43	Cuit, Grillé, Chaud, Fruité	1 8	3 (0,4) /	/ /	/ /	/ /	/ /	/ /
Inconnu IRL 2274	44	Cuir, Boisé, Chimique, Aminé, Plastique, Noix	1 8	/ /	/ /	/ /	4 (0,8) 4 (1,3)	4 (1,8) 4 (1,2)	4 (0,9)
Inconnu IRL 2399	45	Grillé, Cuir, Vin, Fermenté, Végétal	1 8	/ /	/ /	/ /	3 (0,6) /	/ /	/ /
Inconnu IRL 2491	46	Floral, Végétal, Frais	1 8	3 (1,7) /	4 (0,9) /	/ /	3 (0,4) /	/ /	/ /

Composés volatils	N°	Descripteurs	Durée de Stockage (mois)	E FD (I)	J FD (I)	JB FD (I)	JBW FD (I)	JBWT FD (I)	JB30 FD (I)
Inconnu IRL 2589	47	Grillé, Café, Solvant, Soufré, Boisé	1	/	/	/	3 (0,8)	/	
			8	/	/	/	/	/	
Inconnu IRL 2621	48	Soufré, Gomme, Parfumé, Concombre	1	/	/	4 (0,8)	/	4 (0,8)	
			8	/	/	/	/	/	
Inconnu IRL 2646	49	Floral, Vert, Frais, Lacté, Propre	1	/	/	/	3 (0,9)	3 (0,8)	
			8	/	/	/	/	/	
Inconnu IRL 2701	50	Lacté, Suave, Vert, Frais	1	3 (0,8)	/	/	/	/	
			8	/	/	/	/	/	

Au total, 50 zones odorantes ont été identifiées dans les poudres d'œufs en juin et janvier. Ces zones odorantes ont des descripteurs variés tels que *herbe, vert, champignon, beurré, grillé, chimique, plastique...*

Pour qu'un composé soit considéré comme odorant, il faut qu'il ait été détecté par au moins 3 juges. Les composés dont les odeurs sont les plus fortes sont la triméthylamine, les 2-méthylbutanal + 3-méthylbutanal, le (Z)-4-heptenal, le 1-octen-3-one, l'inconnu n°19, le méthional et l'acide octanoïque. Ces odeurs sont les plus fortes aussi bien après 1 mois de stockage qu'après 8 mois.

Effet composition Entier / Jaune

La comparaison de l'analyse olfactométrique de la poudre d'entier avec celle de la poudre de jaune montre des différences sur 17 zones odorantes.

Sur ces 17 zones odorantes, 10 représentent des différences d'odeur très faibles où la zone est perçue comme odorante une seule fois par 3 juges sur les 4 analyses olfactométriques réalisées (E-T0, E-T28, J-T0, J-T28). Il serait donc délicat de conclure quant à l'importance de ces composés dans la poudre d'œuf.

Les zones odorantes n°18 (2,5-diméthylpyrazine + 2,6-diméthylpyrazine), n°29, n°30, n°31 et n°41 sont perçues dans la poudre d'œuf entier alors qu'elles ne le sont pas dans la poudre de jaune. La zone odorante n°18 est décrite comme *plastique, solvant, alcool, chimique*. Elle correspond à la 2,5-diméthylpyrazine + 2,6-diméthylpyrazine. Le fait que cette zone soit odorante dans l'entier alors qu'elle ne l'est pas dans les poudres de jaune peut être dû à leur présence en plus grande quantité dans les poudres d'entier.

Les zones n°29, n°30, n°31 et n°41 sont décrites comme *pieds, grillé, vanille, caramel, beurré, fumée, viande cuite, fruité et boisé*. Ces descripteurs correspondent à l'odeur des composés produits lors de la réaction de Maillard, ce qui tend à confirmer les résultats de quantification où la quantité de composés volatils issus de la réaction de Maillard est plus important dans l'entier que le jaune.

En analyse sensorielle, les poudres d'entier sont décrites principalement par des termes du registre animal ou marin. On peut faire l'hypothèse que ces composés accentuent la perception de ces notes.

Effet lieu de production

Concernant l'effet lieu de production, 7 zones odorantes sont perçues dans la poudre J alors qu'elles ne le sont pas dans la poudre JB. Il s'agit des zones n° 10, 21, 23, 26, 27, 33 et 46. Inversement, 5 zones odorantes sont perçues dans JB alors qu'elles ne le sont pas dans J. Il s'agit des zones odorantes n° 5, 6, 34, 41 et 48. Chacune de ces zones est sentie par 3 ou 4 juges. Il ne semble donc pas qu'il y ait un composé qui soit réellement beaucoup plus odorant dans l'une de ces 2 poudres. Le lieu de production ne semble donc pas modifier la qualité de l'odeur mais plutôt son intensité.

Effet enrichissement en AGPI

L'enrichissement en AGPI modifie l'odeur de nombreuses zones odorantes. Ainsi, 7 zones odorantes sont uniquement perçues dans la poudre JB (zones n° 5, 6, 11, 22, 34, 36, 48) et 13 sont uniquement perçues dans la poudre JBW (zones n° 8, 10, 21, 23, 26, 27, 28, 33, 44, 45, 46, 47, 49). Ces zones sont perçues par 3 ou 4 juges sur les 8. Encore une fois, les différences entre les poudres JB et JBW sont assez faibles et aucun composé ne semble caractéristique de l'une des poudres. L'enrichissement en AGPI ne semble pas non plus modifier la qualité de l'odeur des poudres.

Effet de la température de séchage

L'effet de la température de séchage est observé en comparant les poudres JBW et JBWT. Dix zones odorantes sont senties dans la poudre JBW (zones n° 8, 10, 23, 28, 33, 40, 41, 45, 46, 47) alors qu'elle ne le sont pas dans JBWT et 5 sont senties dans la poudre JBWT (zones n° 11, 14, 36, 37, 48) mais pas dans JBW. Sur les 10 zones odorantes perçues dans JBW, on remarque notamment la zone n° 41 décrite comme *boisé, caramel, fraise, fruité, pêche*. En effet, cette zone est sentie aussi bien à T0 qu'à T8 dans JBW alors qu'elle n'est jamais perçue dans JBWT. Cette zone paraît donc caractéristique de la poudre JBW et il semble que la température de séchage ait eu une influence sur sa perception. Néanmoins, les composés responsables de cette odeur n'étant pas identifiés, il est délicat d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats. De même, la zone odorante n° 37 décrite comme *solvant, éthanol, citron, parfumé* est perçue uniquement dans la poudre JBWT aux deux temps de stockage. Cette odeur n'étant sentie dans aucune autre poudre, il semble donc qu'elle soit due à la présence d'AGPI et à la température de séchage plus forte. Globalement, le profil aromatique des poudres JBW et JBWT est relativement identique, de même que les résultats de quantification, ceci explique pourquoi ces poudres sont perçues comme très proche en analyse sensorielle.

Effet de la température de stockage

L'effet de la température de stockage est observé en comparant les poudres JB et JB30 à T8. Ainsi, 6 zones ont été senties dans JB et non dans JB30 (zones n° 13, 22, 35, 36, 41, 48), et 10 zones ont été perçues dans JB30 et non dans JB (zones n° 21, 23, 24, 26, 27, 29, 30, 31, 33, 44). Parmi toutes ces odeurs, le plus intéressant est de noter que les zones 24, 26, 27 et 33 ont été détectées par 5, 6, 6 et 6 juges dans la poudre JB30 avec des intensités odorantes assez fortes, alors qu'elles ne sont pas perçues dans JB. Ces odeurs sont donc clairement caractéristiques de la poudre JB30 et témoignent de la forte influence de la température de stockage sur l'odeur des poudres. Ces zones ont des descripteurs variés tels que *renfermé, plastique, citron, solvant, acide* pour la zone n°24 ; *solvant, vert, plastique, terreux, herbe, floral*

pour la zone n° 26 ; *solvant, plastique, javel, fraîche, marine, colle, algue* pour la zone n°27 et *solvant, marqueur, fruité, banane, sueur, pieds, caramel, âcre* pour la zone n° 33. Ce type d'odeur peut-être caractéristique des produits issus de la dégradation des lipides ou de la réaction de Maillard pour la zone n°33. La présence d'odeurs typiques fortes dans la poudre JB30 explique pourquoi cette poudre a une quantité globale de composés volatils plus importante que JB et surtout pourquoi elle est clairement différenciée de sa poudre originelle en analyse sensorielle.

Effet durée de stockage

Les composés volatils pour lesquels une augmentation de la perception est nettement perçue au cours du stockage (fréquence de détection augmentée de 3 juges) sont :

- le 2-méthylbutanal + 3-méthylbutanal pour la poudre JBW
- la 2-propanone + 2-méthylpropanal pour JB et JB30
- la 2,3-butanedione pour les poudres JB et JBW
- l'Hexanal pour les poudres J, JBW, JBWT
- le 1-octen-3-one pour la poudre JBW
- le Diméthyl trisulfide pour les poudres J, JB, JB30 et JBWT
- les 2,3,5-triméthylpyrazine + (E)-2-octenal pour les poudres J, JBW, JBWT et JB30
- l'Inconnu 33 pour les poudres J, JBW, JB30

L'augmentation de la fréquence de détection des composés volatils en olfactométrie n'est pas très importante et ne concerne que quelques composés, alors que leur quantité globale augmente au cours du stockage ainsi que l'intensité odorante des poudres en analyse sensorielle. On remarque que l'augmentation de la perception au cours du stockage ne porte pas sur les mêmes composés pour toutes les poudres.

Conclusion

Le profil aromatique des poudres a permis de conforter / d'expliquer les résultats observés en analyse sensorielle. Il apparaît que les poudres ont beaucoup d'odeurs communes mais que des différences apparaissent tout de même pour certaines d'entre elles, ce qui va influencer leur odeur globale. Bien que la quantité de composés volatils soit plus faible dans les poudres Bionov que dans la poudre industrielle, le nombre et l'intensité des composés volatils odorants est relativement similaire. En analyse sensorielle, les poudres Bionov sont pourtant caractérisées par une intensité odorante plus faible. Les mêmes observations peuvent être réalisées concernant l'effet durée de stockage : pas d'augmentation significative du nombre de composés volatils odorants en olfactométrie mais une augmentation de l'intensité odorante globale des poudres en analyse sensorielle. Ceci permet de mettre en évidence l'importance des synergies / phénomène de mélange et le rôle des composés volatils non odorants qui peuvent renforcer voire exhausser la perception de l'intensité odorante globale. Des études antérieures ont pu mettre en évidence l'importance des composés volatils non odorants sur l'odeur globale d'un produit grâce à un prototype d'omission des composés volatils élaboré à Oniris, appelé le GC-GOOD (Hallier *et al.*, 2004; Rannou *et al.*, 2006).

II.3. Les propriétés nutritionnelles

Les lipides ont été extraits de tous les produits (coquille, pasteurisé, poudre). Ils sont conservés à -20°C jusqu'à leur analyse.

II.3.1. Composition des lipides totaux des ovoproduits.

Les teneurs en lipides des différents produits sont regroupés dans le Tableau 11.

Tableau 12 : Teneur en lipides (n=6) et en matières sèches (n=3) des ovoproduits

	Teneur en lipides (en g.100 g ⁻¹ produit)	Matières sèches (en g.100 g ⁻¹ produit)	Teneur en lipides (g. 100g ⁻¹ MS)
<u>Oeuf coquille</u>			
Standard	33.4 ± 0.6	51.9 ± 0.0	64.3
Enrichi	32.8 ± 0.4	50.8 ± 0.0	64.9
<u>Oeuf liquide pasteurisé</u>			
Standard	25.9 ± 0.5	42.7 ± 0.0	60.7
Standard 2	26.7 ± 0.4	43.9 ± 0.0	60.9
Enrichi	27.9 ± 0.6	45.6 ± 0.0	61.3
<u>Poudres</u>			
<i>Standard</i>			
J	59.9 ± 0.5		
JB	59.9 ± 0.3		
JBT	60.7 ± 0.8		
<i>Enrichi</i>			
JBW	62.4 ± 0.7		
JBWT	62.1 ± 0.2		
<u>Entier</u>			
Pasteurisé	7.2 ± 0.5	22.7 ± 0.0	31.8
Poudre entier	36.1 ± 0.1		

Les jaunes des œufs coquille contiennent près d'un tiers (p/p) de lipides (33g/100g de jaune). Les valeurs observées lors de cette étude sont en accord avec les 34.5 g/100 g de jaune (CV 6.5%) rapportés par Nys et Sauveur (Nys & Sauveur, 2004). Cette teneur en lipides n'est pas modifiée de façon nette par l'enrichissement en oméga-3 de l'alimentation des poules. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux relatifs à l'enrichissement de l'alimentation des poules en acides gras n-3 (Baucells *et al.*, 2000; Milinsk *et al.*, 2003). Sur la base de la matière sèche, la teneur en lipides évolue peu au cours du procédé. Les œufs sont une source importante de phospholipides qui représentent plus du quart des lipides du jaune d'œuf (Pieroni & Coste, 2010).

Les lipides extraits du jaune coquille standard contiennent 26.5 ± 1.2 g de phospholipides pour 100 g de lipides et ceux du jaune coquille enrichi 25.3 ± 2.0 g de phospholipides pour 100 g de lipides. La

supplémentation de l'alimentation des poules n'a donc pas d'effet significatif sur la teneur en phospholipides des lipides du jaune coquille.

Les qualités nutritionnelles des lipides du jaune d'œuf peuvent être évaluées au regard de la composition et de la teneur en acides gras des différentes familles : acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés. Le Tableau 13 donne la proportion de chaque acide gras dans les extraits lipidiques et le tableau 14 les quantités de chaque acide gras apportée par g de lipides.

Tableau 13 : Composition en acides gras des lipides extraits des œufs coquille (n=6)
 Dans une même ligne, les valeurs annotées avec des lettres différentes sont significativement différentes au seuil de 5%

Acide gras	Standard g/100g d'acides gras	Enrichi
14 :0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0
16 :0	25.9 ± 1.1 ^b	22.5 ± 0.4 ^a
18 :0	8.0 ± 0.5 ^a	8.6 ± 0.2 ^b
autres	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Saturés	34.5 ± 1.6^b	31.6 ± 0.6^a
16 :1 n-9	0.8 ± 0.1 ^a	1.0 ± 0.1 ^b
16 :1n-7	4.3 ± 0.7 ^b	2.1 ± 0.2 ^a
18 :1n-9	43.2 ± 2.3 ^b	38.7 ± 1.6 ^a
18 :1n-7	2.2 ± 0.2 ^b	1.2 ± 0.1 ^a
autres	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Monoinsaturés	51.0 ± 3.4^b	43.3 ± 2.1^a
18 :2n-6	10.9 ± 1.6 ^a	17.1 ± 1.3 ^b
20 :2n-6	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1
20 :3n-6	0.2 ± 0.1 ^a	0.5 ± 0.0 ^b
20 :4n-6	1.7 ± 0.1 ^b	1.3 ± 0.0 ^a
n-6	13.2 ± 1.8^a	19.3 ± 1.4^a
18 :3n-3	0.5 ± 0.1 ^a	4.0 ± 0.4 ^b
22 :5n-3	0.1 ± 0.1 ^a	0.3 ± 0.1 ^b
22 :6n-3	0.7 ± 0.1 ^a	1.6 ± 0.1 ^b
n-3	1.4 ± 0.2^a	5.9 ± 0.5^a
Polyinsaturés	14.6 ± 2.0^a	25.1 ± 2.0^b
n-6 / n-3	9.7 ± 0.4^b	3.3 ± 0.3^a

Les acides gras majeurs du jaune d'œuf sont par ordre décroissant : l'acide oléique (18 :1 n-9), l'acide palmitique (16 :0) et l'acide linoléique (18 :2 n-6). Les lipides extraits des jaunes d'œuf enrichis contiennent proportionnellement moins d'acides gras saturés (notamment l'acide palmitique), et monoinsaturés. En contre partie, les proportions d'acides gras polyinsaturés augmentent comme celles des acides linoléique (18 :2 n-6) et linoléique (18 :3 n-3). Les proportions d'acides gras polyinsaturés tels que DHA (22 :6 n-3) sont respectivement de 0.7 et de 1.6% dans les lipides extraits des œufs standard et enrichis. Lors de l'enrichissement de l'alimentation de poule avec de l'huile de lin, des proportions similaires de DHA ont été rapportées dans les lipides des œufs (Milinsk *et al.*, 2003). La modification de l'alimentation des poules a également profondément modifié le rapport entre les proportions d'acides gras oméga –6 et oméga-3. Ce rapport passe en effet de 9.7 dans le cas des lipides extraits des œufs standard à 3.3 dans le cas des lipides des œufs enrichis. Ces résultats sont accord avec ceux de la littérature (Baucells *et al.*, 2000; Milinsk *et al.*, 2003). Les lipides du jaune d'œuf enrichi répondent aux dernières recommandations de l'ANSES, qui stipule en particulier que le rapport oméga6/oméga3 ne devrait pas dépasser 5 (AFSSA, 2010).

La supplémentation en oméga 3 de l'alimentation des poules se traduit donc bien par une augmentation des proportions d'acides gras polyinsaturés et notamment d'oméga-3 dans les lipides. Cette augmentation est significative dans les lipides totaux (Triacylglycérols + Phospholipides). Dans les paragraphes suivants nous chercherons à préciser si toutes les familles de lipides (triacylglycérols et phospholipides) sont enrichies de manière similaire.

Tableau 14 : Teneur en acides gras des lipides extraits des œufs coquilles (n=6)
 Dans une même ligne, les valeurs annotées avec des lettres différentes sont significativement différentes au seuil de 5%

Acide gras	Standard	Enrichi
	mg / g de lipides	
14 :0	2.6 ± 0.2	2.2 ± 0.2
16 :0	193.1 ± 12.1 ^b	162.5 ± 6.9 ^a
18 :0	59.8 ± 6.2 ^a	61.8 ± 1.1 ^b
autres	1.0 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Saturés	256.6 ± 18.7^b	227.0 ± 8.3^a
16 :1 n-9	5.8 ± 0.8 ^a	7.3 ± 0.5 ^b
16 :1n-7	31.9 ± 4.7 ^b	15.2 ± 1.8 ^a
18 :1n-9	321.0 ± 24.1 ^b	278.1 ± 12.7 ^a
18 :1n-7	16.6 ± 1.1 ^b	8.9 ± 0.7 ^a
autres	3.8 ± 1.0	2.2 ± 0.7
Monoinsaturés	378.1 ± 31.6^b	311.6 ± 16.3^a
18 :2n-6	81.1 ± 10.6 ^a	123.1 ± 9.0 ^b
20 :2n-6	2.5 ± 0.5	3.3 ± 0.4
20 :3n-6	1.4 ± 0.7 ^a	3.3 ± 0.3 ^b
20 :4n-6	13.0 ± 1.1 ^b	9.0 ± 0.2 ^a
n-6	98.0 ± 11.8^a	138.7 ± 9.9^b
18 :3n-3	3.9 ± 0.7 ^a	28.5 ± 3.5 ^b
22 :5n-3	0.7 ± 0.4 ^a	2.2 ± 0.7 ^b
22 :6n-3	5.5 ± 0.5 ^a	11.5 ± 0.7 ^b
n-3	10.1 ± 1.2^a	42.2 ± 4.9^b
Polyinsaturés	108.0 ± 13.0^a	180.9 ± 14.8^b
n-6 / n-3	9.7 ± 0.4^b	3.3 ± 0.3^a
Total	745 ± 33	721 ± 20

Plus que les proportions des acides gras dans les lipides, ce sont les quantités d'acides gras apportés par ces mêmes lipides qu'il est important de considérer pour évaluer les propriétés nutritionnelles d'un aliment.

La supplémentation en oméga-3 se traduit par une quantité de DHA plus de 2 fois supérieure dans les lipides du jaune enrichi par rapport à ceux du jaune standard. Sur la base de 100 g de jaune, les lipides du jaune standard apportent plus de 180 mg de DHA, près de 130 mg de 18 :3 n-3, les lipides des œufs enrichis quant à eux, apportent près de 380 mg de DHA et plus de 930 mg de 18 :3 n-3. Les recommandations nutritionnelles actuelles sont de consommées 500mg/j d'EPA + DHA pour un adulte et près de 2.2 g/j de 18 :3 n-3. Il apparaît donc que le jaune d'œuf enrichi constitue une excellente source pour ces deux nutriments notamment puisqu'il couvre près de la moitié des apports nutritionnels conseillés (ANC) pour deux acides gras qui ne sont pas assez consommés par la population française : le 18 :3 n-3 et le DHA.

II.3.2. Les triacylglycérols des ovoproduits

II.3.1.2.1. Composition en acides gras

La composition en acides gras des triacylglycérols (Tableau 15) est proche de celle des lipides totaux. Les triacylglycérols contiennent proportionnellement moins d'acides gras saturés (31 vs 34.5% pour les œufs standards, 26.9 vs 31.6% pour les œufs enrichis). Cette diminution de la proportion d'acides gras saturés est compensée par une augmentation des proportions d'acides gras monoinsaturés et notamment d'acide oléique. Cependant, il est important de souligner que les AGPI et notamment ceux possédant 20 C ou plus sont moins abondant dans les triacylglycérols que dans les lipides totaux. Les acides gras polyinsaturés majeurs des triacylglycérols sont l'acide linoléique et l'acide α -linoléique. Comme dans le cas des lipides totaux, l'alimentation a un effet significatif sur la composition en acides gras des triacylglycérols. Dans les TAG des œufs enrichis, les proportions de 18 :2 n-6 et de 18 :3 n-3 sont respectivement multipliées par 1.7 et 8.6 par rapport aux TAG des œufs standards. Globalement les proportions d'AGPI n-3 sont multipliées par 5.9 dans les TAG des œufs enrichis. Ces valeurs confirment celles obtenues dans les cas d'une supplémentation avec 10 % d'huile de lin (Bean & Leeson, 2003).

Tableau 15 : composition en acides gras des triacylglycérols purifiés des œufs coquilles (n=6)

Dans une même ligne, les valeurs annotées avec des lettres différentes sont significativement différentes au seuil de 5%

Acide gras	Standard	Enrichi
	g/100g d'acides gras	
14 :0	0.4 \pm 0.1 ^b	0.3 \pm 0.0 ^a
16 :0	24.4 \pm 1.8 ^b	19.4 \pm 1.1 ^a
18 :0	6.2 \pm 0.5 ^a	7.1 \pm 0.4 ^b
autres	0.1 \pm 0.0	0.1 \pm 0.0
Saturés	31.0 \pm 1.8^b	26.9 \pm 1.3^a
16 :1 n-9	0.9 \pm 0.1 ^a	1.1 \pm 0.1 ^b
16 :1n-7	4.8 \pm 0.8 ^b	2.3 \pm 0.2 ^a
18 :1n-9	47.8 \pm 3.0 ^b	43.0 \pm 1.5 ^a
18 :1n-7	2.4 \pm 0.3 ^b	1.3 \pm 0.1 ^a
autres	0.6 \pm 0.1	0.6 \pm 0.2
Monoinsaturés	56.6 \pm 2.4^b	48.3 \pm 1.6^a
18 :2n-6	10.6 \pm 1.7 ^a	18.3 \pm 1.4 ^b
20 :2n-6	0.1 \pm 0.0	0.1 \pm 0.0
20 :3n-6	0.1 \pm 0.0	0.1 \pm 0.0
20 :4n-6	0.5 \pm 0.1 ^b	0.3 \pm 0.1 ^a
n-6	11.5 \pm 1.7^a	18.9 \pm 1.4^b
18 :3n-3	0.6 \pm 0.1 ^a	5.2 \pm 0.5 ^b
22 :5n-3	0.1 \pm 0.0 ^a	0.2 \pm 0.1 ^b
22 :6n-3	0.2 \pm 0.0 ^a	0.3 \pm 0.1 ^b
n-3	0.9 \pm 0.1^a	5.9 \pm 0.7^b
Polyinsaturés	12.4 \pm 1.8^a	24.8 \pm 1.8^b
n-6 / n-3	13.4 \pm 0.7^b	3.2 \pm 0.3^a

L'utilisation des acides gras par l'organisme dépend de leur devenir au cours de la digestion. Les lipides absorbables sont les acides gras libres et les 2-monoacylglycerols (2-MAG). Ces derniers sont mieux absorbés que les AGL. Pour évaluer la biodisponibilité des acides gras des TAG de l'œuf, il est donc important de connaître la distribution des acides gras sur le squelette glycéridique (Jensen *et al.*, 1994).

II.3.1.2.2. Espèces moléculaires des TAG

La composition en espèces moléculaires des TAG a été déterminée par HPLC. La méthode permet de déterminer quels acides gras sont estérifiés sur le glycérol, mais pas la position (sn1, 2 ou 3). Nous avons donc complété cette étude par des recherches bibliographiques qui s'étaient elles focalisées sur le positionnement des acides gras sur le glycérol sans déterminer les différentes associations. Les deux approches sont donc complémentaires.

Les profils chromatographiques (Figure 53) mettent en évidence des espèces moléculaires particulières dans les TAG des œufs enrichis. Ces espèces moléculaires contiennent en particulier du 18 :2 n-6 (L) et du 18 :3 n-3 (Ln).

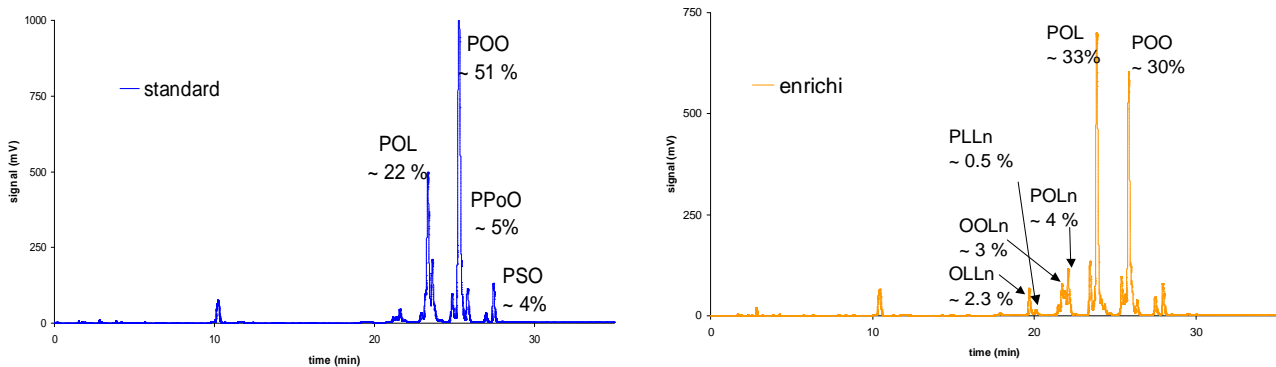


Figure 52 : profils HPLC en phase inverse des espèces moléculaires des triacylglycérols purifiés des œufs coquille

Sur le glycérol, l'acide palmitique (16 :0) est estérifié préférentiellement en position *sn1*, l'acide stéarique (18 :0) en position *sn3*, les acides gras polyinsaturés comme l'acide linoléique ou l'acide α -linoléique sont estérifiés en position *sn2* et les acides gras mono insaturés (18 :1 n-9) en position *sn2* ou *sn3* (Christie & Moore, 1972; Kuksis, 1992). Des études réalisées en supplémentant l'alimentation des poules avec des huiles de poissons ont permis de mettre en évidence que lors d'une supplémentation en n-3, le 18:3 n-3 était estérifié préférentiellement en position *sn2* des TAG, comme le 20 :5 n-3 (EPA) et le 22 :6 n-3 (DHA). En cas de forte supplémentation de l'alimentation en huile de poisson (5g/100g d'aliment), le DHA peut également se trouver en position *sn3* des TAG probablement liés à la saturation des positions *sn2* (Schreiner *et al.*, 2004). En tenant compte des identifications réalisées au laboratoire et des données de la littérature relative à la position des AG sur le glycérol, les espèces moléculaires des TAG sont regroupées dans le tableau 16 .

Tableau 16 : Les espèces moléculaires des triacylglycérols dans les œufs coquilles (n=6)

Espèce moléculaire		Standard	Enrichi
<i>sn1/sn2/sn3</i> (proposition)	Nombre d'insaturation	g/100g de TAG	
16 :0/18 :1/ 16 :0	1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0
16 :0/18 :1/16 :0	1	3.4 ± 0.4	1.2 ± 0.3
16 :0/18 :1/18 :0	1	4.3 ± 1.0	3.2 ± 0.5
Monoénoïques		7.9	4.5
16 :0/18 :1/16 :1	2	5.2 ± 1.5	1.2 ± 0.3
16 :0/18 :2/16 :0	2	0.8 ± 0.3	0.9 ± 0.1
16 :0/18 :1/18 :1	2	51.0 ± 5.1	29.7 ± 3.4
16 :0/18 :2/18 :0	2	1.8 ± 0.4	2.7 ± 0.4
18 :0/18 :1/18 :1	2	1.2 ± 0.6	1.9 ± 0.2
Diénoïques		60	36.4
16 :1/18 :1/18 :1	3	1.8 ± 0.3	0.9 ± 0.1
16 :0/18 :2/18 :1	3	21.8 ± 4.5	33.5 ± 2.9
18 :1/18 :1/18 :1	3	4.4 ± 1.4	3.7 ± 0.7
18 :0/18 :2/18 :1	3		2.0 ± 0.3
Triénoïques		28	40.1
16 :0/18 :2/18 :2	4	0.6 ± 0.4	2.9 ± 0.5
16 :0/18 :3/18 :1	4	1.2 ± 0.7	4.2 ± 0.6
Tetraénoïques		1.8	7.1
16 :0/18 :3/18 :2	5		0.5 ± 0.2
18 :1/18 :2/18 :2	5		0.8 ± 0.2
18 :1/18 :3/18 :1	5	0.5 ± 0.2	2.8 ± 0.2
18 :1/18 :2/18 :2	5	1.8 ± 0.6	5.1 ± 0.2
Pentaénoïques		2.3	9.2
18 :1/18 :3/18 :2	6		2.3 ± 0.4
Hexaénoïque			2.3
18 :1/18 :3/18 :3	7		0.1 ± 0.1
Heptaénoïque			
Espèces contenant au moins 3 insaturation		32.1	58.7

Dans les TAG des œufs standards, les espèces moléculaires majeures sont diénoïques et triénoïques. Les espèces contenant 4 insaturations ou plus représentent moins de 5 % des TAG.

Dans les TAG des œufs de cette étude, l'espèce moléculaire majeure est le glycéro 1-palmitoyl-2,3-doléoyl qui représente plus de 50 % des TAG des œufs standard et près de 30 % des TAG des œufs enrichis. La seconde espèce est le glycéro 1-palmitoyl-2-linoléyl-3-oléyl qui représente plus de 21 % des TAG des œufs standard et plus de 33 % des TAG des œufs enrichis. Ces résultats sont en accord avec de précédentes études sur la composition des TAG des œufs (Gornall & Kuksis, 1971; Gornall & Kuksis, 1973; Kuksis, 1992).

Dans les TAG des œufs enrichis, les espèces moléculaires majeures sont triénoïques, diénoïques et pentaénoïques. Les espèces moléculaires contenant 4 insaturations et plus représentent plus de 18 % des TAG des œufs enrichis. Dans les TAG, l'acide α -linoléique est associé préférentiellement avec de l'acide palmitique, de l'acide oléique et de l'acide linoléique.

II.3.3. Les phospholipides des ovoproduits

II.3.3.1. Répartition en classes des phospholipides

Comme cela est mentionné dans la littérature, les phospholipides des œufs sont très riches en phosphatidyl-choline (PC), appelée également lécithine. La PC représente entre 75 et 80% des phospholipides du jaune d'œuf (Tableau 17). Le second phospholipide est la phosphatidyl-éthanolamine. La richesse en PC des œufs est une caractéristique intéressante ; la choline étant importante pour le bon fonctionnement cellulaire (Nys & Sauveur, 2004; Zeisel *et al.*, 2003).

Tableau 17 : Répartition en classe des phospholipides extraits des œufs coquille (N=6)
 Dans une même ligne, les valeurs annotées avec des lettres différentes sont significativement différentes au seuil de 5%

Phospholipides	Standard	Enrichi
g/100g de PL		
PE	19.2 ± 3.6 ^a	23.5 ± 1.9 ^b
PI	0.3 ± 0.1 ^a	0.9 ± 0.4 ^b
PC	80.5 ± 3.7 ^b	75.6 ± 1.8 ^a
g/100g lipides		
PE	5.0 ± 1.9	6.0 ± 0.8
PI	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.1
PC	19.5 ± 1.0	20.7 ± 1.1

Les phospholipides des œufs enrichis contiennent des proportions plus faibles de PC (75% vs 80%) que les œufs standards. Cette diminution de la PC se traduit par une augmentation de la PE dans les phospholipides des œufs enrichis (23% vs 19%). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats semblables. La seule étude portant spécifiquement sur l'effet qualitatif et quantitatif de l'alimentation des poules sur la fraction phospholipidique des œufs n'a mis en évidence aucune modification de la teneur et de la composition des phospholipides en fonction du régime des poules (Kivini *et al.*, 2004).

II.3.3.2. Composition en acides gras

Les phospholipides

Nous avons déterminé la composition en acides gras de l'ensemble des phospholipides du jaune d'œuf pour comparer les effets de l'alimentation à ceux observés sur les TAG (Tableau 18). Contrairement à ce qui avait été observé sur les TAG, l'alimentation n'a pas modifié de façon significative les proportions en acides gras saturés des phospholipides. Ces résultats confirment ceux de Kivini *et al.* (Kivini *et al.*, 2004). Dans les œufs standard et enrichis, elles sont plus élevées (>43%) que dans les lipides totaux et dans les TAG. (<33 %). Cette augmentation des proportions d'acides gras saturés dans les phospholipides (PL) est compensée par une diminution des proportions d'acides gras monoinsaturés (~30% dans les PL vs >50% dans les lipides ou dans les TAG). Les proportions en AG monoinsaturés sont significativement plus faibles dans les PL des œufs enrichis que dans ceux des œufs standard (26.3% vs 32.5%). A l'inverse, la proportion des acides gras polyinsaturés (AGPI) est significativement plus élevée dans les PL que dans les lipides totaux ou les TAG. Il convient de souligner que les différences de proportions en AGPI des PL des œufs standards ou enrichis sont moins accentuées que celles observées sur les lipides totaux ou sur les TAG.

L'autre résultat à relever concerne les proportions de 18 :3 n-3 et de 22 :6 n-3. Si dans les lipides totaux ou les TAG des œufs enrichis, les proportions de 18 :3 n-3 étaient supérieures à celles du 22 :6 n-3 (DHA), en revanche, dans les PL, le DHA est plus abondant. Ainsi, dans les œufs enrichis, la proportion de

DHA est 2.4 fois plus importante que dans les œufs standard. Ces résultats sont liés au métabolisme des lipides dans les espèces animales terrestres (hors poisson) dans lesquelles, les AGPI à longues chaînes (à partir de 20C) sont préférentiellement incorporés dans les phospholipides (Shimizu *et al.*, 2001).

L'autre caractéristique remarquable des PL est la valeur du n-6/n-3 : dans le cas des œufs standard elle est de 5.6 et de 2.3 dans le cas des œufs enrichis. Les phospholipides d'œuf présente donc, même dans le cas des œufs standard, un profil nutritionnel intéressant.

Tableau 18 : composition en acides gras des phospholipides extraits des oeufs coquille (n=6)

Dans une même ligne, les valeurs annotées avec des lettres différentes sont significativement différentes au seuil de 5%

Acide gras	Standard g/100g d'acides gras	Enrichi
14 :0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
16 :0	27.7 ± 1.1	27.8 ± 0.7
18 :0	15.5 ± 1.1	15.8 ± 0.6
autres	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Saturés	43.5 ± 0.6	43.9 ± 0.4
16 :1 n-9	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0
16 :1n-7	1.6 ± 0.2 ^b	0.7 ± 0.1 ^a
18 :1n-9	28.9 ± 1.6 ^b	24.4 ± 1.3 ^a
18 :1n-7	1.3 ± 0.1 ^b	0.6 ± 0.1 ^a
autres	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Monoinsaturés	32.5 ± 1.6^b	26.3 ± 1.2^a
18 :2n-6	12.2 ± 1.1 ^a	15.9 ± 0.7 ^b
20 :2n-6	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
20 :3n-6	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0
20 :4n-6	5.9 ± 0.1 ^b	4.2 ± 0.1 ^a
n-6	20.3 ± 1.2	20.8 ± 0.6
18 :3n-3	0.2 ± 0.0 ^a	0.7 ± 0.0 ^b
22 :5n-3	0.3 ± 0.0 ^a	0.6 ± 0.1 ^b
22 :6n-3	3.2 ± 0.3 ^a	7.6 ± 0.4 ^b
n-3	3.6 ± 0.3^a	9.1 ± 0.6^b
Polyinsaturés	24.0 ± 1.4^a	29.9 ± 1.2
n-6 / n-3	5.6 ± 0.4^b	2.3 ± 0.1^a

La phosphatidyl-choline (PC)

Ce phospholipide est le constituant majeur des PL des œufs. Les principales caractéristiques des AG de la PC sont les suivantes : une forte proportion d'acide palmitique et stéarique (~ 30% et 12% respectivement), plus d'un tiers d'acide oléique. Les principaux AGPI sont l'acide linoléique, l'acide arachidonique et le DHA. Dans le cas des œufs enrichis, les proportions de 18 :2 n-6 et de DHA sont plus élevées que celles observées dans le cas des œufs standard (Tableau 19). Compte tenu de la variabilité expérimentale, ces résultats confirment ceux de la littérature (Kivini *et al.*, 2004; Kuksis, 1992). Les acides gras saturés sont préférentiellement estérifiés en position *sn1* et les acides gras insaturés en position *sn2* (Amate *et al.*, 1999; Kuksis, 1992; Schreiner *et al.*, 2004). L'acide oléique est quant à lui préférentiellement estérifié en position *sn2* dans la PC (Amate *et al.*, 1999; Kuksis, 1992).

Comme dans le cas des PL, les proportions de deux acides saturés majeurs, le 16 :0 et le 18 :0, ne sont pas modifiées par l'alimentation des poules. Les proportions d'acide oléique sont également semblables dans les PC des œufs standard et enrichis (~31-35%). En revanche, les proportions d'AGPI sont multipliées par 1.4

dans les œufs enrichis par rapport aux œufs standard. Cette augmentation est, comme attendue, plus nette dans le cas des AGPI n-3 (2.6 et 2.8 pour le DHA) que pour les AGPI n-6 (1.2 et 1.4 pour l'acide linoléique).

Tableau 19 : composition en acides gras de la phosphatidyl-choline purifiée des phospholipides extraits des œufs coquille

Acide gras	Standard	Enrichi
	g/100g d'acides gras	
14 :0	0.1	0.1
16 :0	29.5	28.9
18 :0	12.6	11.8
autres		
Saturés	42.3	40.9
16 :1 n-9	0.3	0.3
16 :1n-7	1.6	0.8
18 :1n-9	35.7	31.3
18 :1n-7	1.4	0.8
autres		
Monoinsaturés	39.4	34.2
18 :2n-6	11.8	16.7
20 :2n-6	0.1	0.1
20 :3n-6	0.3	0.2
20 :4n-6	3.3	2.7
n-6	16.4	19.9
18 :3n-3	0.2	tr
22 :5n-3	0.1	0.3
22 :6n-3	1.6	4.6
n-3	1.9	5.0
Polyinsaturés	18.3	24.9
n-6 / n-3	8.6	4.0

Les modifications observées sur les proportions d'AGPI de la PC, se traduisent au niveau du n-6/n-3 qui est de 8.6 dans le cas de la PC des œufs standards et de 4.0 dans celui de la PC des œufs enrichis.

La phosphatidyl-éthanolamine (PE) et le phosphatidyl-inositol (PI)

Cette fraction contient très majoritairement de la PE (>92 % par HPLC). Comme dans le cas de la PC, les proportions d'acides gras saturés ne sont pas modifiées par l'alimentation des poules. Par contre, il est à souligner que si l'acide palmitique (16 :0) était l'acide gras saturé majeur de la PC, l'acide gras saturé le plus abondant dans la PE est l'acide stéarique (18 :0). Cette tendance est la même que celle observée dans les travaux antérieurs (Amate *et al.*, 1999; Kuksis, 1992; Schreiner *et al.*, 2004). La PE contient également moins d'acides gras monoinsaturés et notamment moins d'acide oléique que la PC.

Tableau 20 : composition en acides gras de la phosphatidyl-éthanolamine (+PI) purifiée des phospholipides extraits des oeufs coquille

Acide gras	Standard	Enrichi
	g/100g d'acides gras	
14 :0		
16 :0	13.8	13.4
18 :0	26.5	27.7
autres		
Saturés	40.3	41.1
16 :1 n-9	0.4	0.1
16 :1n-7	2.3	0.2
18 :1n-9	16.6	14.9
18 :1n-7	1.4	0.5
autres		
Monoinsaturés	21.0	16.2
18 :2n-6	9.9	10.8
20 :2n-6	0.1	0.1
20 :3n-6	0.7	0.7
20 :4n-6	15.3	10.7
n-6	29.7	23.2
18 :3n-3	0.2	0.6
22 :5n-3	0.6	1.1
22 :6n-3	8.2	17.5
n-3	9.0	19.4
Polyinsaturés	38.8	42.7
n-6 / n-3	3.3	1.2

Que ce soit dans les PE des œufs standards ou enrichis le n-6/n-3 est plus faible que dans le cas de la PC. Ce rapport est de 3.3 dans le cas de la PE des œufs standards et de 1.2 dans celui de la PE des œufs enrichis. Même dans le cas des œufs standards, la PE contient plus de 15% d'acide arachidonique (20 :4 n-6) et d'acide docosahéxaénoïque (22 :6 n-3) que la PC. Cette richesse en DHA est encore accentuée dans la PE des œufs enrichis, qui en contient plus de 17%. Cet acide gras est donc préférentiellement estérifié dans les phospholipides et plus particulièrement dans la PE. Les données de la littérature indique que cet acide gras est préférentiellement estérifié en position sn-2, le rendant ainsi absorbable par l'organisme (Amate *et al.*, 1999; Jiang *et al.*, 1991; Kivini *et al.*, 2004; Kuksis, 1992)

II.3.3.3. Espèces moléculaires des PL

PC

Cinq espèces moléculaires des PC purifiés ont été séparées et identifiées dans les extraits des œufs coquille et standard. Il s'agit de la 1-palmitoyl,2-oléyl-phosphatidyl choline, de la 1-palmitoyl,2-linoléyl-phosphatidyl choline, de la 1-stéaroyl,2-oléyl-phosphatidyl choline, de la 1-palmitoyl,2-arachidonyl-phosphatidyl choline et enfin de la 1-stéaroyl,2-arachidonyl-phosphatidyl choline. Ces résultats confirment ceux de Kuksis (Kuksis, 1992).

PE + PI

Seize espèces moléculaires ont été séparées dans les fractions purifiées des œufs coquille standard et 13 dans celles purifiées des œufs coquille enrichi. La seule espèce identifiée est la 1-palmitoyl,2-arachidonyl-phosphatidyl-éthanolamine. Des essais ont été effectués en spectrométrie de masse MALDI-

TOF, mais ne nous ont pas permis d'identifier d'autres espèces moléculaires. Cependant, au regard de la composition en acides gras des PE, les espèces moléculaires majeures devraient être la 1-stéaroyl,2-docosahexaénoyl-phosphatidyl-éthanolamine, 1-stéaroyl,2-arachidonyl-phosphatidyl-éthanolamine, 1-stéaroyl,2-oléyl-phosphatidyl-éthanolamine, 1-palmitoyl,2-oléyl-phosphatidyl-éthanolamine, 1-stéaroyl,2-linolénoyl-phosphatidyl-éthanolamine, 1-palmitoyl,2-linolénoyl-phosphatidyl-éthanolamine (Kuksis, 1992).

II.3.3. Les antioxydants

Deux familles particulières d'antioxydants ont été quantifiées depuis les œufs coquilles jusqu'aux poudres d'œufs conservées. Il s'agit des tocophérols (vitamine E) et de deux caroténoïdes : la lutéine et la zéaxanthine. Ces molécules appartiennent à la famille des xanthophylles (dérivés oxygénés du carotène).

La teneur en vitamine liposolubles de l'œuf est très variable et dépend de l'alimentation de la poule (Leeson & Caston, 2003)

Si les poules sont incapables de synthétiser les caroténoïdes, elles les accumulent très facilement dans le jaune d'œuf. Les xanthophylles ont également un effet colorant (Nys, 2000).

II.3.3.1. Les tocophérols

Les teneurs en tocophérols varient de 162 à 193 µg/g de lipides. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que dans des produits tels que la viande de volaille (~qq µg/g) ou le lait entier. Les principaux tocophérols quantifiés dans les lipides des ovoproduits sont par ordre décroissant : l'α-tocophérol, le γ-tocophérol, et le β et le δ-tocophérol. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 21.

Il n'y a pas de différence significative de teneur en tocophérols totaux dans les œufs coquille. Cependant, le d'œuf enrichi contient moins d'α-tocophérol et plus de γ-tocophérol que le jaune standard.

Les teneurs en α-tocophérol de l'œuf coquille standard sont proches de celles rapportées par Galobart et al dans le cas d'une alimentation des poules non supplémentée en vitamine E et correspondant à environ 50µg d'α-tocophérol/g d'œuf frais (Galobart *et al.*, 2001a).

Tableau 21 : teneur en tocophérols des œufs et des ovoproduits
(en µg. g⁻¹ de lipides n=6).

	α-tocophérol	β-tocophérol	γ-tocophérol	δ-tocophérol	total
<u>Œuf coquille</u>					
Standard	158.8 ± 19.0	4.6 ± 0.3	8.2 ± 1.2	0.6 ± 0.2	172.2 ± 20.4
Enrichi	99.8 ± 8.5	2.3 ± 0.3	55.2 ± 4.3	5.6 ± 0.3	162.9 ± 4.6
<u>Œuf liquide pasteurisé</u>					
Standard	171.0 ± 8.5	5.1 ± 0.4	9.2 ± 0.4	0.6 ± 0.1	185.8 ± 9.2
Enrichi	103.7 ± 13.3	2.5 ± 0.3	63.1 ± 8.7	7.6 ± 1.1	176.2 ± 23.3
<u>Poudres</u>					
J	133.0 ± 2.7	4.7 ± 0.2	7.2 ± 0.3	0.4 ± 0.1	145.4 ± 3.1
JB	135.2 ± 7.5	4.6 ± 0.2	6.6 ± 0.3	0.5 ± 0.1	147.4 ± 1.8
JBT	150.3 ± 8.7	4.5 ± 0.3	7.0 ± 8.7	7.6 ± 1.1	176.2 ± 23.3
JBW	91.1 ± 2.5	1.8 ± 0.2	45.9 ± 1.6	6.4 ± 0.5	145.2 ± 4.5
JBWT	88.9 ± 1.2	1.8 ± 0.1	44.3 ± 0.8	6.3 ± 0.3	141.0 ± 2.6
E	135.4 ± 6	5.1 ± 0.2	8.0 ± 0.5	0.6 ± 0.2	149.1 ± 6.6

Dans la littérature, les teneurs en vitamine E varient de 0.97mg à 5.3 mg/100g de produit frais (Nau *et al.*, 2010; Seuss-Baum, 2007). Nos résultats s'inscrivent donc dans la fourchette haute (près de 6 mg/100g l'œuf liquide pasteurisé à 4.5 mg/100g de poudre dans le cas de l'entier).

Effet de la pasteurisation

La pasteurisation n'entraîne pas de perte notable en tocophérol que ce soit pour les produits standards ou pour les produits enrichis en oméga-3. Il semblerait donc que la pasteurisation n'ait pas eu d'effet prooxydant important.

Effet du séchage

Le séchage entraîne une diminution de la quantité de tocophérols dans tous les produits. Ainsi, la teneur en tocophérols passe de 172 µg/g dans l'œuf coquille standard à 145 µg/g dans les poudres d'œuf standard. Il n'y a par contre pas de différence entre les produits fabriqués chez les industriels et ceux fabriqués sur la tour expérimentale Bionov. Dans ce dernier cas, l'intensité du séchage ne modifie pas non plus de façon significative la quantité de tocophérols. Dans le cas des œufs enrichis, la teneur en tocophérols passe de 163 µg/g dans les œufs coquille à 145 µg/g dans les poudres, l'intensité du séchage ne modifie pas non plus cette teneur en tocophérols.

Evolution au cours de la conservation des poudres

Pour la clarté de la présentation, nous présenterons successivement les résultats relatifs aux poudres d'œufs standard, puis ceux des poudres standards et enrichies fabriquées sur la tour expérimentale Bionov et enfin une comparaison entre les poudres de jaune et les poudres d'entier.

Poudres standard

Après 8 mois de conservation à 15°C, la teneur en tocophérols est similaire à celle mesurée sur les produits initiaux. De même la conservation des poudres à 30°C ne semble pas se traduire par des pertes importantes en tocophérols. Dans le cas des poudres standard, seules celles fabriquées sur la tour pilote à 180°C présentent une teneur en α -tocophérol significativement plus faible après 8 mois de conservation à 15°C (Figure 54).

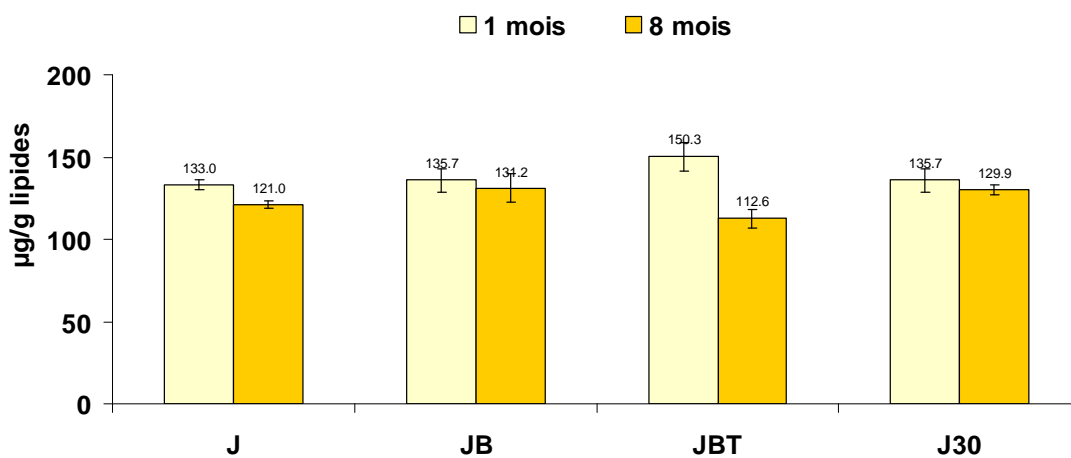


Figure 53 : Evolution de la teneur en α -tocophérol dans les poudres d'œufs standard (n=6)

Des résultats semblables ont été observés précédemment (Caboni *et al.*, 2005; Galobart *et al.*, 2001a).

Poudres Standard vs enrichies en n-3.

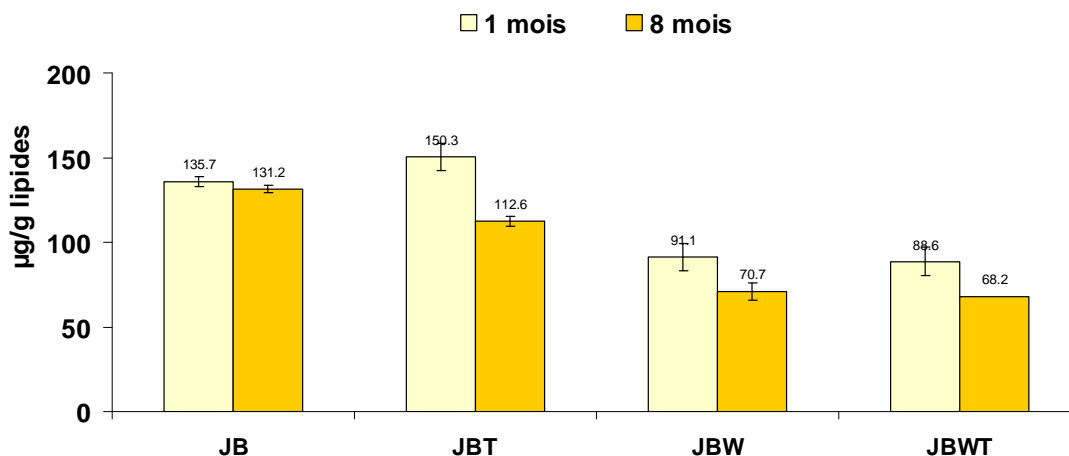


Figure 54 : Evolution de la teneur en α -tocophérol dans les poudres d'œufs standard et enrichies (n=6)

Les teneurs en α -tocophérol des poudres enrichies sont significativement plus faibles que dans les poudres des œufs standard. Ces différences existaient dans les œufs coquille enrichi qui contenaient moins d' α -tocophérol que les œufs standard mais plus de γ -tocophérol que les œufs standard (cf Tableau 21). Une diminution significative de la teneur en α -tocophérol entre 1 et 8 mois de conservation dans le cas de toutes les poudres à l'exception de la poudre de jaune standard séchée à 160°C.

Après 8 mois de conservation, la teneur globale en tocophérols est comparable dans toutes les poudres produites sur la tour expérimentale Bionov et comprise entre 120 et 150 $\mu\text{g/g}$ lipides correspondant à plus des $\frac{3}{4}$ des tocophérols initialement présents dans les œufs coquille.

Poudres de jaune vs entier.

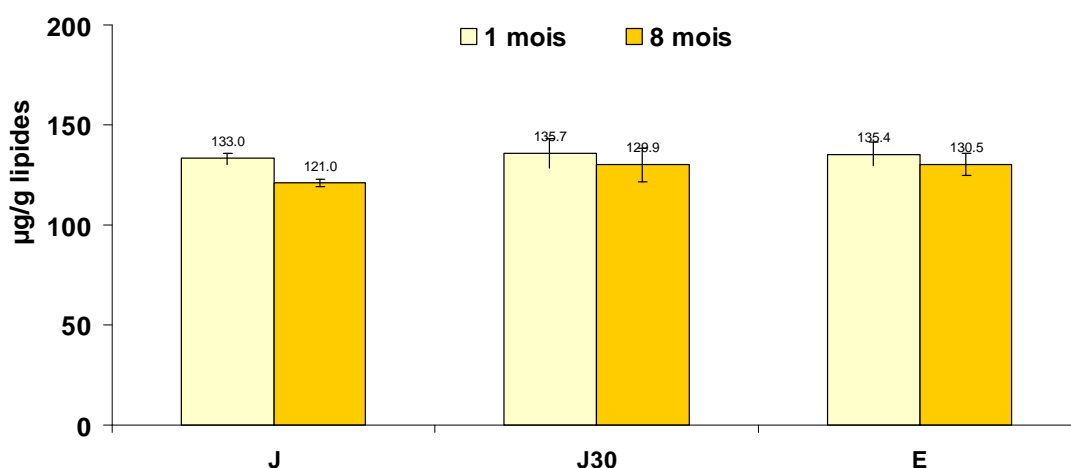


Figure 55 : Evolution de la teneur en α -tocophérol dans les poudres de jaune d'entier (n=6)

Les évolutions de l'α-tocophérol sont similaires dans les poudres de jaune et dans les poudres d'entier. De même, les échantillons conservés à 30°C pendant 8 mois ont des teneurs en α-tocophérol semblables à celles des poudres conservées à 15°C.

II.3.3.2. Les caroténoïdes

La lutéine et la zéaxanthine auraient de nombreuses propriétés et réduiraient notamment le risque de dégénérescence maculaire liée à l'âge, DMLA (Mares-Perlman *et al.*, 2002; Thurnham, 2007). La DMLA est la principale cause de cécité dans les pays développés.

Tableau 22 : teneurs en lutéine et zéaxanthine des produits liquides (n=3)
 Dans une même colonne, les valeurs annotées par une lettre différente sont significativement différentes ($P < 0.05$)

	Lutéine	Zéaxanthine
	µg/g lipides	
Coquille standard	6.9 ± 0.3 ^b	0.3 ± 0.1
Pasteurisé standard	5.7 ± 0.3 ^a	0.5 ± 0.1
Coquille enrichi	35.7 ± 3.6 ^d	14.9 ± 1.7 ^b
Pasteurisé enrichi	26.3 ± 3.1 ^c	9.2 ± 0.2 ^a

Les œufs enrichis contiennent plus de lutéine et de zéaxanthine que les œufs standards (Tableau 22). Ainsi, la teneur en lutéine est multipliée par près de 5.2 et celle en zéaxanthine par près de 50. Lors d'une étude portant sur la supplémentation en lutéine de l'alimentation des poules, il a été observé qu'au delà d'un apport de 750 ppm dans les aliments, la teneur en lutéine des œufs n'augmentait plus. La valeur maximale atteinte est proche de 1.6mg/60 g d'œuf (Leeson & Caston, 2004). Dans les œufs de consommation courante, il semblerait que la quantité maximale de lutéine soit proche de 40 µg/g lipides (Seuss-Baum, 2007). Cet enrichissement en lutéine dans les œufs *via* l'aliment est particulièrement intéressante dans la mesure où la lutéine serait mieux absorbée que dans le cas des produits végétaux (Chung *et al.*, 2004; Hamulka *et al.*, 2005).

Que ce soit dans les œufs standard ou dans les œufs enrichis, la teneur en lutéine est plus faible dans les produits pasteurisés que dans les œufs coquilles. Proportionnellement, les pertes en lutéine sont semblables pour les deux type d'œufs : le produit pasteurisé contient environ 1.2 fois moins de lutéine que l'œuf coquille. Pour la zéaxanthine, les très faibles teneurs des produits standards ne nous ont pas permis de mettre en évidence un effet significatif de la pasteurisation. Par contre, dans le cas des produits enrichis, la teneur en zéaxanthine des produits pasteurisés est divisée par un facteur 1.6 par rapport à l'œuf coquille.

A notre connaissance, il n'y a pas d'études dans la littérature portant sur le devenir des caroténoïdes lors de la transformation des ovoproduits.

Ces pertes en lutéine et en zéaxanthine sont sans doute liées à leurs propriétés antioxydantes (Granado *et al.*, 2003; Handelman, 2001; Krinsky, 2001).

Evolution de la teneur en lutéine dans les poudres

Poudres standard

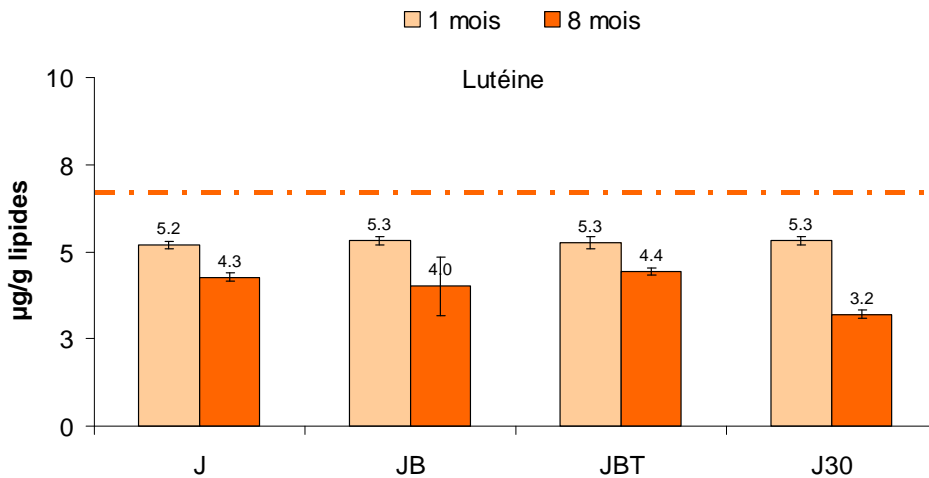


Figure 56 : Evolution de la lutéine dans les poudres d'œufs standard (n=3)

La ligne pointillée orangée indique la teneur en lutéine des œufs coquilles. Le séchage a donc provoqué une diminution significative de la teneur en lutéine quel que soit le lieu de production des poudres et la température de séchage. Le séchage à l'échelle industrielle ou pilote n'a pas modifié significativement les teneurs en lutéine des poudres. De même, il n'y a pas de différence significative de teneur en lutéine dans les poudres séchées à 160 ou 180°C (échantillons JB et JBT).

Après 8 mois de conservation des poudres, les échantillons conservés à 30°C ont une teneur en lutéine significativement plus faibles que celles conservées à 15°C.

Poudres jaune standard vs poudres jaune enrichi

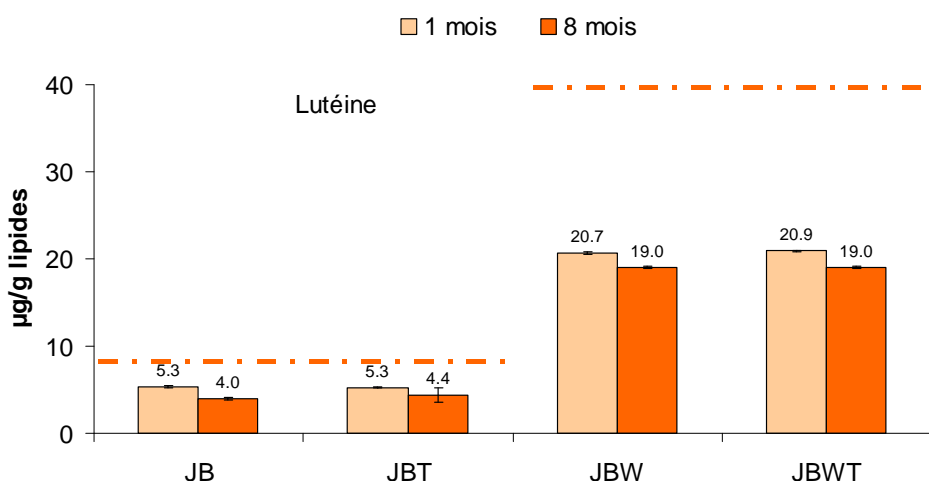


Figure 57 : Evolution de la lutéine dans les poudres d'œufs standard et enrichi (n=3)

Si le séchage a entraîné une diminution significative de la teneur en lutéine des poudres d'œufs standard, la réduction a été encore plus marquée dans le cas des produits enrichis. Ainsi la quantité de

lutéine passe de 35.7 µg/g de lipides dans les œufs coquille enrichis à moins de 21 µg/g de lipides. La température de séchage ne modifie pas significativement cette valeur.

Au cours du séchage la perte de lutéine est de 23 % dans le cas des œufs standard et de 42 % dans le cas des œufs enrichis. Ces différences sont sans doute liées à la teneur en AGPI significativement plus élevée dans les produits enrichis (180 mg/g de lipides) que dans les poudres standard (108 mg/g de lipides).

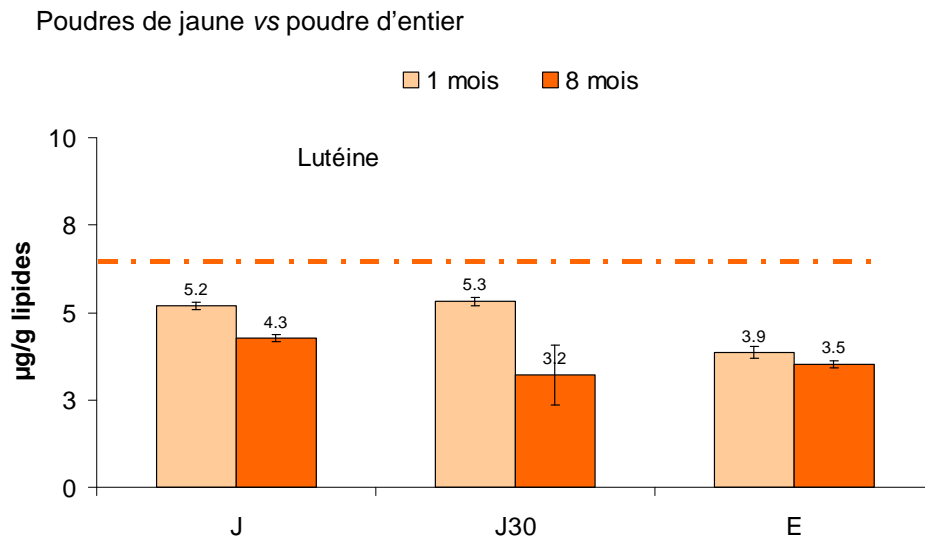


Figure 58 : Evolution de la lutéine dans les poudres d'œufs standard et enrichi (n=3)

Evolution de la teneur en zéaxanthine dans les poudres

La zéaxanthine est moins abondante dans les ovoproduits que la lutéine (moins de 1 µg/g de lipides) dans les ovoproduits. Les variations observées la du séchage des œufs standard ne sont pas significatives.

Par contre, comme dans le cas de la lutéine, le séchage des œufs enrichi se traduit par une perte significative en zéaxanthine (près de 42 %). Cette perte ne dépend pas de la température de séchage. Au cours des 8 mois de conservation des poudres de jaune enrichi, la perte en zéaxanthine est de l'ordre de 10%, mais les teneurs restent supérieures à celles des poudres de jaune standard ou des poudres d'entier.

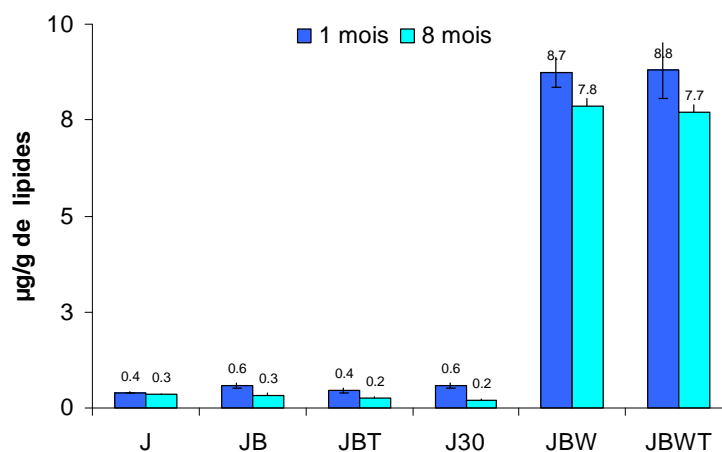


Figure 59 : Evolution de la zéaxanthine dans les poudres d'œufs (n=3)

Bilan lutéine et zéaxanthine

L'alimentation des poules s'est traduite par une augmentation très nette de la teneur en lutéine et en zéaxanthine des œufs enrichis (> 80 % pour la lutéine, près de 98 % pour la zéaxanthine). Ces deux caroténoïdes ont vu leur quantité réduite lors de la pasteurisation (-26%), puis lors du séchage des produits enrichis (-21% pasteurisation → séchage). Il est légitime d'attribuer ces pertes à l'activité antioxydante de ces deux caroténoïdes. Malgré ces pertes, la teneur en caroténoïdes des poudres de jaune enrichi restent significativement plus élevées que dans les poudres de jaune standard (+ 74% pour la lutéine, + 93% pour la zéaxanthine).

Bilan relatif aux propriétés nutritionnelles des ovoproduits

L'enrichissement en AGPI n-3 de l'alimentation des poules n'a pas modifié la teneur en lipides des œufs coquilles, ni la répartition entre les triacylglycérols et les phospholipides. Par contre, cette supplémentation a entraîné des modifications des compositions et des teneurs en acides gras. Ainsi, l'étude confirme que l'acide α -linoléique est préférentiellement incorporé en position sn2 dans les triacylglycérols, alors que le DHA synthétisé par la poule à partir de l'acide α -linoléique de l'alimentation est préférentiellement incorporés en position sn2 des phospholipides et en particulier dans la phosphatidyl-éthanolamine. L'étude a également permis de montrer que les poudres d'œufs enrichis conservées pendant 8 mois présentaient des teneurs en acides gras et en particulier en AGPI semblables à celles de œufs coquille. La pasteurisation, puis le séchage des ovoproduits et la conservation n'ont donc pas entraîné de pertes en AGPI.

L'enrichissement en AGPI n-3 de l'alimentation des poules s'est également traduite par une augmentation significative des quantités de la lutéine et la zéaxanthine présentes dans les œufs. Ces caroténoïdes possèdent des propriétés antioxydantes et participent à l'activité visuelle.

Au cours de la transformation des œufs coquille en poudres, les antioxydants présents dans les produits voient leur quantité diminuée (au cours de la pasteurisation et du séchage pour les caroténoïdes, au cours du séchage et de la conservation pour les tocophérols). Cependant, les quantités présentes dans les poudres après 8 mois de conservation restent dans la fourchette de celles rencontrées dans les œufs de consommation courante.

II.3.4. Oxydation des lipides

L'oxydation des lipides est une réaction radicalaire en chaîne et a été évaluée par le suivi de marqueurs de produits primaires tels que les hydroperoxydes et de produits secondaires que le MDA et plus ponctuellement les hydroxyalkénals.

II.3.4.1. Marqueurs primaires de l'oxydation des lipides dans les produits liquides

La Figure 60 présente les résultats obtenus sur les œufs coquilles et les œufs liquides pasteurisés.

Le premier résultat à retenir est la très faible quantité d'hydroperoxydes présents dans les lipides extraits des jaunes coquille et des jaunes liquides pasteurisés. En effet, exprimés en μ moles eq HPX de cumène, la quantité d'hydroperoxydes est inférieure à 1 μ mole. Ces quantités constituent la limite inférieure de détection de la méthode utilisée. Même si des différences peuvent apparaître entre les différents produits, elles ne sont pas significatives au regard de la sensibilité de la méthode.

Mesurés *via* la production de diènes conjugués, les hydroperoxydes sont présents en quantités plus importantes, bien que faibles. Seuls les lipides extraits des produits à base d'entier pasteurisés semblent contenir des quantités plus importantes de diènes conjugués. La supplémentation en oméga-3 de l'alimentation des poules ne semble pas se traduire par une oxydation plus importante des lipides au regard des concentrations en hydroperoxydes. Il en va de même pour l'étape de pasteurisation des produits coquilles.

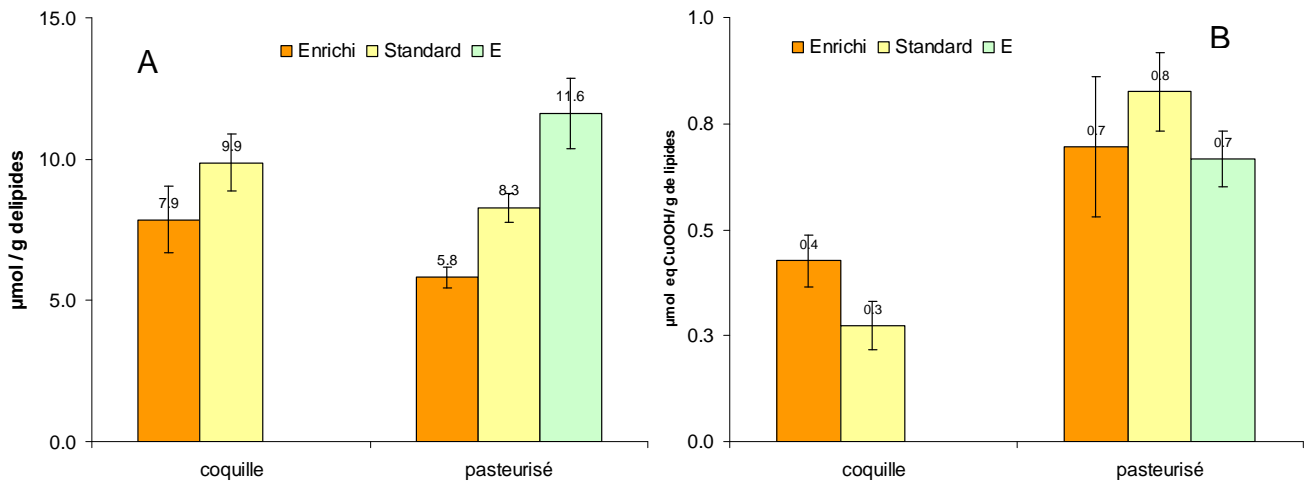


Figure 60 : Marqueurs de produits primaires de l'oxydation des les produits frais (A : diènes conjugués, B : hydroperoxydes)

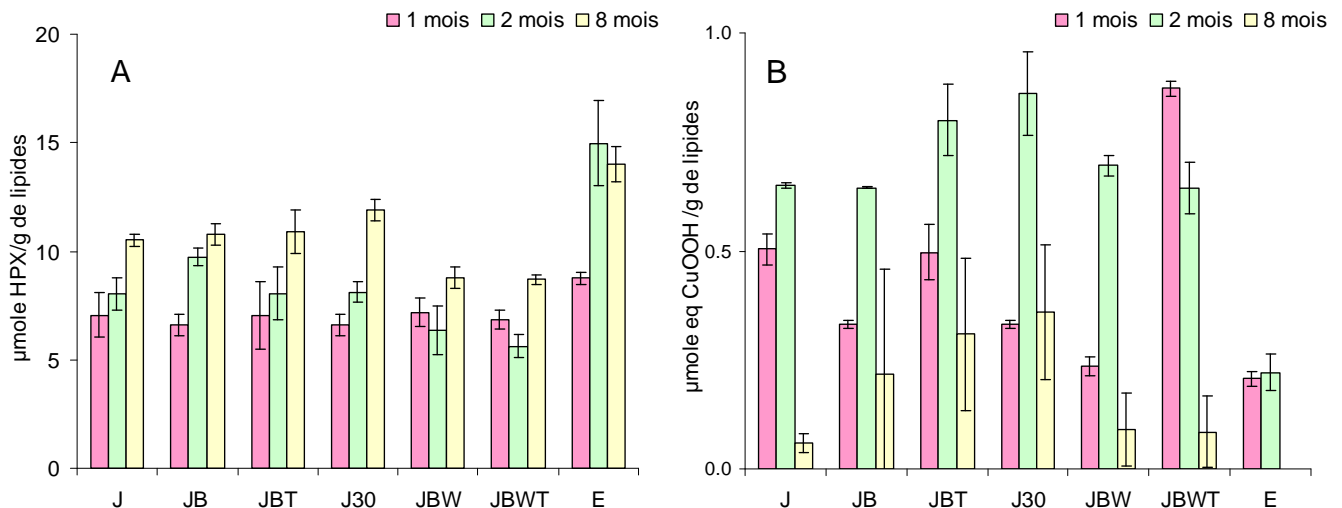


Figure 61 : Marqueurs de produits primaires de l'oxydation des les lipides dans les poudres, évolution au cours de la conservation (A : diènes conjugués, B : hydroperoxydes ; n=6)

Comme dans le cas des produits liquides, les produits primaires de l'oxydation des lipides sont présents en faibles quantités dans les produits quelle que soit leur méthode d'évaluation. Comme cela a déjà été mentionné dans le cas des produits liquides, les quantités d'hydroperoxydes présents dans les échantillons de poudres analysés sont inférieures à 1µmole/g de lipides. Cette valeur constituant la limite basse de la méthode, il serait à notre avis imprudent d'essayer de tirer des conclusions sur les effets des procédés sur la seule base de ce résultat. Le niveau des produits primaires évalués par la formation des

diènes conjugués n'a pas non plus permis en évidence un effet prooxydant très net des procédés de séchage des produits. La conservation des poudres à 15°C ou à 30°C, ne modifie pas non plus radicalement le niveau de diènes conjugués. Cependant, la quantité de diènes conjugués augmente de façon régulière au cours de la conservation des poudres. Cette augmentation est plus marquée dans le cas des poudres d'œuf standard (jaune et entier).

Les très faibles teneurs en produits primaires de tous les ovoproduits sont peu être liées à la teneur en antioxydants (tocophérols et dans une moindre mesure caroténoïdes) des œufs. Ainsi dans une étude portant sur l'impact de la supplémentation en acétate de tocophérol sur la stabilité oxydative des œufs, Galobart et al ont mis en évidence que dès une supplémentation de 50 ppm dans les aliments la teneur en HPX dans les œufs était divisée par 45 et par près de 60 pour une supplémentation de 200 ppm (Galobart *et al.*, 2001a). Lors de cette même étude, les teneurs en HPX si elles sont plus élevées dans les poudres que dans les œufs frais, n'évoluent pas de manière notable au cours de la conservation des poudres pendant 6 mois passant de moins de 0.3µmole/g MS dans les produits frais à moins de 3µmoles/g MS dans les poudres (Galobart *et al.*, 2001a). Les mêmes auteurs, ont comparé l'évolution des HPX dans des œufs issus d'une alimentation à base d'huile de lin ou de tournesol. Leurs résultats montrent que les teneurs en HPX sont significativement plus élevées avec une alimentation à base d'huile de tournesol. Par contre dans les poudres, les niveaux redeviennent équivalents et évoluent très peu au cours de la conservation jusqu'à 12 mois (Galobart *et al.*, 2001b).

II.3.4.2. Les marqueurs des produits secondaires de l'oxydation des lipides

II.3.4.2.1 Les produits d'oxydation du cholestérol

Les produits d'oxydation du cholestérol ont été spécifiquement recherchés dans les échantillons de poudres de jaune d'œuf car les travaux de la littérature portant sur l'oxydation des ovoproduits se sont essentiellement focalisés sur cet aspect (Ahn *et al.*, 1999; Caboni *et al.*, 2005; Guardiola *et al.*, 1997; Huber *et al.*, 1995; Lai *et al.*, 1996; Naber & Biggert, 1982).

Les mesures du cholestérol et du 7-OH-cholestérol (utilisé classiquement comme marqueur de l'oxydation) ont été réalisées par GC-MS/MS. Les résultats révèlent qu'il n'y a pas dans les différentes poudres analysées d'oxydation détectable au niveau du cholestérol. Nous avons aussi recherché la présence d'autres stérols. Seul des traces de desmostérol et de dihydrocholestérol ont été détectés mais pas de stérols végétaux (β -sitostérol et stigmastérol).

L'absence de cholestérol oxydé était un peu attendue du fait que l'on n'avait pas détecté de quantités massives d'hydroxy-alkénals (4-HHE et 4-HNE) (marqueurs de l'oxydation des acides gras polyinsaturés) dans ces poudres d'œufs or les acides gras polyinsaturés sont plus oxydables que le cholestérol qui ne possède qu'une seule double liaison.

L'enrichissement des œufs en acides gras de la série n-3 n'induit pas un risque de peroxydation accru quelque soit le traitement appliqué.

.II.3.4.2.2. Le malonaldéhyde (MDA).

Le MDA est un marqueur de l'oxydation des acides gras polyinsaturés comportant au trois doubles liaisons (Esterbauer *et al.*, 1991; Esterbauer *et al.*, 1990). Cependant, des études réalisées au laboratoire

avec de l'huile de tournesol, contenant majoritairement du 18 :2 n-6, ont montré qu'il y avait formation de MDA.

Le protocole mis en œuvre permet de quantifier le MDA libre, c'est à dire celui qui n'a pas formé d'adduit avec les autres constituants de l'œuf comme les protéines.

Le protocole mis en place au laboratoire pour le dosage du MDA dans les matières premières lipidiques a été validé dans les ovoproduits par la méthode des ajouts dosés.

Tableau 23 : concentration en MDA libre dans les œufs coquille et les produits liquides pasteurisés (n=6)

	[MDA] libre nmole/g lipides
<u>Œuf coquille</u>	
Standard	1.77 ± 0.21
Enrichi	1.42 ± 0.27
<u>Œuf pasteurisé</u>	
Standard	1.61 ± 0.23
Enrichi	1.72 ± 0.44
Entier	7.31 ± 1.39

Les résultats mettent en évidence une très faible quantité de MDA dans les œufs coquilles (très légèrement supérieure au seuil de quantification de la méthode). La quantité de MDA reste très faible dans les produits liquides pasteurisés (standard et enrichi). Il est significativement plus élevé dans l'œuf liquide entier pasteurisé.

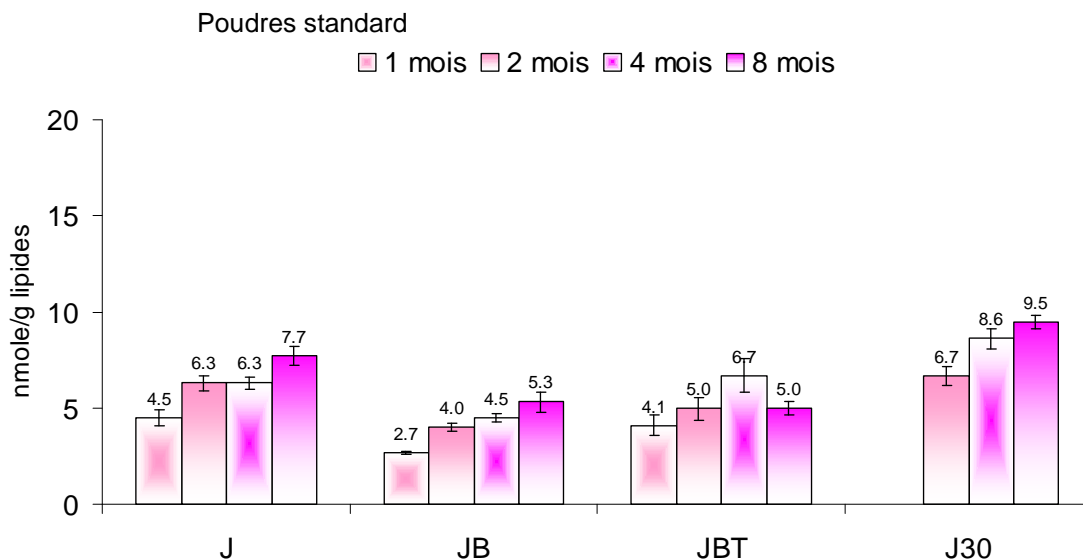


Figure 62 : Evolution de la concentration en MDA libre au cours de la conservation des poudres d'œufs standard (n=6)

Les teneurs en MDA des poudres sont significativement plus élevées que dans les produits liquides (Figure 62). Pour la poudre produite à l'échelle industrielle, la teneur est multipliée par 2.5 dans la poudre par rapport à l'œuf coquille, et par 1.7 entre le premier et le dernier temps de conservation (4.3 entre l'œuf coquille et la poudre après 8 mois de conservation). Il convient également de remarquer que globalement les teneurs en MDA des poudres augmentent au cours de la conservation. Ces résultats sont différents de ceux des études de Galobart et al (Galobart *et al.*, 2001a; Galobart *et al.*, 2001b) qui ont constaté une diminution de la teneur en MDA des poudres d'œufs en fin de conservation (6 ou 12 mois).

Poudres standard vs enrichi

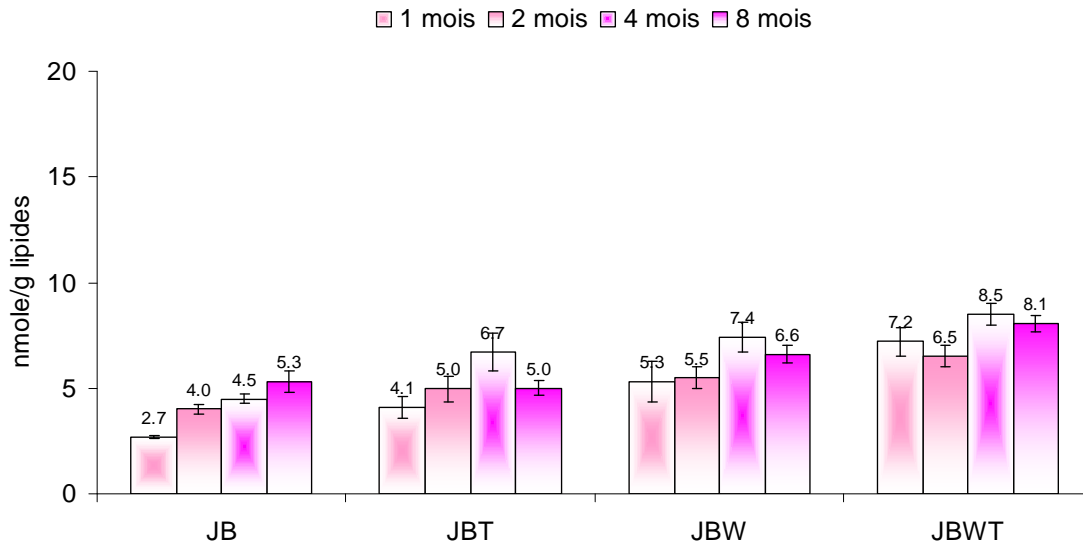


Figure 63 : Evolution de la concentration en MDA libre au cours de la conservation des poudres d'œufs standard et enrichi (n=6)

Ces résultats confirment ceux obtenus par le dosage des produits primaires de l'oxydation et par celui des tocophérols. Le séchage des produits a bel et bien un effet prooxydant, mais ce dernier reste modéré. Les teneurs en MDA des poudres de jaune enrichi sont significativement plus élevées que des poudres de jaune standard (teneur * 3.8 entre l'œuf coquille et la poudre). Dans le cas des œufs enrichis, la température de séchage a très légèrement augmenté les teneurs en MDA des poudres, qui restent cependant du même ordre de grandeur que pour les autres produits.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en analyse sensorielle et en analyse olfactométrique qui n'ont pas mis en évidence de différence de perception entre les poudres produites sur la tour expérimentale Bionov.

Poudres standard vs entier

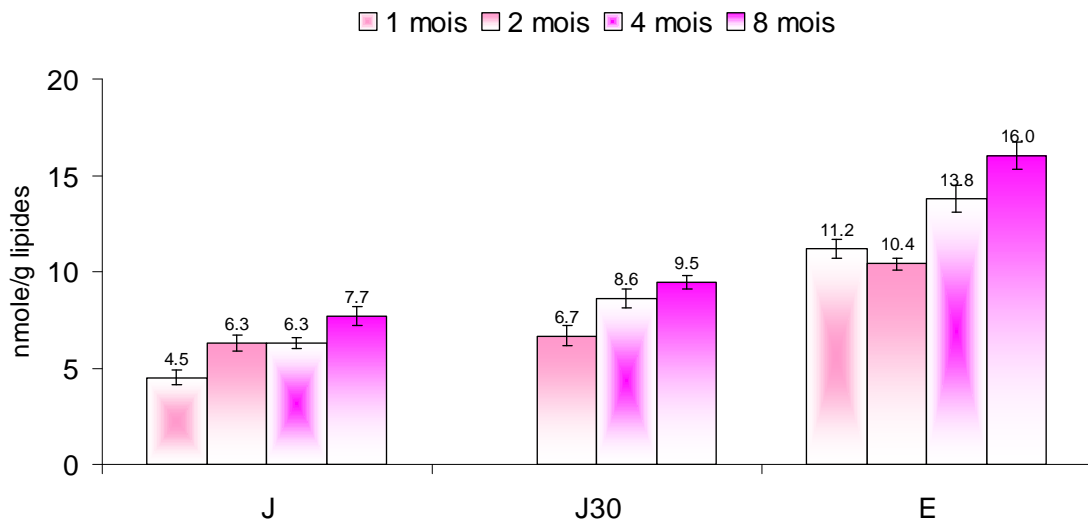


Figure 64 : Evolution de la concentration en MDA libre au cours de la conservation des poudres de jaune et d'entier (n=6)

La conservation des poudres à 30°C au lieu de 15°C se traduit par des teneurs en MDA légèrement plus fortes dans les poudres (9.5 au lieu de 5.3 après 8 mois de conservation).

L'autre résultat marquant est la teneur en MDA des échantillons de poudres d'entier. L'œuf entier liquide pasteurisé contenait déjà plus de MDA que les autres produits et ce résultat est également valable pour les poudres. Ainsi la teneur en MDA est multipliée par 1.5 entre le produit liquide pasteurisé et la poudre, par 1.4 au cours de la conservation de la poudre et par un facteur 2.2 entre le produit pasteurisé et la poudre en fin de conservation.

Les deux produits (conservés à 30°C et poudre d'entier) qui ont les teneurs en MDA les plus élevées sont également perçus différemment en analyse sensorielle. Une relation directe entre les deux résultats serait cependant hasardeuse.

II.3.3.4.3. Les 4-hydroxy-2-alkénals.

Deux hydroxyalkénals : le 4-hydroxy-2-héxenal (4-HHE) et le 4-hydroxy-2-nonéanal (4-HNE) ont été quantifiés. Le 4-hydroxy-2-héxenal est un marqueur de l'oxydation des acides gras de la famille oméga-3, le 4-hydroxy-2-nonéanal est un marqueur de l'oxydation des lipides de la famille oméga-6. Ce dosage est donc complémentaire de celui du MDA.

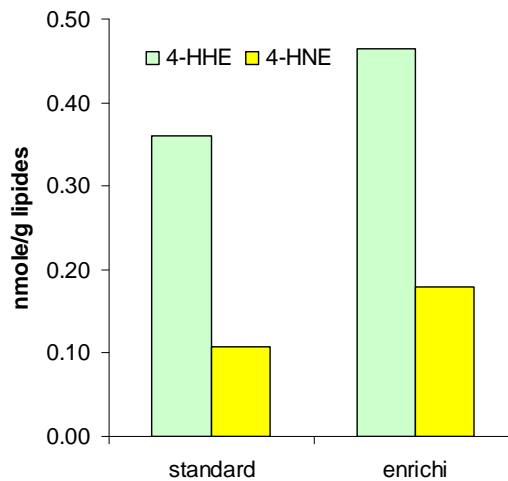
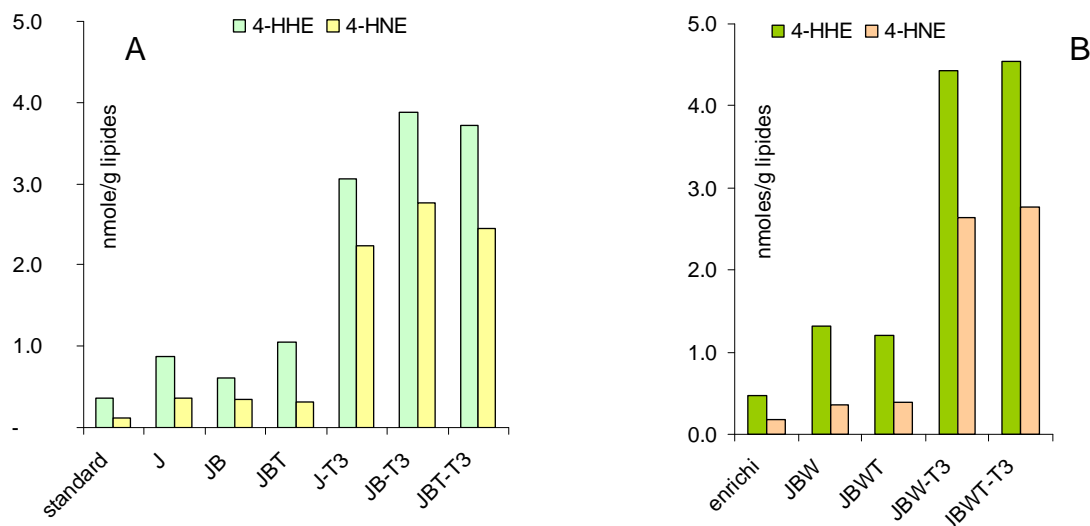


Figure 65 : Les hydroxyalkénals dans les œufs coquille (n=2)

Les résultats (Figure 65) indiquent que les quantités de 4-HHE et de 4-HNE sont légèrement plus importantes dans les jaunes d'œuf coquille enrichi que dans les jaunes d'œuf coquille standard. Il convient également de remarquer que les quantités de 4-HHE sont systématiquement plus élevées que celle de 4-HNE, ce qui semblerait indiquer que les acides gras de la série oméga-3 sont plus sensibles à l'oxydation que ceux de la série oméga-6. Il n'y a pas à notre connaissance de données relatives à la teneur en hydroxyalkénals dans les œufs. Les teneurs en hydroxyalkénals sont plus faibles que celles en MDA et inférieures à 1 nmole/g de lipides.

La Figure 66 présente l'évolution des teneurs en hydroxyalkénals dans les poudres entre 1 et 8 mois de conservation à 15°C.



(T3 correspond à 8 mois de conservation à 15°C)

Figure 66 : Les hydroxyalkénals dans les poudres de jaune (n=2). A poudres d'œufs standard. B poudres d'œufs enrichi.

Pour les produits fabriqués sur la tour Bionov, les quantités de 4-HHE sont systématiquement plus élevées dans les produits qui ont subi le séchage le plus intense. Cet effet ne se retrouve pas sur le 4-HNE confirmant ainsi l'hypothèse que les acides gras de la série oméga-3 sont plus sensibles à l'oxydation que ceux de la série oméga-6. D'autre part, les quantités de 4-HHE et de 4-HNE n'ont pas évoluées notablement entre 1 mois et 8 mois de conservation des poudres.

Nous manquons actuellement de recul pour estimer si les quantités trouvées dans les ovoproduits sont « élevées » ou non. En effet, il existe peu ou pas de données fiables pour comparer les valeurs obtenues sur les ovoproduits à d'autres aliments.

Bilan évolution des marqueurs de l'oxydation au cours de la fabrication des ovoproduits

Quelque soit le marqueur de l'oxydation considéré, cette étude a mis en évidence un faible niveau d'oxydation des lipides des œufs. Les composés secondaires de l'oxydation tels que le MDA et les hydroxyalkénals sont présents en quantité légèrement plus importante dans les poudres que dans les œufs coquilles. La quantification de marqueurs spécifique des n-6 (4-HNE) et n-3 (4-HHE) semble indiquer que les AGPI n-3 sont plus sensibles à l'oxydation que ceux de la série n-6.

Les faibles niveaux d'oxydation des lipides peuvent être dus à la fois à la présence d'antioxydants tels que les tocophérols, la lutéine ou la zéaxanthine, à la présence de protéines chélatrices de métaux telles que la phosvitine (Castellani et al., 2004) et à l'organisation des lipides dans le jaune d'œuf.

Ainsi les triglycérides sont au cœur de gouttelettes nanométriques, les LDL, alors que les PL, qui contiennent les AGPI à longue chaîne, sont situés à l'interface de ces gouttelettes avec les apoprotéines.

Conclusions et perspectives

L'un des principaux résultats de ce programme est que les œufs enrichis en acides gras n-3 (filière bleu blanc cœur) peuvent être transformés dans la filière ovoproduits (pasteurisés, poudres) sans pertes notables de leur propriétés nutritionnelles, sensorielles et fonctionnelles.

Concernant les propriétés physiques et fonctionnelles des ovoproduits, l'enrichissement en AGPI n-3 a modifié la couleur des produits (notamment par augmentation de la teneur en lutéine et en zéaxanthine des œufs), les propriétés thermiques des lipides et des poudres, la Haenni value, la viscosité des poudres.

La température de séchage modifie les teneurs en eau, l'activité de l'eau, la distribution en taille des particules, et enfin la viscosité et la Haenni value des poudres.

La température de conservation quant à elle modifie tous les paramètres testés à l'exception des propriétés thermiques et de la distribution en taille des particules.

La pasteurisation et le séchage modifie les propriétés interfaciales (air-eau, huile-eau), mais les conséquences sur les propriétés émulsifiantes sont faibles.

Les poudres d'entier ont des odeurs plus fortes que celles des poudres de jaune. Au cours de la conservation des poudres à 30°C, les caractéristiques sensorielles de ces produits tendent à se rapprocher de celles des poudres d'entier. Les poudres de jaune d'œuf produites à l'échelle industrielle présentent des intensités odorantes intermédiaires. Les poudres produites sur la tour expérimentale Bionov présentent les intensités odorantes les plus faibles. La température et la durée de conservation des poudres ont eu un fort impact sur les odeurs des poudres, sans pour autant se traduire par l'apparition d'off-flavor. L'enrichissement en AGPI n-3, et la température de séchage n'ont pas eu d'effet notable sur les propriétés sensorielles des poudres. Les composés volatils extraits des différentes poudres sont semblables, seules leurs proportions relatives évoluent, notamment au cours de la conservation. Les résultats obtenus confirment ceux des tests sensoriels.

La modification de l'alimentation des poules pondeuses a modifié la composition en acides gras des lipides. Ainsi les lipides des œufs enrichis contiennent plus d'AGPI n-3 et notamment plus de DHA que les œufs standard. Les AGPI ne sont pas uniformément incorporés dans les triacylglycérols et les phospholipides. Les acides gras à 18C tels que le 18:2 n-6 et le 18:3 n-3 sont préférentiellement incorporés dans les triacylglycérols, alors que le DHA est préférentiellement incorporés dans les phospholipides et en particulier dans la phosphatidyl-éthanolamine. Les teneurs en acides gras et notamment en AGPI n'ont pas été significativement modifiées après les huit mois de conservation des poudres, renforçant ainsi l'intérêt nutritionnel des poudres de jaune d'œufs. Les œufs enrichis contiennent également des quantités de lutéine et de zéaxanthine très largement supérieures à celles des œufs standards. Même si les teneurs en lutéine et zéaxanthine diminuent après la pasteurisation et le séchage, les quantités finalement présentes dans les poudres après 8 mois de conservation restent plus élevées dans le cas des produits enrichis.

L'autre résultat remarquable est la très bonne stabilité oxydative des produits. Aucun produit d'oxydation du cholestérol n'a été détecté dans les poudres, et les marqueurs de l'oxydation des lipides (produits primaires et secondaires) même si ils augmentent suite au séchage et au cours de la

conservation, restent dans des niveaux faibles, confirmant ainsi les résultats obtenus lors des études des propriétés sensorielles.

Les perspectives de ce travail résident dans la compréhension des phénomènes responsables de cette stabilité à l'oxydation des lipides du jaune d'œuf. La structuration des lipides dans les lipoprotéines avec une localisation des triacylglycérols au cœur de gouttelettes lipidiques stabilisées par notamment les phospholipides et des protéines favorise-t-elle cette stabilité ?

L'autre piste de recherche serait d'étudier les propriétés ou le pouvoir antioxydant des poudres de jaune d'œufs.

Publications / communications

Publication

- Physical and functional properties of spray-dried egg yolk powders: impact of hen diet, processing and storage conditions
Rannou C., Queveau D., Beaumal V., David-Briand E., Le Borgne C., Meynier A., Anton M., Schuck P., Loisel C.
Food Bioprocess Technology, en cours de rédaction

En préparation

- un article sur les lipides et leur oxydation dans les œufs et les ovoproduits
- un article sur les propriétés sensorielles et les composés volatils des poudres d'œuf

Communication

- Effect of processing conditions on functional properties of spray-dried whole- and egg yolk powders
Rannou C., Prost C., Loisel C., Le Borgne C., Anton M., Meynier A.
Congrès Biopolymères 2010 – Matrices alimentaires, Construction, déconstruction, propriétés sensorielles et nutritionnelles, 1-3 décembre 2010, Le Croisic, France
- Lipid oxidation in egg products: impact of process, storage and lipid composition
Leborgne-Costiou C.^a, Meynier A.^a, Beaumal V.^a, David-Briand E.^a, Schuck P.^b, Anton M.^a
XIV European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products
4-8 September 2011, Leipzig, Germany . Communication invitée

Bibliographie

AFNOR, V.-. (1995) *Contrôle qualité des produits alimentaires, analyse sensorielle*. Paris, France.

AFSSA (2010) *Avis de l'agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'actualisation des apports nutritionnels conseillés pour les acides gras*. Maisson-Alfort (F).

Ahn, D.U., Lee, J.I., Jo, C. & Sell, J.L. (1999) Analysis of cholesterol oxides in egg yolk and turkey meat. *Poultry Science* 78(7), 1060-1064.

Amate, L., Ramirez, M. & Gil, A. (1999) Positional analysis of triglycerides and phospholipids rich in long-chain polyunsaturated fatty acids. *Lipids* 34(8), 865-871.

Bartlett, G.R. (1959) Phosphorus assay in column chromatography. *Journal of Biological Chemistry* 234, 466-468.

Baucells, M.D., Crespo, N., Barroeta, A.C., Ferrer, S.L. & Grashorn, M.A. (2000) Incorporation of different fatty acids into eggs. *Poultry Science* 79(1), 51-59.

Bean, L.D. & Leeson, S. (2003) Long-term effects of feeding flaxseed on performance and egg fatty acid composition of brown and white hens. *Poultry Science* 82(3), 388-394.

Buttriss, J.L. & Diplock, A.T. (1984) High performance liquid chromatography methods for vitamin E in tissues. *Methods in Enzymology* 105, 131-138.

Caboni, M.F., Boselli, E., Messia, M.C., Velazco, V., Fratianni, A., Panfili, G. & Marconi, E. (2005) Effect of processing and storage on the chemical quality markers of spray-dried whole egg. *Food Chemistry* 92(2), 293-303.

Castellani, O., Guerin-Dubiard, C., David-Briand, E. & Anton, M. (2004) Influence of physicochemical conditions and technological treatments on the iron binding capacity of egg yolk phosphovitin. *Food Chemistry* 85(4), 569-577.

Cerny, C. & Guntz, R. (2004) Evaluation of potent odorants in heated egg yolk by aroma extract dilution analysis. *European Food Research and Technology* 219(5), 452-454.

Chauveau-Duriot, B., Doreau, M., Nozière, P. & Graulet, B. (2010) Simultaneous quantification of carotenoids, retinol, and tocopherols in forages, bovine plasma, and milk: Validation of a novel uplc method. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 397(2), 777-790.

Christie, W.W. & Moore, J.H. (1972) The lipid composition and triglyceride structure of egg from several avian species. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B: Biochemistry and Molecular Biology* 41, 297-306.

Chung, H.Y., Rasmussen, H.M. & Johnson, E.J. (2004) Lutein bioavailability is higher from lutein-enriched eggs than from supplements and spinach in men. *Journal of Nutrition* 134(8), 1887-1893.

Esterbauer, H., Schaur, R.J. & Zollner, H. (1991) Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free Radical in Biology and Medicine* 11, 81-128.

- Esterbauer, H., Zollner, H. & Schaur, R.J. (1990) Aldehydes formed by lipid peroxidation: Mechanisms of formation, occurrence and determination. In Membrane lipid oxidation, Vol. Vol1, pp. 239-283. Edited by C. Vigo-Perfrey. Boca Raton: CRC Press.
- Faye, P., Bremaud, D., Daubin, M.D., Courcoux, P., Giboreau, A. & Nicod, H. (2004) Perceptive free sorting and verbalization tasks with naive subjects: An alternative to descriptive mappings. *Food Quality and Preference* 15(7-8), 781-791.
- FIL-IDF (1998) Lait sec et produits laitiers secs. Détermination de l'indice d'insolubilité. Norma 129-a. Edited by F.I.d. Laiterie. Bruxelles, Belgique.
- Galobart, J., Barroeta, A.C., Baucells, M.D., Cortinas, L. & Guardiola, F. (2001a) Alpha-tocopherol transfer efficiency and lipid oxidation in fresh and spray-dried eggs enriched with omega 3-polyunsaturated fatty acids. *Poultry Science* 80(10), 1496-1505.
- Galobart, J., Barroeta, A.C., Baucells, M.D. & Guardiola, F. (2001b) Lipid oxidation in fresh and spray-dried eggs enriched with ω 3 and ω 6 polyunsaturated fatty acids during storage as affected by dietary vitamin E and canthaxanthin supplementation. *Poultry Science* 80(3), 327-337.
- Gornall, D.A. & Kuksis, A. (1971) Molecular species of glycerophosphatides and triglycerides of egg yolk lipoproteins. *Canadian Journal of Biochemistry* 49, 51-60.
- Gornall, D.A. & Kuksis, A. (1973) Alteration in lipid composition of plasma lipoproteins during deposition of egg yolk. *Journal of Lipid Research* 14(2), 197-205.
- Granado, F., Olmedilla, B. & Blanco, I. (2003) Nutritional and clinical relevance of lutein in human health. *British Journal of Nutrition* 90(3), 487-502.
- Guardiola, F., Codony, R., Rafecas, M., Grau, A., Jordan, A. & Boatella, J. (1997) Oxysterol formation in spray-dried egg processed and stored under various conditions: Prevention and relationship with other quality parameters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45(6), 2229-2243.
- Hallier, A., Courcoux, P., Serot, T. & Prost, C. (2004) New gas chromatography-olfactometric investigative method, and its application to cooked silurus glanis (European catfish) odor characterization. *Journal of Chromatography A* 1056(1-2), 201-208.
- Hamulka, J., Koczara, J. & Gronek, M. (2005) Lutein content of selected Polish foods and estimation of its intake. *Polish Journal of Food and Nutrition Science* 14(2), 201-206.
- Handelman, G.J. (2001) The evolving role of carotenoids in human biochemistry. *Nutrition* 17(10), 818-822.
- Haugaard Sorensen, I., Krag, J., Pisecky, J. & Westergaard, V. (Eds.) (1978) Méthodes d'analyses des produits laitiers déshydratés. Copenhagen, Danemark.
- Hogan, S.A., Famelart, M.H., O'Callaghan, D.J. & Schuck, P. (2010) A novel technique for determining glass-rubber transition in dairy powders. *Journal of Food Engineering* 99, 76-82.
- Huber, K.C., Pike, O.A. & Huber, C.S. (1995) Antioxidant inhibition of cholesterol oxidation in a spray-dried food system during accelerated storage. *Journal of Food Science* 60(5), 909-8.

Jensen, M.M., Christensen, M.S. & Hoy, C.E. (1994) Intestinal absorption of octanoic, decanoic and linoleic acid: Effect of triacylglyceride structure. *Annals of Nutrition and Metabolism* 38(3), 104-116.

Jiang, Z., Ahn, D.U. & Sim, J.S. (1991) Effects of feeding flax and 2 types of sunflower seeds on fatty-acid compositions of yolk lipid classes. *Poultry Science* 70(12), 2467-2475.

Kivini, H., Jarvenpaa, E.P., Aro, H., Huopalahti, R. & Ryhanen, E.L. (2004) Qualitative and quantitative liquid chromatographic analysis methods for the determination of the effects of feed supplements on hen egg yolk phospholipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(13), 4289-4295.

Krinsky, N.I. (2001) Carotenoids as antioxidants. *Nutrition* 17, 815-817.

Kuksis, A. (1992) Yolk lipids. *Biochimica Et Biophysica Acta* 1124(3), 205-222.

Lai, S.M., Gray, J.I., Partridge, J.A. & Flegal, C.J. (1996) Stability of cholesterol and paprika carotenoids in egg powders as influenced by dietary and processing treatments. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 72(2), 171-178.

Leeson, S. & Caston, L. (2004) Enrichment of eggs with lutein. *Poultry Science* 83(10), 1709-1712.

Leeson, S. & Caston, L.J. (2003) Vitamin enrichment of eggs. *Journal of Applied Poultry Research* 12(1), 24-26.

Macleod, A.J. & Cave, S.J. (1975) Volatile flavor components of eggs. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 26(3), 351-360.

Mares-Perlman, J.A., Millen, A.E., Ficek, T.L. & Hankinson, S.E. (2002) The body of evidence to support a protective role for lutein and zeaxanthin in delaying chronic disease. Overview. *Journal of Nutrition* 132(3), 518S-524S.

Markwell, M.A., Hass, S.M., Bieder, L.L. & Tolbert, A.E. (1978) A modification of the lowry procedure to simplify protein determination in membrane and lipoprotein samples. *Analytical Biochemistry* 87, 206-210.

Martinet, V., Saulnier, P., Beaumal, V., Courthaudon, J.L. & Anton, M. (2003) Surface properties of hen egg yolk low-density lipoproteins spread at the air-water interface. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 31(1-4), 185-194.

Matiella, J.E. & Hsieh, T.C.Y. (1991) Volatile compounds in scrambled eggs. *Journal of Food Science* 56(2), 387-&.

Milinsk, M.C., Murakami, A.E., Gomes, S.T.M., Matsushita, M. & de Souza, N.E. (2003) Fatty acid profile of egg yolk lipids from hens fed diets rich in n-3 fatty acids. *Food Chemistry* 83(2), 287-292.

Morrison, W.R. & Smith, L.M. (1964) Preparation of fatty acid methyl esters and dimethyl acetals from lipids with boron-fluoride methanol. *Journal of Lipid Research* 5, 600-608.

Naber, E.C. & Biggert, M.D. (1982) Cholesterol oxidation-products in fresh and heat-treated egg-yolk lipids. *Federation Proceedings* 41(3), 531-531.

Naczki, M. & Shahidi, F. (1992) Phenolic constituents of rapeseed. In *Plant polyphenols: Synthesis, properties, significance*, Vol. 59, pp. 895-910. Edited by R.W. Hemingway & P.E. Laks. Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Nau, F., Nys, Y., Yamakawa, Y. & Rehault-Godbert, S. (2010) Nutritional value of the hen egg for humans. *Productions Animales* 23(2), 225-235.

Nourooz-Zadeh, J., Tajaddini-Sarmadi, J. & Wolff, S.P. (1995) Measurement of hydroperoxides in edible oils using ferrous oxidation in xylenol orange assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43(1), 17-21.

Nys, Y. (2000) Dietary carotenoids and egg yolk coloration - a review. *Archiv Fur Geflugelkunde* 64(2), 45-54.

Nys, Y. & Sauveur, B. (2004) Valeur nutritionnelle des oeufs. INRA. *Productions Animales* 17(5), 385-393.

Pieroni, G. & Coste, T.C. (2010) Composition en acides gras des oeufs. Intérêt nutritionnel et valeur santé. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 45, 261-266.

Plagemann, I., Zelena, K., Krings, U. & Berger, R.G. (2011) Volatile flavours in raw egg yolk of hens fed on different diets. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91(11), 2061-2065.

Rannou, C., Courcoux, P., Texier, F., Vanzeveren, E., Guillaume, L.D., LeBail, A. & C., P. (2006) GC-good: A technique to evaluate contribution of molecule to a global extract. Application to bread extracts. In IUFOST Nantes, France.

Rowland, S.J. (1938) The determination of nitrogen distribution in milk. *Journal of Dairy Research* 9, 42-46.

Schreiner, M., Hulan, H.W., Razzazi-Fazeli, E., Bohm, J. & Iben, C. (2004) Feeding laying hens seal blubber oil: Effects on egg yolk incorporation, stereospecific distribution of omega-3 fatty acids, and sensory aspects. *Poultry Science* 83(3), 462-473.

Schuck, P., Dolivet, A., Méjean, S., Zhu, P., Blanchard, E. & Jeantet, R. (2009) Drying by desorption: Ad tool to determine spray drying parameters. *Journal of Food Engineering* 94, 199-204.

Seuss-Baum, I. (2007) Nutritional evaluation of egg compounds. In *Bioactive egg compounds*, pp. 117-144. Edited by R. Huopalahti, R. Lopez-Fandino, M. Anton & R. Shade. Berlin: Springer Verlag.

Shahidi, F. (1998) Indicator for evaluation of lipid oxidation and off-flavor development in food. In *Food flavors: Formation, analysis and packaging influences*, pp. 55-68. Edited by E.T. Contis, C.T. Ho, C.J. Mussinan, T.H. Parliment, F. Shahidi & A.M. Spanier. Elsevier.

Shimizu, Y., Arai, K., Ise, S. & Shimasaki, H. (2001) Dietary fish oil for hens affects the fatty acid composition egg yolk phospholipids and gives a valuable food with an ideal balance of n-6 and n-3 essential fatty acids for human nutrition. *Journal of Oleo Science* 50(10), 797-803.

Thapon, J.L. & Bourgeois, C.M. (1994) *L'oeuf et les ovoproduits*. Paris: Lavoisier.

Thurnham, D.I. (2007) Macular zeaxanthins and lutein - a review of dietary sources and bioavailability and some relationships with macular pigment optical density and age-related macular disease. *Nutrition Research Reviews* 20(2), 163-179.

Umano, K., Hagi, Y., Shoji, A. & Shibamoto, T. (1990) Volatile compounds formed from cooked whole egg, egg-yolk, and egg-white. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38(2), 461-464.

van Boekel, M. (2006) Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology Advances* 24(2), 230-233.

Warren, M., Brown, H. & Davis, D. (1998) Solvent extraction of lipid components from egg yolk solids. *Journal of the American Oil Chemist's Society* 65, 1136-1139.

Warren, M.W., Larick, D.K. & Ball, H.R. (1995) Volatiles and sensory characteristics of cooked egg-yolk, white and their combinations. *Journal of Food Science* 60(1), 79-+.

White, P.J. (1994) Conjugated dienes, anisidine value, and carbonyl value analyses. In *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*, pp. 159-178. Edited by K. Warner & N.A.M. Eskin. Champaign: AOCS Press.

Zeisel, S.H., Mar, M.H., Howe, J.C. & Holden, J.M. (2003) Concentrations of choline-containing compounds and betaine in common foods. *Journal of Nutrition* 133(5), 1302-1307.

ANNEXES

Tableau 24 : paramètres de séchage sur la tour expérimentale Bionov

Simple Effet - Recyclage en bas de tour - Buse/Pointeau 69/21	Jour	Séchage	[C]			Températures (°C)						
			T°C	Débit (L.h ⁻¹)	Pression (Mpa)	Air entrée	Air Lit Statique	Poudre	Air sortie	Air VF 1	Air VF 2	[C]
JB	03/05/2010	+	48	115	14	160	65	-	62	30	25	-
JBT	03/05/2010	+++	49	105	14	185	65	-	80	30	25	-
JBW	04/05/2010	+	49	112	14	160	65	-	62	25	25	-
JBWT	04/05/2010	+++	49	110	14	185	65	-	80	25	25	-

Simple Effet - Recyclage en bas de tour - Buse/Pointeau 69/21	Jour	Séchage	HA and HR			Hauteur du lit (cm)	Pression (mm H ₂ O)			Débit d'air (kg.m ⁻³)		
			HA Air entrée (g.k g AS ⁻¹)	HA de sortie (g.kg AS ⁻¹)	HR Air sortie (%)		Chambre	Cyclone	Plaque	Air entrée	Air lit intégré	Air refroid.
JB	03/05/2010	+	nd	nd	nd	-	-1	97	-	2121	-	480
JBT	03/05/2010	+++	nd	nd	nd	-	-0.5	95	-	2105	-	479
JBW	04/05/2010	+	nd	nd	9.4	-	-1	97	-	2012	-	484
JBWT	04/05/2010	+++	nd	nd	nd	-	-0.5	95	-	2121	-	479

Standard ✕

Synthèse

Réduire	Paramètres	Débit Massique (kg d'AS/h)	Enthalpie (kJ/kg d'AS)	Température (°C)	HA (g/kg d'AS)	HR (%)
	Air amont avant chauffage		12,6	10	1	13,1
	Air amont après chauffage 'A'	2400	180,6	176	1	0,02
	Air refroidissement 'R'	300	22,7	20	1	6,9
	Air surpresseur 'S'	0	22,7	20	1	6,9
	Air complémentaire 'C'	0	2,5	0	1	26,4
	Mélange (A+R+S+C)	2700	163	160,2	1	0,03
	Air aval 1 temps (A+R+S+C)	2700	135,9	61,9	28	20
	Air amont lit avant chauffage		22,7	20	1	6,9
	Air amont lit après chauffage 'L'	0	27,8	25	1	5,1
	Air aval lit 'L'	0	27,8	25	1	5,1
	Air aval global (A+R+S+C+L)	2700	135,9	61,9	28	20

Capacité évaporatoire (kg/h)	72,9	Température humide de gouttelette (°C)	39,8
Débit d'eau dans le concentré (kg/h)	74,7	Température de rosée de l'air aval global (°C)	30,3
Débit du concentré (kg/h)	131,1	Coefficient énergétique massique (kJ/kg eau)	5570
Débit du concentré (l/h)	114	Rapport consommation énergétique (60°C) (kg vapeur/kg eau)	2,4
Densité du concentré (-)	1,15	Rendement (60°C) (%)	42,3
Extrait sec du concentré (%)	43	Coût (€/tonne eau)	92,8
Humidité de la poudre (%)	2,5	Coût (€/tonne poudre)	117,1
Débit de poudre (kg/h)	57,8	Coût du kWh (€)	0,06
Température du concentré (°C)	49	Equivalent divergence standard (%)	30,8
Cp du concentré (kJ/(kg.°C))	3,5		

Rappel de réglages utilisés

Quantité totale d'eau désorbée (mg)	92.1	Biais d'ajustement (kg d'eau/kg air sec)	0
Pourcentage de pertes (%)	2	Significativité (divergence)	0.0005
Proportion séchage lit (%)	0	Nombre d'itérations (divergence)	10
HR minimale de calcul (%)	5	Chaleur latente de vaporisation (kJ/kg)	2394
		Temps d'acquisition	60

Figure 68: Définition des paramètres majeurs de séchage à l'aide du logiciel SD²P® Spray Drying Parameter Simulation & Determination (UMR-STLO, Laiterie de Montaigu)

Tableau 25 : analyses effectuées sur les poudres à TO (après fabrication)

Temps T0	Jour	Ech. N°	Test	EST	H ₂ O	a _w	T _g Rh.	T _g DSC	ΔCp	MAT	MAT / ES	NPN
				(g.kg ⁻¹)	(%)	(-)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	(g.kg ⁻¹)	(%)	(g.kg ⁻¹)
JB	03/05/2010	1 2	Concentré	430	-	-	-	-	-	148	34.4	4.0
			Poudre	975	2.5	0.32	< 10	nd	nd	348	35.7	9.6
JBT	03/05/2010	1 3	Concentré	430	-	-	-	-	-	148	34.4	4.0
			Poudre	985	1.5	0.17	24	28	0.08	348	35.3	9.9
JBW	04/05/2010	4 5	Concentré	456	-	-	-	-	-	158	34.6	5.2
			Poudre	970	3.0	0.28	< 10	nd	nd	335	34.5	10.8
JBWT	04/05/2010	4 6	Concentré	456	-	-	-	-	-	158	34.6	5.2
			Poudre	979	2.1	0.15	14	12	0.04	339	34.6	10.9
J	04/06/2010	7	Poudre	976	2.4	0.30	nd	30	0.04	354	36.3	11.9
E	04/06/2010	8	Poudre	970	3.0	0.33	nd	nd	nd	525	54.1	0.0
Temps T0	Jour	Ech. N°	Test	Granulométrie (μm)			MV App.	MV Tassée	MV Vraie	Air Interst.	Air Occlus	Ecoulement
				d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	(kg.m ⁻³)	(kg.m ⁻³)	(kg.m ⁻³)	(cm ³ .100 g ⁻¹)	(cm ³ .100 g ⁻¹)	(-)
JB	03/05/2010	1 2	Concentré	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			Poudre	36	90	172	207	518	1083	290	101	42
JBT	03/05/2010	1 3	Concentré	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			Poudre	28	70	152	205	505	1081	290	106	47
JBW	04/05/2010	4 5	Concentré	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			Poudre	40	98	184	226	551	1075	261	88	45
JBWT	04/05/2010	4 6	Concentré	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			Poudre	31	75	165	201	523	1074	306	98	47
J	04/06/2010	7	Poudre	32	80	160	329	528	1080	115	97	52
E	04/06/2010	8	Poudre	30	85	163	186	512	1160	342	109	44
Temps T0	Jour	Ech. N°	Test	BET - Xm	BET - C	Indice de Solubilité	Indice de Dispersibilité	Indice de Mouillabilité				
				(g.100g ⁻¹ ES)	(-)	(%)	(%)	(s)				
JB	03/05/2010	1 2	Concentré	-	-	-	-	-				
			Poudre	2.7	8.6	> 99	79	> 120				
JBT	03/05/2010	1 3	Concentré	-	-	-	-	-				
			Poudre	2.6	5.7	> 99	82	> 120				
JBW	04/05/2010	4 5	Concentré	-	-	-	-	-				
			Poudre	2.6	7.6	> 99	70	> 120				
JBWT	04/05/2010	4 6	Concentré	-	-	-	-	-				
			Poudre	2.7	4.3	> 99	76	> 120				
J	04/06/2010	7	Poudre	3.8	9.1	> 99	68	> 120				
E	04/06/2010	8	Poudre	2.6	9.1	> 99	60	> 120				

Tableau 26 : analyses effectuées sur les poudres à T3 (9 mois)

+ 9 Mois	Jour	Ech. N°	Test	EST	H ₂ O	aw	Tg Rh.	Tg DSC	ΔCp	MAT	MAT / ES	NPN
				(g.kg-1)	(%)	(-)	(°C)	(°C)	(J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	(g.kg-1)	(%)	(g.kg-1)
JB	+ 9 Mois	-	Poudre	960	4.0	0.38	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	972	2.8	0.24	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JBT	+ 9 Mois	-	Poudre	962	3.8	0.35	nd	62	0.06	nd	nd	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	966	3.4	0.31	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JBW	+ 9 Mois	-	Poudre	965	3.5	0.36	nd	63	0.04	nd	nd	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	946	5.4	0.34	56	nd	nd	nd	nd	nd
JBWT	+ 9 Mois	-	Poudre	957	4.3	0.39	56	nd	nd	nd	nd	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	971	2.9	0.25	nd	nd	nd	nd	nd	nd

+ 9 Mois	Jour	Ech. N°	Test	Granulométrie (μm) Tech. Modif. + Sable			MV App.	MV Tassée	MV Vraie	Air Interst.	Air Occlus	Écoulement
				d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	(kg.m ⁻³)	(kg.m ⁻³)	(kg.m ⁻³)	(cm ³ .100 g ⁻¹)	(cm ³ .100 g ⁻¹)	(-)
JB	+ 9 Mois	-	Poudre	27	38	51	194	559	1083	337	87	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	25	36	49	195	504	1084	314	106	nd
JBT	+ 9 Mois	-	Poudre	25	36	49	204	516	1079	296	101	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	25	36	49	184	511	1082	348	103	nd
JBW	+ 9 Mois	-	Poudre	26	36	49	197	505	1088	310	106	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	25	37	50	171	492	1172	382	118	nd
JBWT	+ 9 Mois	-	Poudre	26	37	49	201	549	1082	315	90	nd
	+ 9 Mois	-	Poudre	26	38	52	171	492	1082	382	111	nd

+ 9 Mois	Jour	Ech. N°	Test	BET - Xm	BET - C	Indice de Solubilité	Indice de Dispersibilité	Indice de Mouillabilité
				(g.100g-1 ES)	(-)	(%)	(%)	(s)
JB	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	71	> 120
	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	75	> 120
JBT	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	74	> 120
	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	69	> 120
JBW	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	74	> 120
	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	67	> 120
JBWT	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	76	> 120
	+ 9 Mois	-	Poudre	nd	nd	> 99	78	> 120

Tableau 27 : Résultats des différentes mesures effectuées sur les poudres en juin, juillet et septembre

Poudre	masse volumique non tassée A	masse volumique tassée P	Compressibilité C	poils de poudre dans le tamis 2mm	poils de poudre dans le tamis 1,75mm	poils de poudre dans le tamis 75µm	Condition	Dispersibilité	Aw	SS humidité	Heinri valeur	Densité (pycno He)
Juin	E	0,344	35,10	1,32	0,17	0,47	97	0,1	0,31	4,79	17,98	1,1657
	J	0,3576	32,76	1,33	0,17	0,47	98	0,5	0,36	2,98	17,50	1,0815
	JB	0,3278	40,48	1,21	0,31	0,87	99	0,2	0,36	3,37	19,88	1,0817
	JBT	0,3387	35,79	0,82	0,45	0,88	98	0,3	0,24	2,31	14,14	1,0745
	JBW	0,2825	33,18	1,31	0,23	0,52	98	0,4	0,33	3,32	21,84	1,0785
	JBWT	0,2183	37,03	0,88	0,45	0,93	98	0,7	0,26	2,51	10,28	1,0720
JB30	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
Juillet	E	0,2927	42,27	1,53	0,11	0,31	98	0,5	0,34	4,80	15,40	1,0827
	J	0,2401	34,12	1,24	0,21	0,50	97	0,8	0,37	3,09	14,41	1,0830
	JB	0,2814	35,29	1,28	0,22	0,82	100	0,8	0,38	3,57	14,44	1,0847
	JBT	0,3302	37,19	0,84	0,41	0,58	95	0,1	0,26	2,27	11,85	1,0781
	JBW	0,3548	36,29	1,30	0,24	0,40	97	0,3	0,35	2,50	18,54	1,0795
	JBWT	0,3215	39,70	1,26	0,25	0,43	97	0,1	0,27	3,18	16,59	1,0735
JB30	0,3823	36,43	1,19	0,28	0,49	98	0,2	0,37	3,12	10,02	1,0827	
Septembre	E	0,3182	37,58	1,45	0,18	0,29	98	0,1	0,34	5,15	13,85	1,1717
	J	0,3383	34,88	1,23	0,35	0,38	98	0,2	0,37	3,73	11,85	1,0839
	JB	0,3369	40,04	1,31	0,24	0,45	100	0,2	0,38	3,99	13,58	1,0815
	JBT	0,3525	32,25	0,80	0,43	0,68	95	0,1	0,28	2,64	11,91	1,0764
	JBW	0,3717	32,30	1,09	0,34	0,46	95	0,2	0,35	3,41	19,18	1,0755
	JBWT	0,3253	37,15	1,05	0,34	0,60	100	0,1	0,28	3,10	14,54	1,0735
JB30	0,3744	34,88	1,20	0,23	0,43	98	0,4	0,35	3,38	7,20	1,0807	

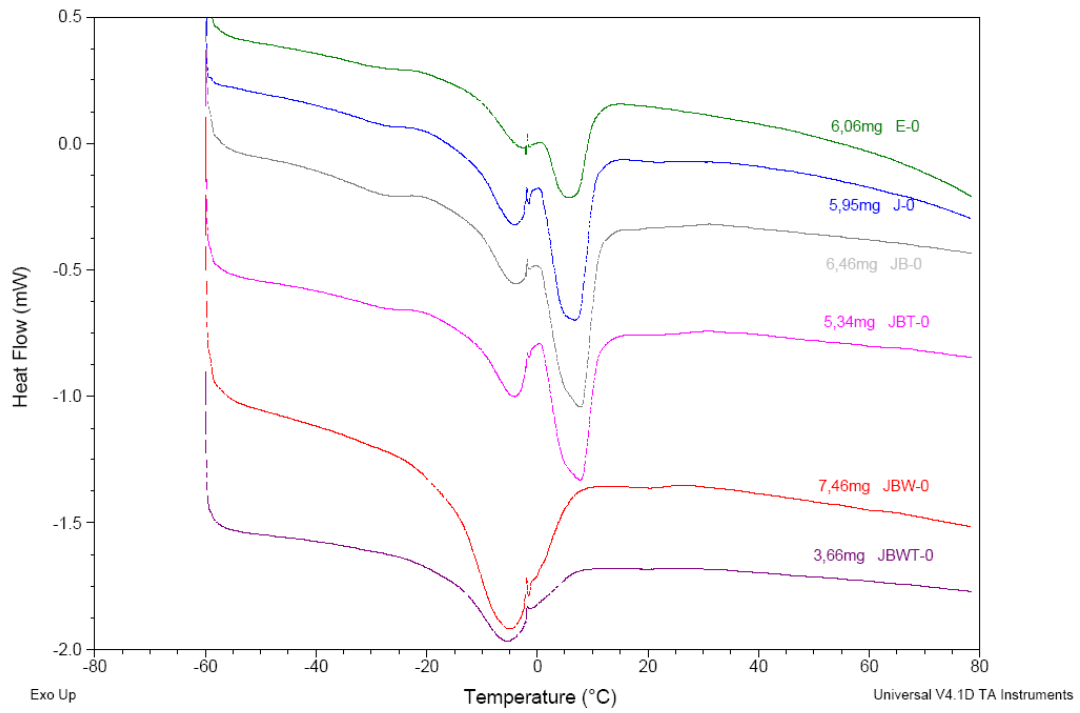


Figure 69 : Thermogrammes des différentes poudres d'œuf à T0 (= en juin)

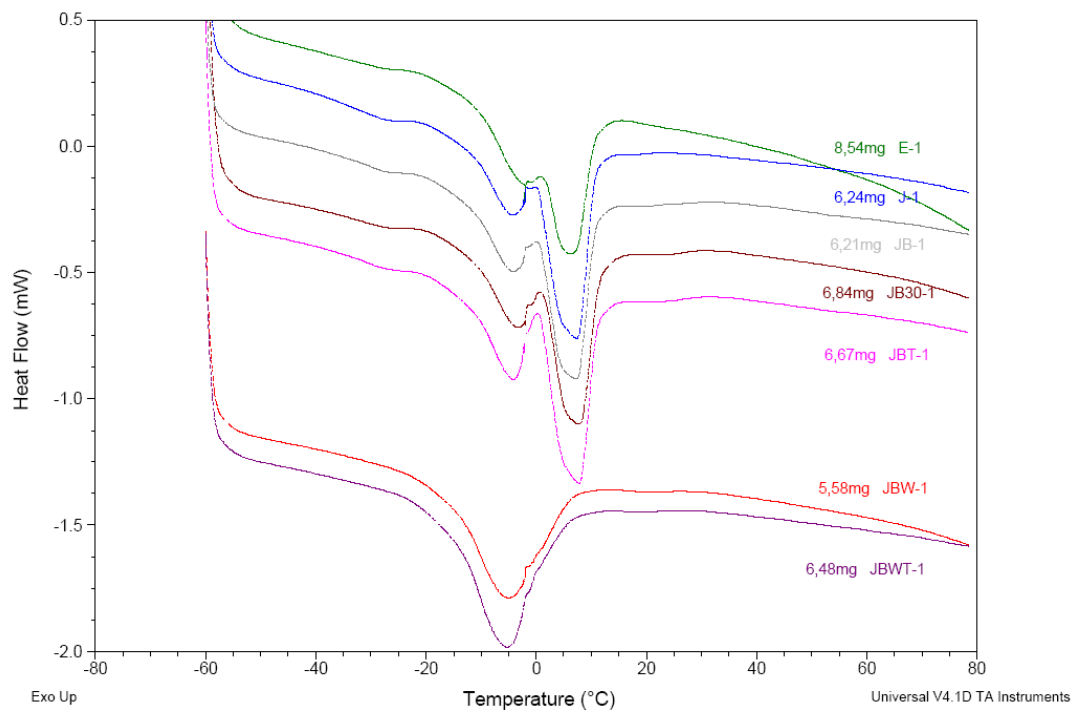


Figure 70 : thermogrammes des différentes poudres d'œuf à T1 (= juillet)

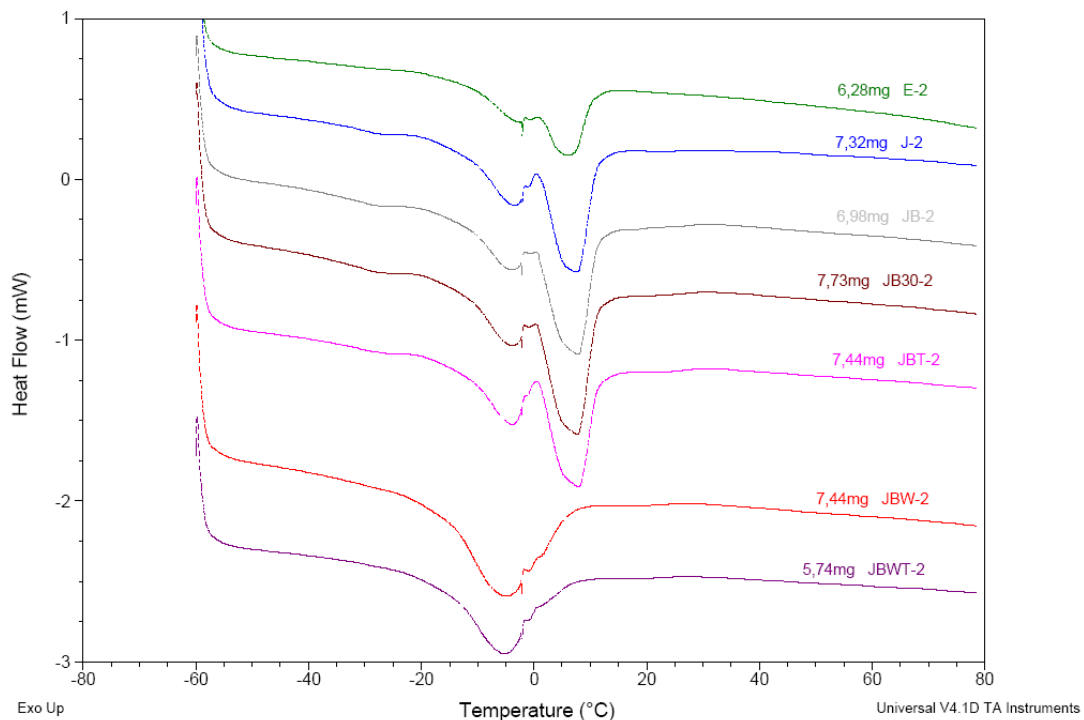


Figure 71 : Thermogrammes des différentes poudres d'œuf à T2 (= septembre)

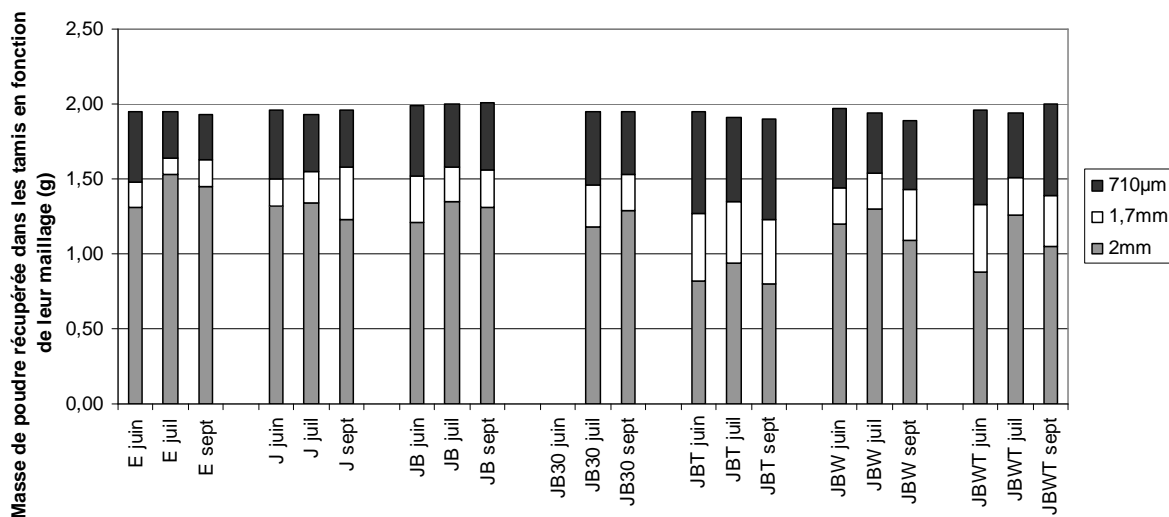


Figure 72 : Quantité de poudre récupérée dans les tamis 2mm (en gris), 1,7mm (en blanc) et 710µm (en noir) aux mois de juin, juillet et septembre pour les mesures de cohésion.

Tableau 28 : Mesures de viscosité réalisées en juin, juillet et septembre à 10°C et 25°C sur les poudres d'œuf. K et n sont obtenus à partir du modèle Ostwald de Waele en viscosité : $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$. La viscosité η est donnée à 1s⁻¹ et 10s⁻¹. La thixotropie représente la différence d'aire sous les courbes entre l'aller et le retour.

Date d'analyse	Température d'analyse	Poudre	Aller					Retour					Thixotropie (Pa.s)
			K	n	η (Pa.s) à 1s ⁻¹	η (Pa.s) à 10s ⁻¹	aire (Pa.s)	K	n	η (Pa.s) à 1s ⁻¹	η (Pa.s) à 10s ⁻¹	aire (Pa.s)	
juin	10 degrés	E	0,9131	0,5646	1,046	0,323	1,561.10e4	0,4091	0,6961	0,431	0,172	1,332	2289
		J	34,89	0,4979	32,95	10,91	7417	38,81	0,4377	37,76	10,37	7292	124,6
		JB	20,3	0,5558	20,73	7,284	5444	22,17	0,5122	22,58	7,07	5373	71,18
		JBT	52,92	0,4447	49,97	14,18	9775	63,35	0,3612	62,56	14,18	9697	78,45
		JBW	2,703	0,818	2,591	1,798	1753	4,118	0,6985	4,072	2,111	1834	-80,98
		JBWT	20,26	0,5935	18,88	7,904	5926	21,88	0,555	22,21	7,814	5860	66,67
		JB30											
	25 degrés	E											
		J	26,02	0,4493	25,91	7,034	4933	18,6	0,5302	18,51	6,441	4643	290,4
		JB	21,4	0,4201	21,1	5,728	3803	12,28	0,5515	11,48	4,401	3374	429,6
		JBT	36,3	0,3904	37,02	8,629	5848	28,32	0,4486	27,39	7,927	5573	275,1
		JBW	3,898	0,6752	3,702	1,849	1571	4,166	0,6315	4,072	1,808	1544	27,19
		JBWT	13,44	0,557	12,96	4,858	3516	12,42	0,5457	12,59	4,258	3387	128,5
		JB30											
juillet	10 degrés	E											
		J	81,24	0,297	82,18	16,24	10 310	55,28	0,4108	55,16	14,17	9 715	591,1
		JB	39,09	0,3883	42,57	9,589	6 592	26,35	0,5013	25,54	8,051	6 156	436,3
		JBT	68,41	0,4102	65,52	17,54	11 150	71,16	0,3683	71,81	16,32	10 940	209
		JBW	7,439	0,6358	7,403	3,292	2 605	5,555	0,7108	5,923	3,006	2 487	117,9
		JBWT	53,05	0,3384	59,23	11,88	7 909	31,53	0,5027	31,46	10,08	7 307	602,1
		JB30	189	0,1437	207,3	28,15	16 280	123,4	0,2797	123,6	22,79	14 490	1795
	25 degrés	E	0,02717	0,5144									
		J	37,86	0,4216	37,02	9,898	6 421	32,16	0,4308	32,57	8,845	6 042	378,9
		JB	13,87	0,5746	12,96	5,04	3 795	14,96	0,5167	14,81	4,895	3 674	121,1
		JBT	75,92	0,1841	88,47	12,52	8 029	44,8	0,382	45,16	10,62	7 508	521,2
		JBW	2,292	0,7595	2,221	1,308	1 238	2,105	0,7929	1,851	1,378	1 233	5,325
		JBWT	28,61	0,3597	32,57	6,619	4 724	16,71	0,533	17,03	5,725	4 334	389,1
		JB30	178	0,003933	206,2	20,47	12 060	87,58	0,2818	87,73	16,85	10 730	1329
septembre	10 degrés	E	0,4796	0,6897	0,431	0,431				0,157	0		
		J	101	0,2425	109,9	18,39	1,17E+04	60,9	0,4121	15,64	61,45	1,08E+04	919
		JB	61,86	0,2966	67,74	12,62	8345	38,3	0,4483	10,34	0,998	7647	698,5
		JBT	119,8	0,2657	128,1	22,09	1,38E+04	84,04	0,3617	19,27	84,77	1,29E+04	909,2
		JBW	17,65	0,5412	19,62	6,312	4,67E+03	13,47	0,6146	5,511	13,33	4,46E+03	211,8
		JBWT	72,02	0,3293	77,37	15,85	1,02E+04	48,61	0,4462	12,87	46,64	9,50E+03	680,1
		JB30	312,7	0,1427	342,4	47,27	2,83E+04	258,4	0,2121	41,66	264,7	2,64E+04	1862
	25 degrés	E	0,2553	0,5597	0,246	0,07834	4,61E+03	0,1224	0,7413	0,108	0,06153	4,27E+03	346,2
		J	42,93	0,3571	42,57	9,41	6238	32,77	0,4018	8,121	32,95	5828	409,9
		JB	17,89	0,5302	16,66	5,946	4235	18,87	0,4729	5,374	18,51	4072	163,6
		JBT	49,66	0,3934	47,01	12,15	7731	46,32	0,3705	11,06	47,38	7395	336,2
		JBW	4,518	0,7162	4,072	2,393	2044	5,041	0,6564	2,212	5,182	2006	37,54
		JBWT	24,11	0,4968	23,69	7,634	5207	22,51	0,4745	6,619	23,32	4954	252,6
		JB30	237,5	0,1815	241	34,98	2,15E+04	198,8	0,1931	29,74	201	1,89E+04	2606

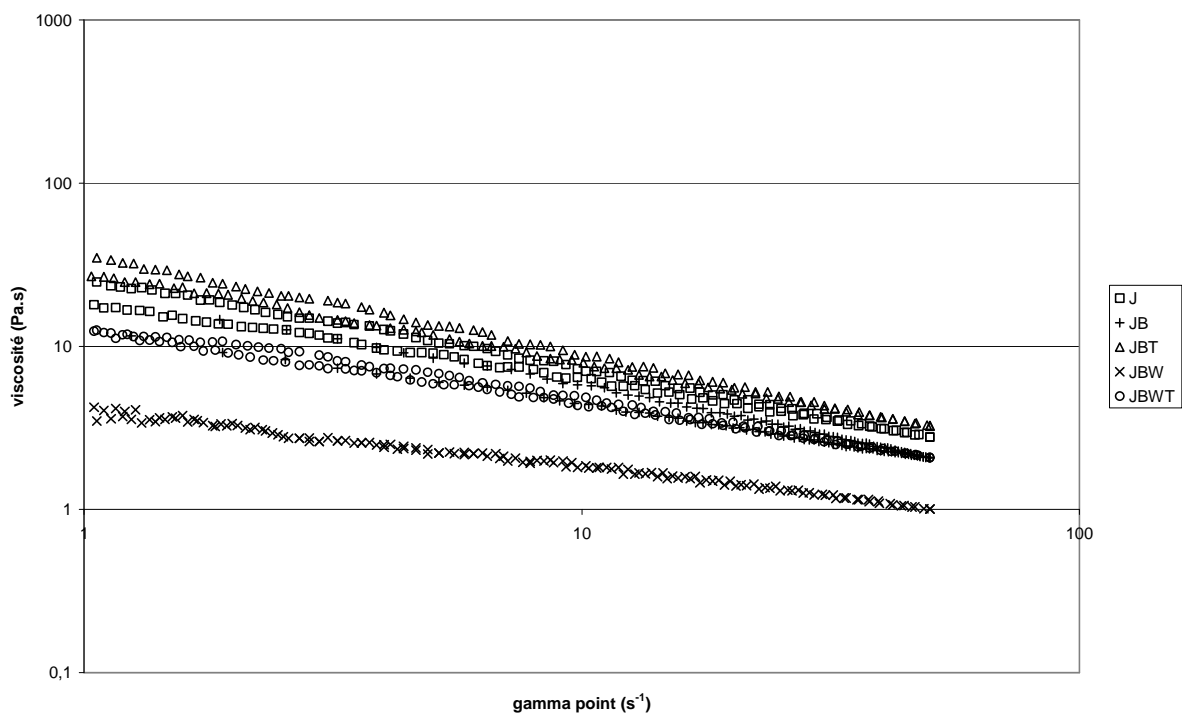


Figure 73 : Courbes de viscosité à 25°C mesurées au mois de juin

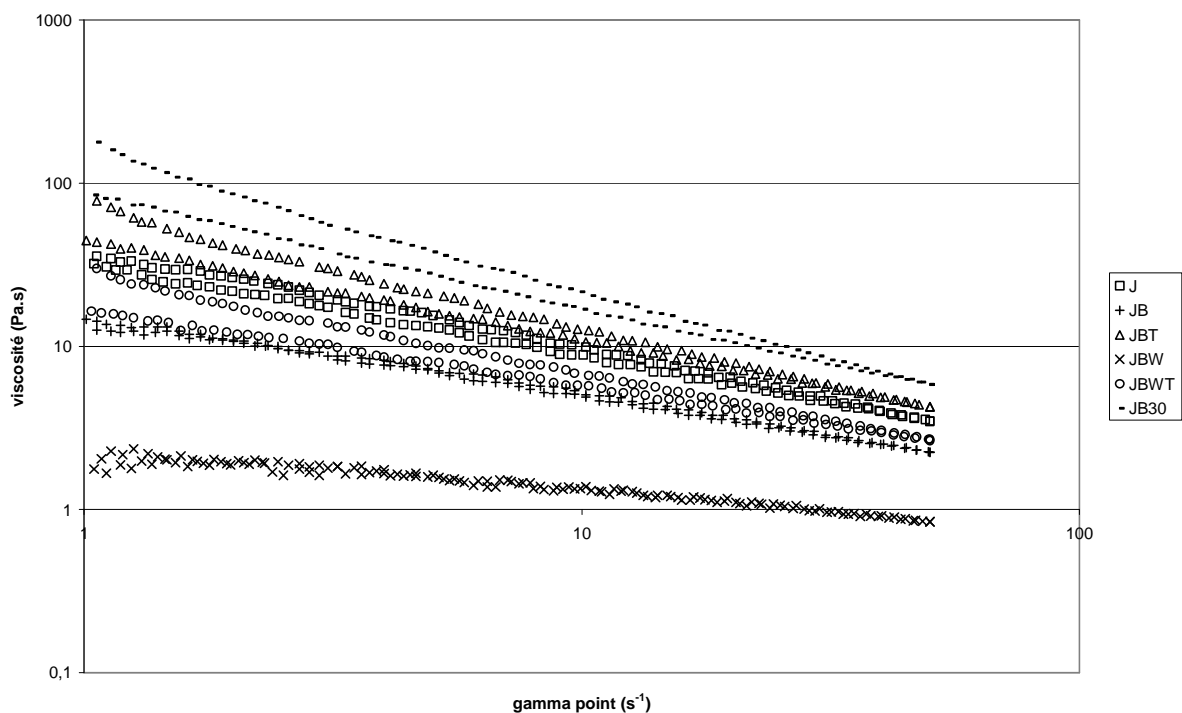


Figure 74 : Courbes de viscosité à 25°C mesurées au mois de juillet

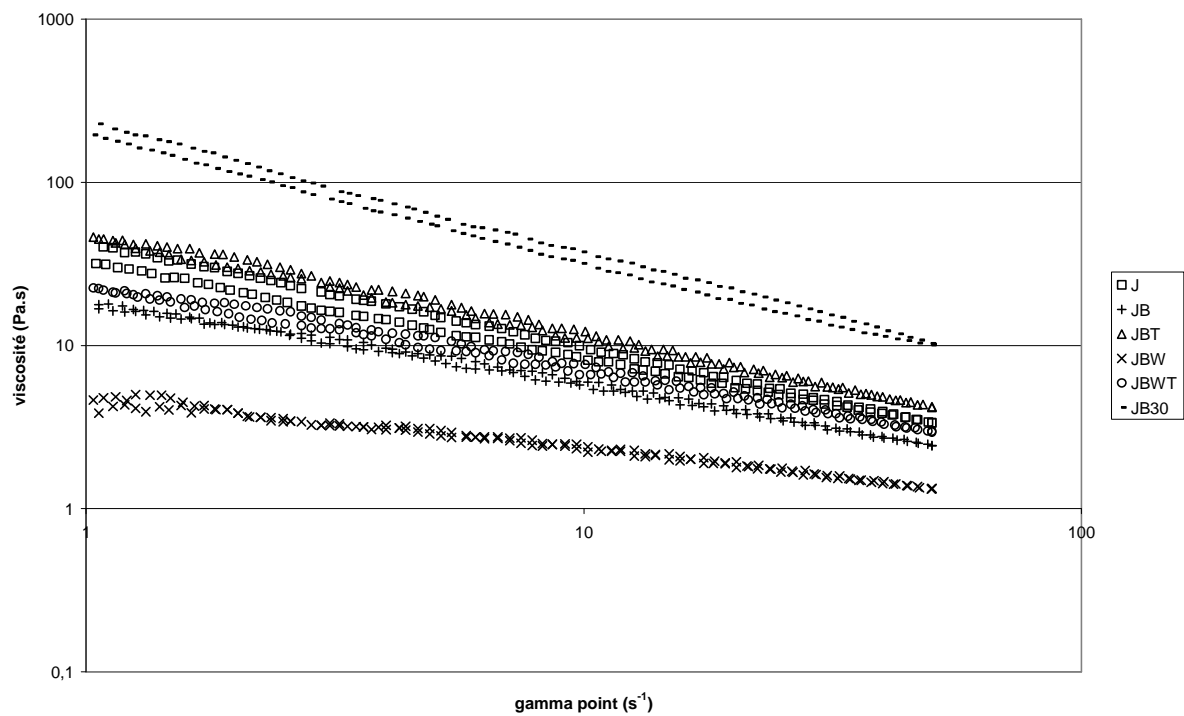


Figure 75 : Courbes de viscosité à 25°C mesurées au mois de septembre

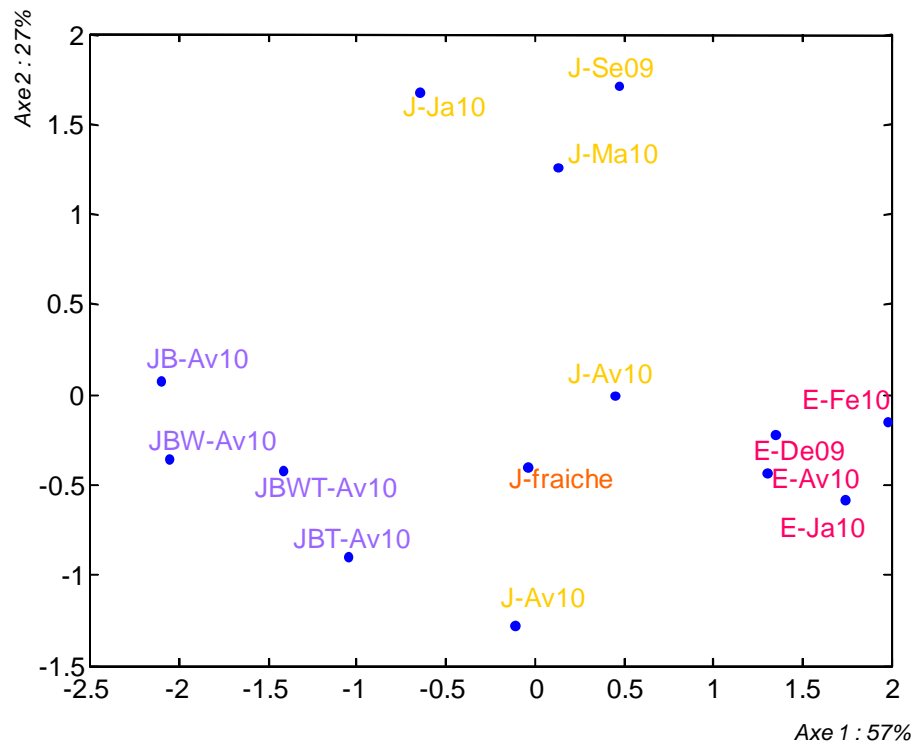


Figure 76 : Répartition des poudres d'œufs selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T0 (juin 2010)

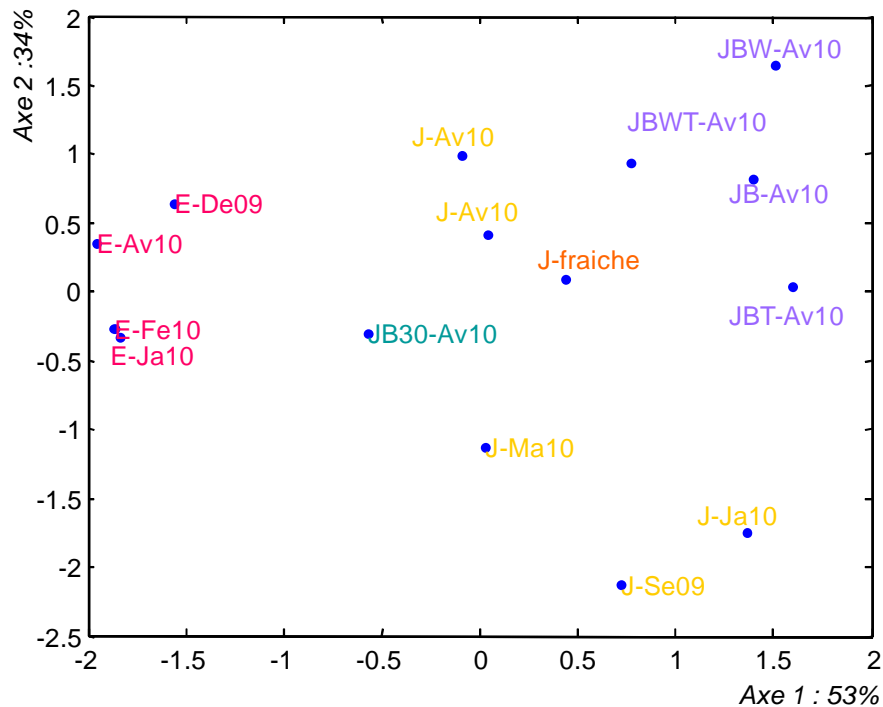


Figure 77 : Répartition des poudres d'œufs selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T1 (juillet 2010)

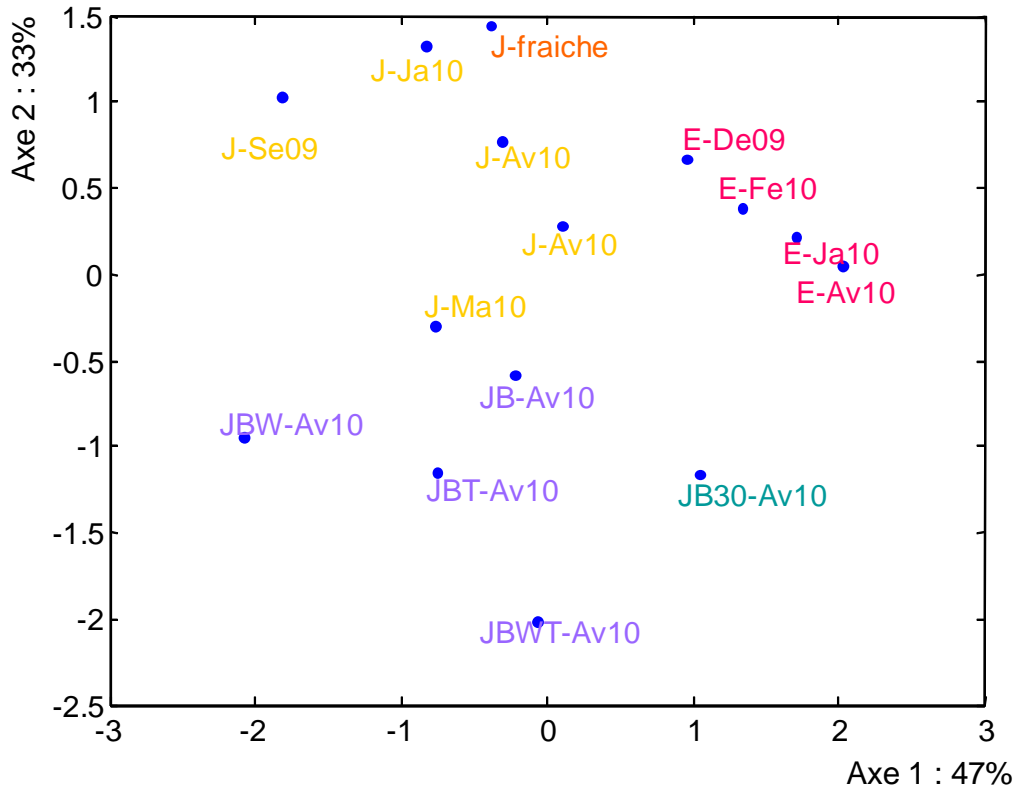


Figure 78 : Répartition des poudres d'œufs selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T4 (septembre 2010)

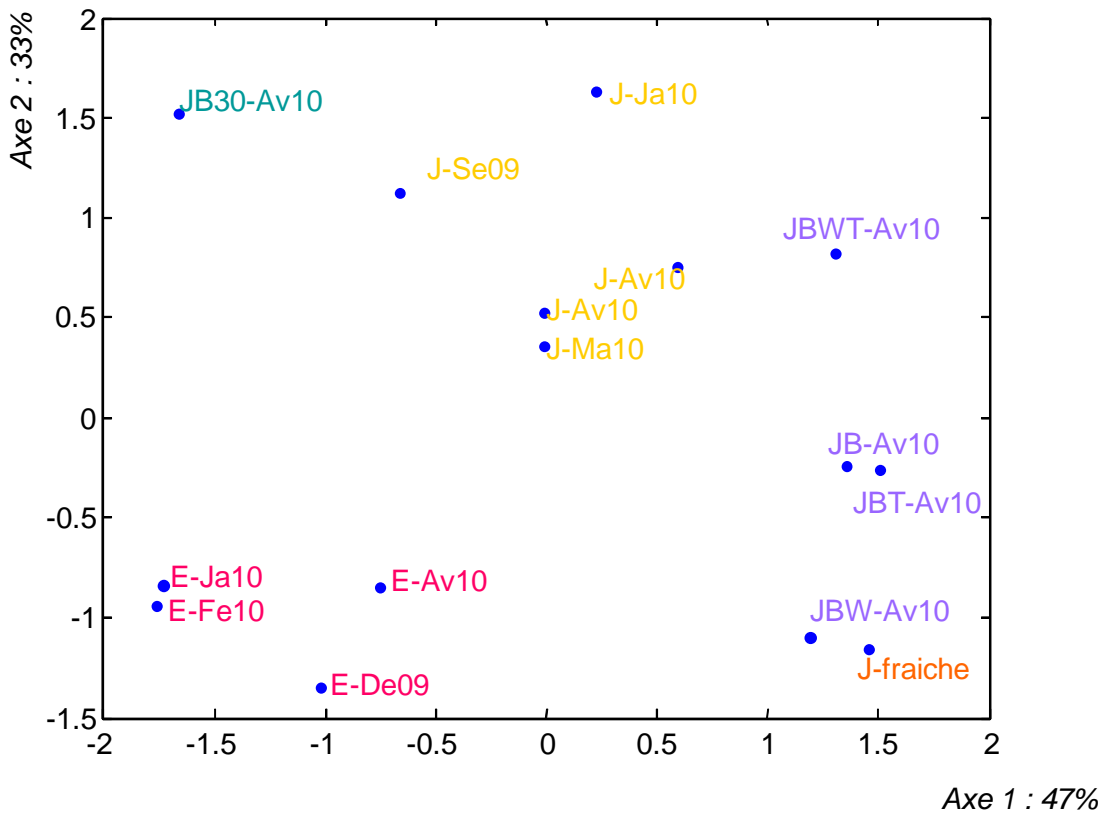


Figure 79 : Répartition des poudres d'œufs selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T8 (janvier 2011)

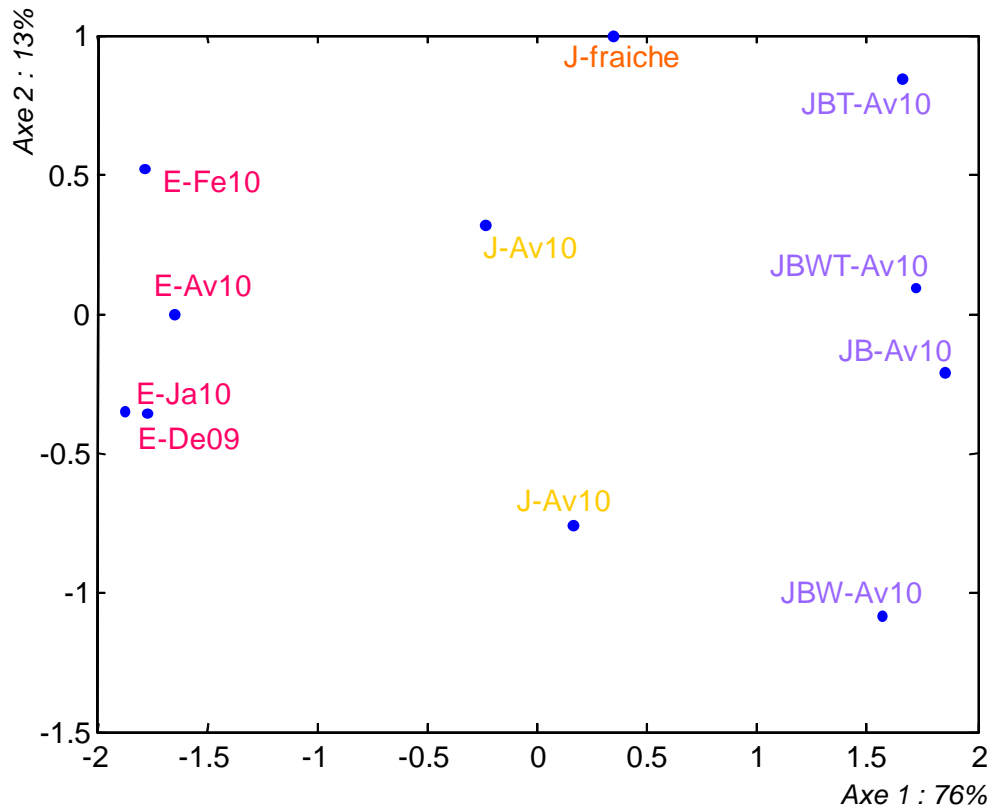


Figure 80 : Répartition des poudres d'œufs réhydratées selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T0 (juin 2010)

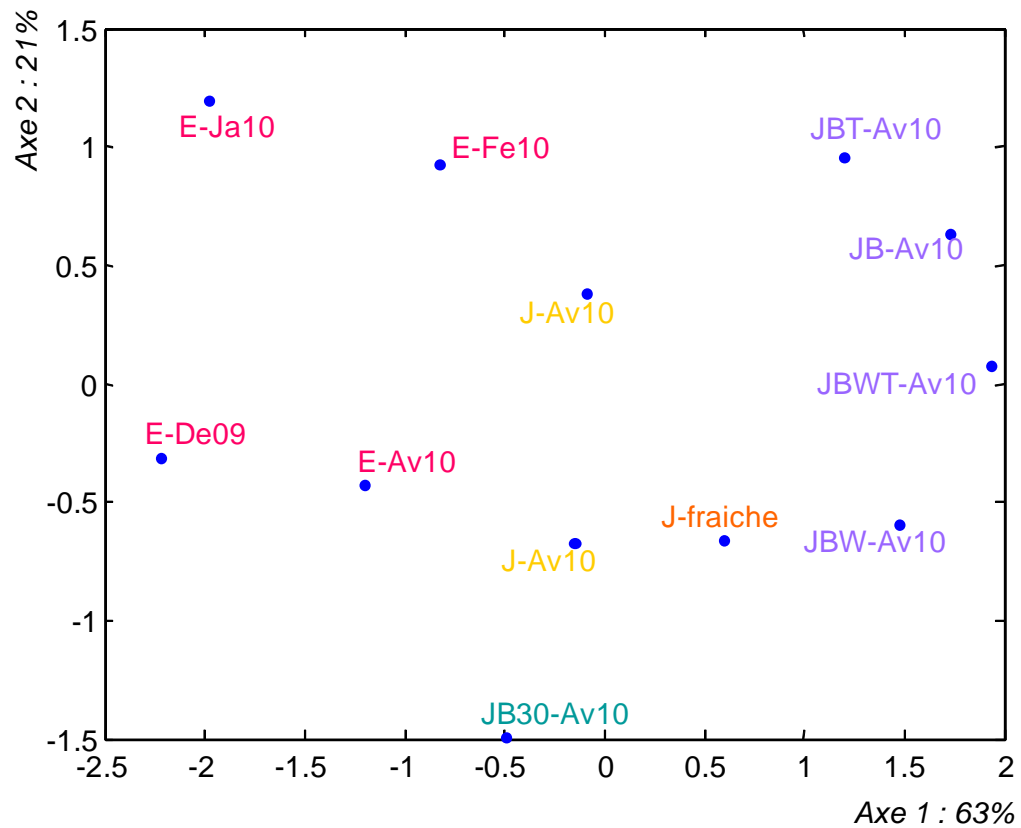


Figure 81 : Répartition des poudres d'œufs réhydratées selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T1 (juillet 2010)

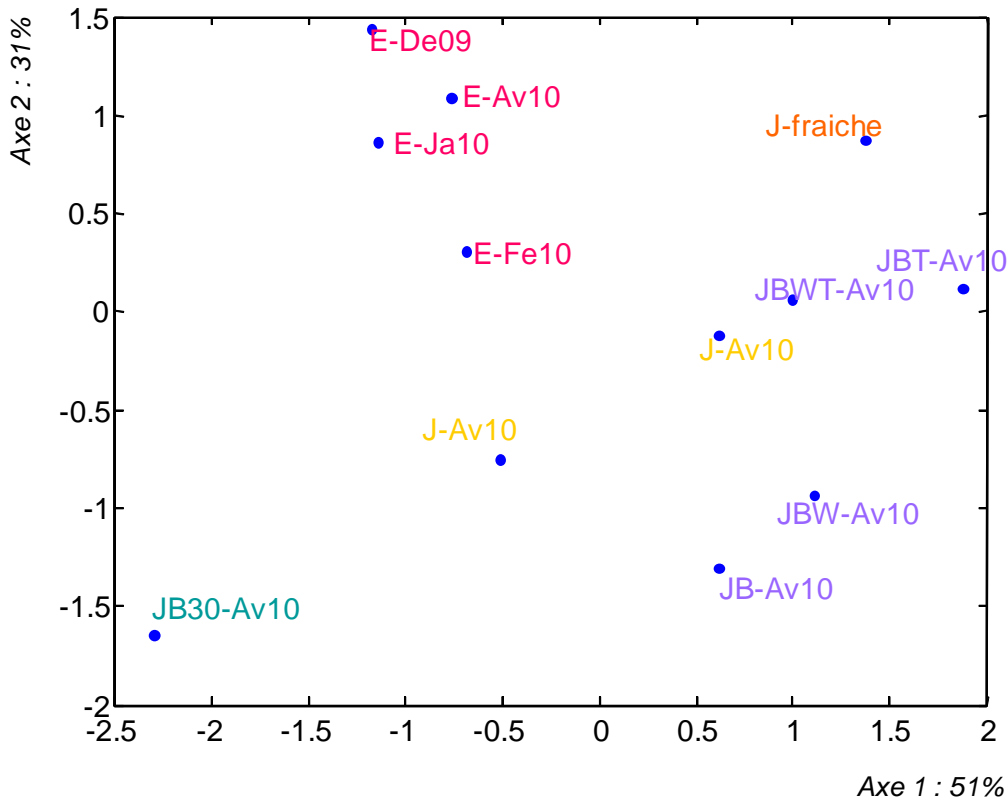


Figure 82 : Répartition des poudres d'œufs réhydratées selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T4 (septembre 2010)

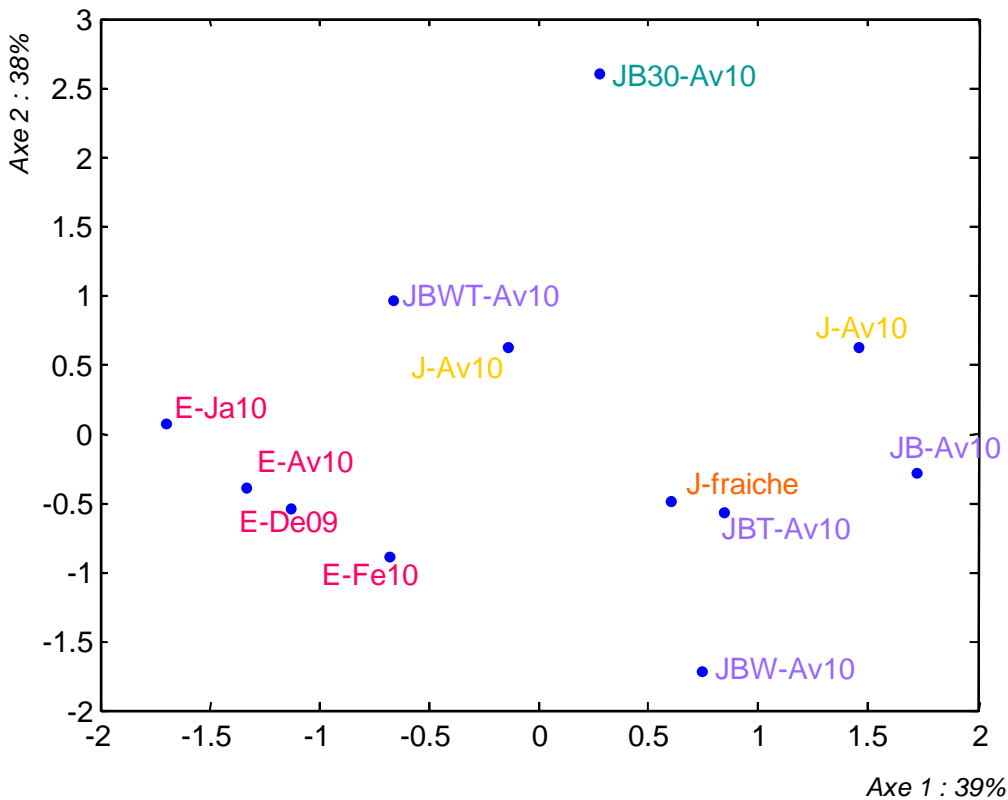


Figure 83 : Répartition des poudres d'œufs réhydratées selon leur proximité odorante résultant des tests de catégorisation à T8 (janvier 2011)

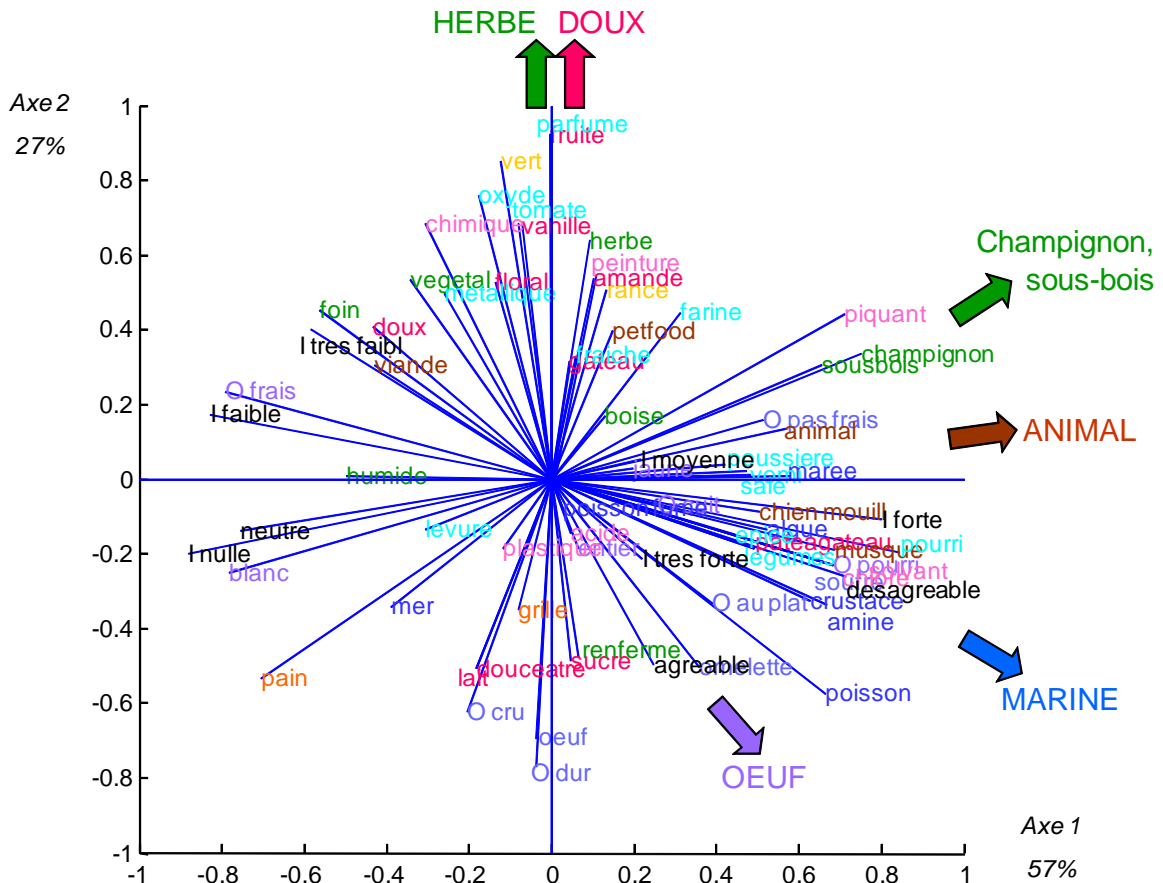


Figure 84 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre à T1

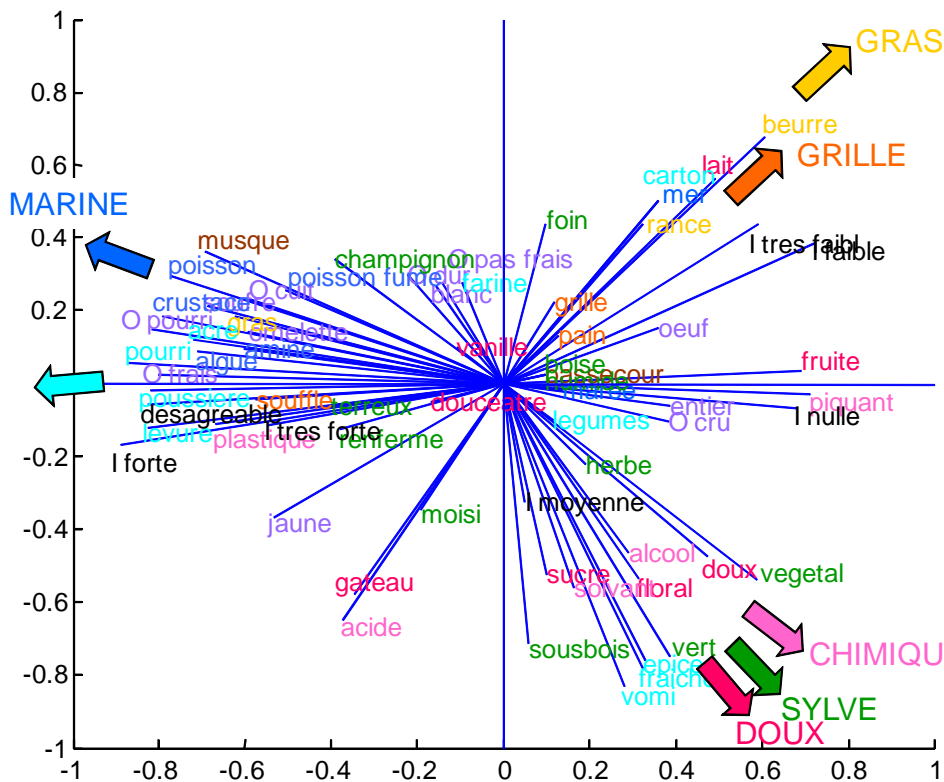


Figure 85 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre à T2

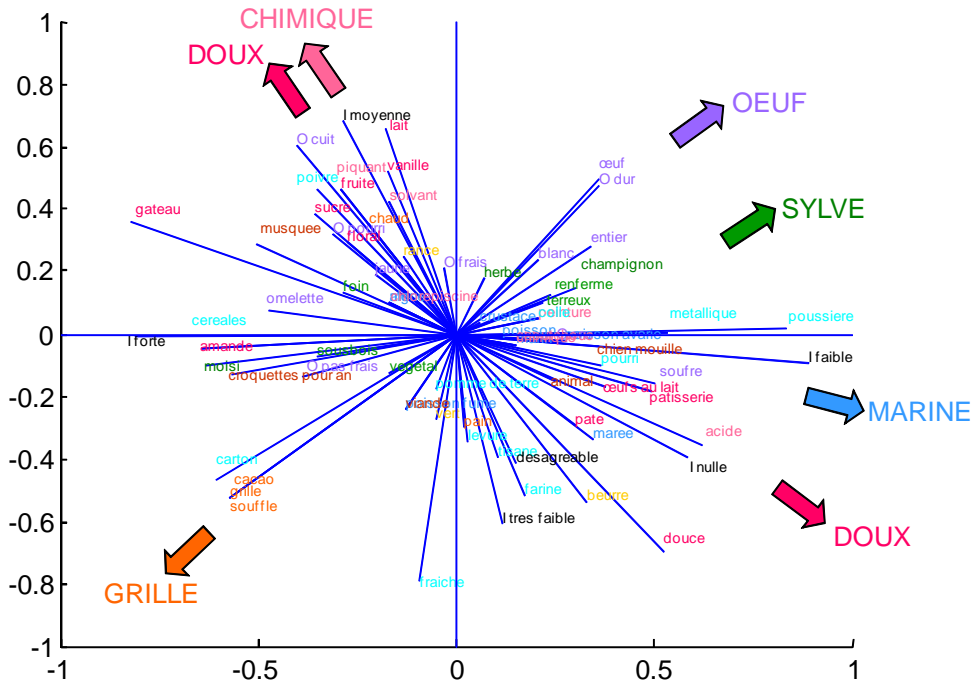


Figure 86 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre à T4

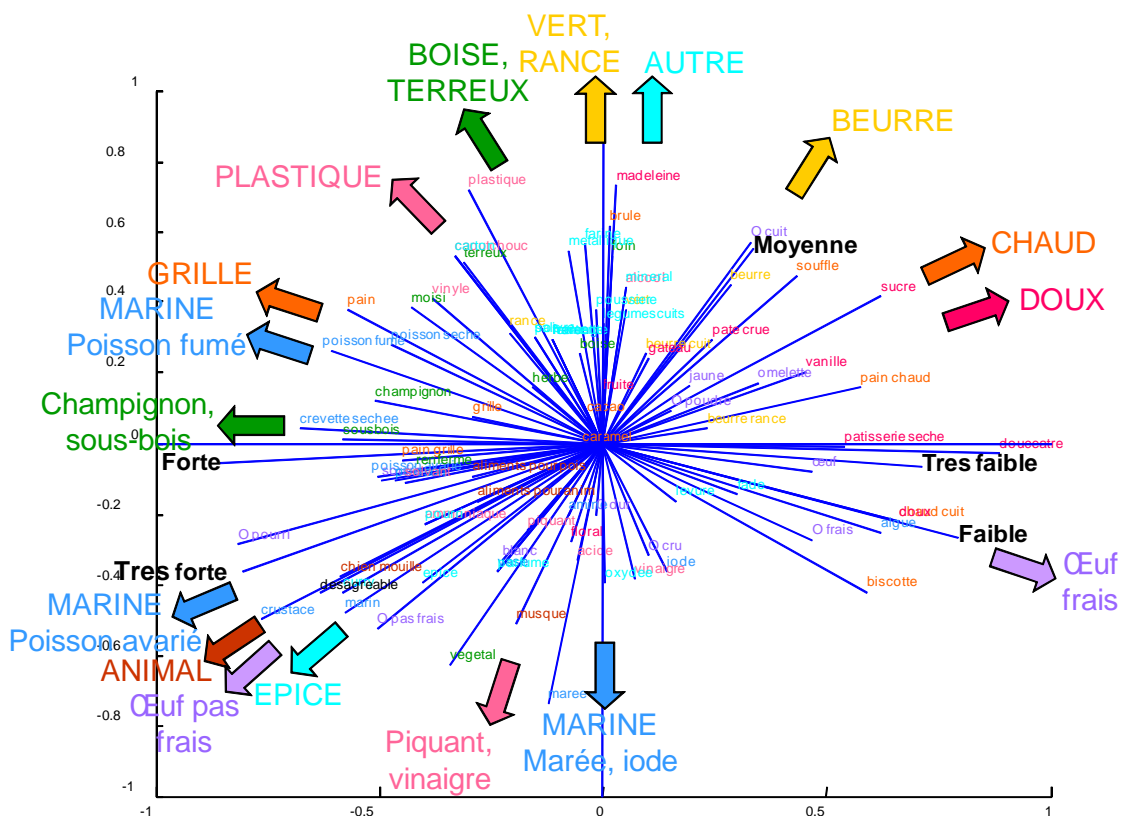


Figure 87 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre à T8

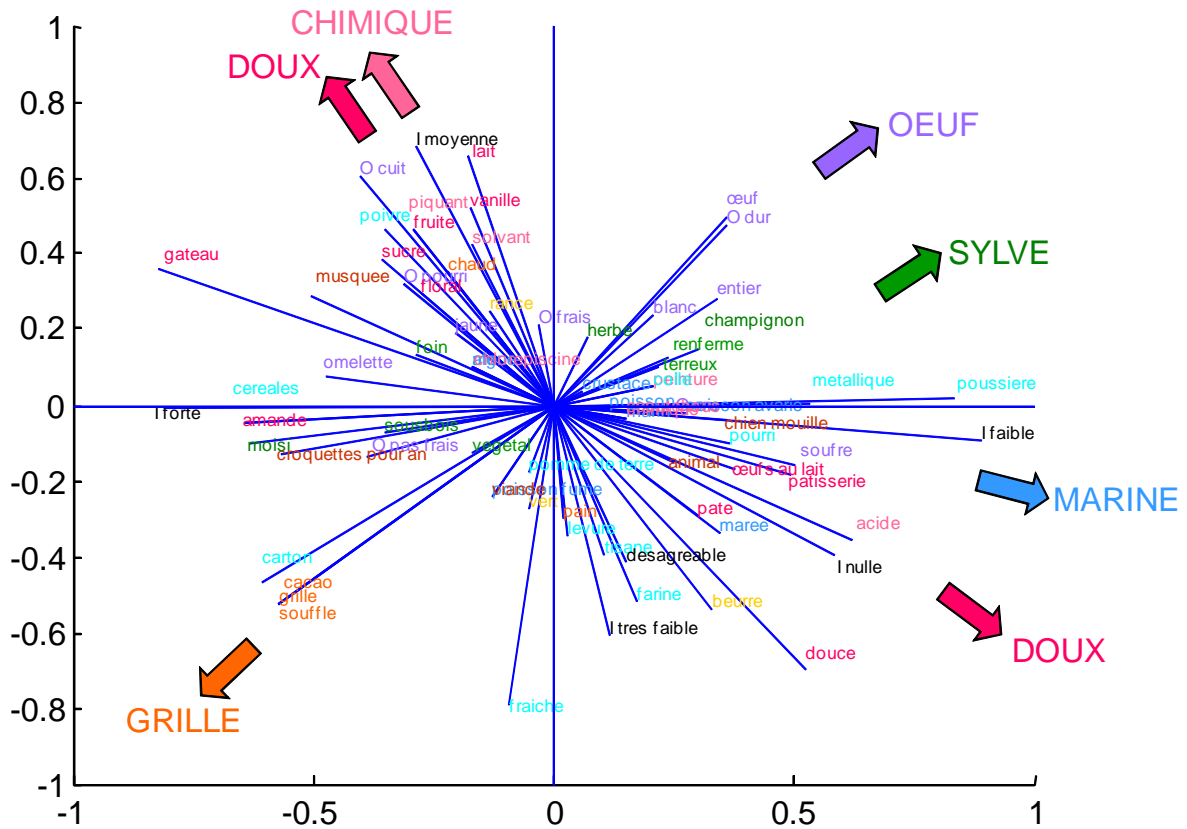


Figure 90 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre réhydratée à T4

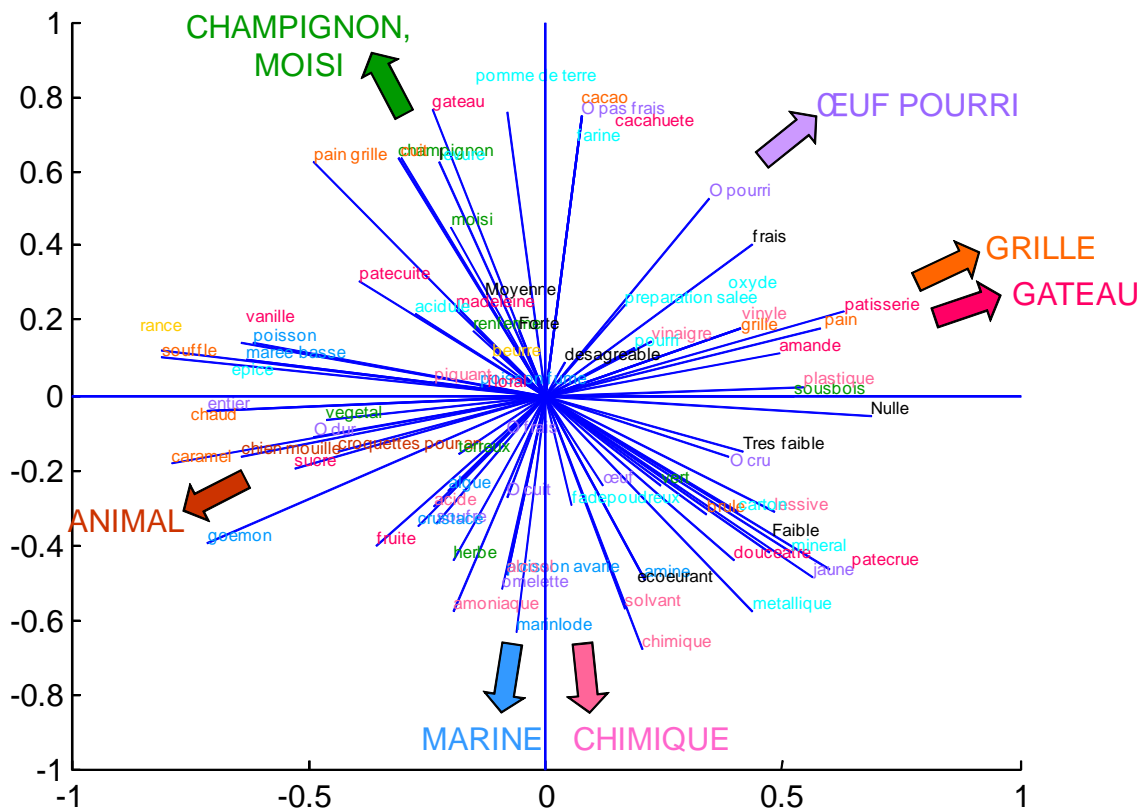


Figure 91 : Descripteurs associés aux groupes d'odeurs formés par les juges lors du test de catégorisation sur poudre réhydratée à T8

Résumé

L'un des principaux résultats de ce programme est que les œufs enrichis en acides gras n-3 (filère bleu blanc cœur) peuvent être transformés dans la filière ovoproduits (pasteurisés, poudres) sans pertes notables de leur propriétés nutritionnelles, sensorielles et fonctionnelles.

Concernant les propriétés physiques et fonctionnelles des ovoproduits, l'enrichissement en AGPI n-3 a modifié la couleur des produits (notamment par augmentation de la teneur en lutéine et en zéaxanthine des œufs), les propriétés thermiques des lipides et des poudres, la Haenni value, la viscosité et la mouillabilité-dispersibilité des poudres.

La température de séchage modifie les teneurs en eau, l'activité de l'eau, la distribution en taille des particules, et enfin la viscosité et la Haenni value des poudres.

La température de conservation quant à elle modifie tous les paramètres testés à l'exception des propriétés thermiques et de la distribution en taille des particules.

La pasteurisation et le séchage modifie les propriétés interfaciales (air-eau, huile-eau) , mais les conséquences sur les propriétés émulsifiantes sont faibles.

Les poudres d'entier ont des odeurs plus fortes que celles des poudres de jaune. Au cours de la conservation des poudres à 30°C, les caractéristiques sensorielles de ces produits tendent à se rapprocher de celle des poudres d'entier. Les poudres de jaune d'œuf produites à l'échelle industrielle présentent des intensités odorantes intermédiaires. Les poudres produites sur la tour expérimentale Bionov présentent les intensités odorantes les plus faibles. La température et la durée de conservation des poudres ont eu un fort impact sur les odeurs des poudres, sans pour autant se traduire par l'apparition d'off-flavor. L'enrichissement en AGPI n-3, et la température de séchage n'ont pas eu d'effet notable sur les propriétés sensorielles des poudres. Les composés volatils extraits des différentes poudres sont semblables, seules leur proportion relative évolue, notamment au cours de la conservation. Les résultats obtenus confirment ceux des tests sensoriels.

La modification de l'alimentation des poules pondeuses a modifié la composition en acides gras des lipides. Ainsi les lipides des œufs enrichis contiennent plus d'AGPI n-3 et notamment plus de DHA que les œufs standard. Les AGPI ne sont pas uniformément incorporés dans les triacylglycérols et les phospholipides. Les acides gras à 18C tels que le 18:2 n-6 et le 18:3 n-3 sont préférentiellement incorporés dans les triacylglycérols, alors que le DHA est préférentiellement incorporés dans les phospholipides et en particulier dans la phosphatidyl-éthanolamine. Les teneurs en acides gras et notamment en AGPI n'ont pas été significativement modifiées après les huit mois de conservation des poudres, renforçant ainsi l'intérêt nutritionnel des poudres de jaune d'œufs. Les œufs enrichis contiennent également des quantités de lutéine et de zéaxanthine très largement supérieures à celles des œufs standard. Même si les teneurs en lutéine et zéaxanthine diminuent après la pasteurisation et le séchage, les quantités finalement présentes dans les poudres après 8 mois de conservation restent plus élevées dans le cas des produits enrichis.

L'autre résultat remarquable est la très bonne stabilité oxydative des produits. Aucun produit d'oxydation du cholestérol n'a été détecté dans les poudres, et les marqueurs de l'oxydation des lipides (produits primaires et secondaires) même si ils augmentent suite au séchage et au cours de la conservation, restent dans des niveaux faibles, confirmant ainsi les résultats obtenus lors des études des propriétés sensorielles.