

Procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique ou d'une pluralité de composés organiques au sein d'une phase liquide ou solide et applications du procédé, notamment en agro-alimentaire

Gilles Feron, Elisabeth Guichard, Isabelle Andriot, Rémy Cachon, Charles Diviès

▶ **To cite this version:**

Gilles Feron, Elisabeth Guichard, Isabelle Andriot, Rémy Cachon, Charles Diviès. Procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique ou d'une pluralité de composés organiques au sein d'une phase liquide ou solide et applications du procédé, notamment en agro-alimentaire. N° de brevet: FR2848122 -A1. 2002, 38 p. hal-02831646

HAL Id: hal-02831646
https://hal.inrae.fr/hal-02831646

Submitted on 7 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.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** ***2 848 122***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **02 15488**

(51) Int Cl[7] : **B 01 D 17/00,** A 23 L 1/22, 2/56, A 23 C 9/156

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 06.12.02.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 11.06.04 Bulletin 04/24.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE INRA* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FERON GILLES, GUICHARD ELISABETH, ANDRIOT ISABELLE MARIE CHRISTINE, CACHON REMY et DIVIES CHARLES.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CABINET HARLE ET PHELIP.

(54) PROCEDE DE CONTROLE DE LA RETENTION D'UN COMPOSE ORGANIQUE OU D'UNE PLURALITE DE COMPOSES ORGANIQUES AU SEIN D'UNE PHASE LIQUIDE OU SOLIDE ET APPLICATIONS DU PROCEDE, NOTAMMENT EN AGRO-ALIMENTAIRE.

(57) Procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés organiques (i) au sein d'une phase liquide ou solide, caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide par mise en contact de ladite phase solide ou liquide avec un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide déterminant le degré de rétention du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) au sein de ladite phase solide ou liquide.

FR 2 848 122 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique ou d'un mélange de composés organiques d'intérêt au sein d'une phase liquide ou solide ainsi qu'à ses diverses applications, notamment dans le domaine agro-alimentaire, et plus spécifiquement pour le contrôle des propriétés aromatiques ou organoleptiques de compositions, en particulier liquides, destinées à l'alimentation de l'homme ou de l'animal.

La possibilité de contrôler la rétention d'un composé organique ou d'un mélange de composés organiques d'intérêt au sein d'une phase liquide ou solide revêt un grand intérêt dans différents domaines de l'industrie.

Dans le domaine agro-alimentaire, de nombreux tests ont montré que la perception de l'arôme varie de façon considérable en fonction de la composition et des caractéristiques physico-chimiques du milieu. C'est le cas notamment pour les produits allégés en matière grasse ou à base d'édulcorant, lesquels présentent, après quelques semaines ou quelques mois de stockage, des profils aromatiques très différents du profil aromatique du produit fini avant son conditionnement. Après quelques semaines de stockage dans des conditions adaptées, ces produits allégés peuvent même présenter des odeurs indésirables. Pour maintenir la qualité aromatique de ces produits, les industriels modifient, de manière empirique, la composition qualitative et quantitative en arômes.

Il existe donc un besoin dans l'industrie agro-alimentaire de maintenir sensiblement constantes les propriétés organoleptiques ou aromatiques des compositions alimentaires pendant leur stockage précédant leur consommation. En particulier, le maintien au cours du temps des propriétés organoleptiques ou aromatiques des compositions alimentaires est conditionné, au moins en partie, par la rétention des arômes au sein de ladite composition.

Dans d'autres domaines techniques, il serait avantageux de pouvoir contrôler la rétention d'un composé organique au sein d'une phase liquide ou solide. C'est le cas notamment des procédés de séparation de molécules, en particulier des procédés d'extraction de molécules à partir d'un produit de départ, dans lesquels on cherche à transférer sélectivement la ou les molécules à extraire, du produit de départ constituant une première phase, vers un solvant d'extraction constituant une seconde phase.

Les besoins ci-dessus sont désormais comblés selon l'invention.

On a montré selon l'invention que le degré de rétention d'un composé organique (i) donné au sein d'une phase liquide ou solide pouvait être contrôlé en modifiant le potentiel d'oxydoréduction de ladite phase liquide ou solide contenant le composé organique (i) d'intérêt.

Il a ainsi été montré selon l'invention que la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'une composition contenant un composé organique (i) d'intérêt permet, selon la valeur du potentiel d'oxydoréduction retenue, de provoquer la libération du composé organique (i) à partir de la phase liquide ou solide et ainsi réduire la teneur dudit composé organique dans ladite composition, ou au contraire provoquer la rétention dudit composé organique au sein de ladite composition.

Encore plus spécifiquement, il est montré qu'un composé organique d'intérêt du type arôme, contenu initialement dans une phase liquide dont l'interface est en contact avec une phase gazeuse, peut être transféré en partie de la phase liquide vers la phase gazeuse, ou au contraire retenu au sein de la phase liquide, selon la modification apportée à la valeur du potentiel Redox de ladite phase liquide.

Ainsi, il est montré selon l'invention que la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'une phase liquide ou solide donnée contenant un composé organique (i), détermine le degré de rétention dudit composé organique (i) dans cette phase liquide ou solide.

Lorsque la phase liquide ou solide contient une pluralité de composés organiques (i), la valeur du potentiel d'oxydoréduction de ladite phase détermine le degré de rétention respectivement de chacun des composés organiques (i) dans cette phase

Notamment, lorsque la phase liquide ou solide consiste en une composition alimentaire humaine ou animale comprenant une pluralité ou un mélange de composés organiques (i), plus spécifiquement des composés organiques de type arôme, la valeur du potentiel d'oxydoréduction appliqué à cette première phase provoque la rétention de la pluralité des composés organiques dans cette première phase, ou au contraire la libération de la pluralité des composés organiques (i) à partir de cette phase liquide ou solide, et leur transfert de ladite phase vers une seconde phase d'un type distinct de la première phase.

Dans d'autres cas, dans lesquels la première phase est constituée d'un mélange complexe comprenant une pluralité de composés organiques (i), la fixation du potentiel redox du mélange complexe à une valeur prédéterminée provoque (1) la rétention de certains composés organiques (i) dans ladite première phase et (2) la libération de certains autres composés organiques (i) à partir de ladite phase liquide ou solide, et leur transfert de cette première phase liquide ou solide vers une seconde phase d'un type distinct de la première phase.

Lorsque la première phase liquide ou solide comprend un mélange complexe d'une pluralité de composés organiques, l'effet de rétention ou de libération de plusieurs composés organiques (i) d'intérêt inclus dans le mélange de composés organiques peut être obtenu en appliquant à cette phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox prédéterminée, la rétention ou la libération des autres composés organiques également contenus dans ladite phase liquide ou solide étant sans importance.

Par exemple, lorsque le procédé de l'invention est appliqué à une phase consistant en un produit liquide alimentaire contenant un mélange complexe de composés organiques de type arôme, les qualités organoleptiques recherchées pour ledit produit liquide alimentaire peuvent être atteintes en fixant le potentiel Redox dudit produit liquide à une valeur prédéterminée pour laquelle seuls certains des composés organiques aromatiques, c'est-à-dire les composés organiques d'intérêt, sont respectivement retenus ou libérés de la première phase, étant entendu que ces composés organiques aromatiques (i) d'intérêt sélectivement retenus ou libérés de la phase liquide sont ceux qui confèrent au produit liquide alimentaire les caractéristiques ou propriétés organoleptiques qui sont recherchées.

Selon l'invention, la pluralité des composés organiques (i) inclus dans une première phase qui comprend un mélange complexe de composés organiques, y compris ladite pluralité de composés organiques (i), et qui confèrent à ladite phase les propriétés recherchées , en particulier les propriétés organoleptiques recherchées lorsque les composés organiques (i) sont de type arôme, sont donc désignés, aux fins de la présente description, composés organiques (i) « d'intérêt ».

Par « composé organique (i) d'intérêt », on entend, selon l'invention, un composé organique de faible poids moléculaire, c'est-à-dire ayant un poids moléculaire inférieur à 500. Dans la plupart des cas, un composé organique (i) d'intérêt possède un poids moléculaire inférieur à 400 et préférentiellement inférieur à 300. Du fait de son faible poids moléculaire, un composé organique (i) d'intérêt selon l'invention est dit « volatil », c'est-à-dire qu'il possède la capacité à être transféré d'une première phase vers une seconde phase, à la température ambiante comprise entre 20°C et 25°C. De préférence, un composé organique (i) d'intérêt selon l'invention appartient à la famille des composés de type arôme, qui confèrent des caractéristiques ou propriétés de flaveur, saveur ou parfum au produit. En particulier, un composé organique (i) d'intérêt appartient à la famille des composés aromatiques utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, ou encore dans l'industrie des parfums.

Selon un premier aspect, il est avantageux d'appliquer à ladite phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox telle que le composé organique (i) ou la pluralité ou le mélange de composés organiques (i) d'intérêt soient retenus dans ladite phase. Un tel objectif est recherché particulièrement lorsque ladite phase consiste en une composition alimentaire liquide hydrophile, liquide hydrophobe ou solide et que l'on cherche à maintenir constantes, au cours du temps de stockage ou de conservation, les qualités organoleptiques de flaveur, de saveur ou de parfum initiales de ladite composition alimentaire.

Selon un second aspect, il est avantageux d'appliquer à ladite phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox telle que le composé organique (i) ou la pluralité ou le mélange de composés organiques (i) d'intérêt soient libérés de cette première phase liquide ou solide et transférés dans une seconde phase d'un type distinct de cette première phase. Un tel objectif est recherché par exemple lorsque ladite première phase liquide ou solide consiste en une composition alimentaire préparée extemporanément ou qui doit être consommée rapidement après sa fabrication, et que l'on désire provoquer la libération dans l'atmosphère des arômes susceptibles d'accroître l'appétence pour le consommateur. Cet aspect de l'invention est avantageux également lorsque le première phase consiste en milieu liquide à partir duquel on cherche à extraire des composés organiques (i) polluants.

Selon un troisième aspect, il est avantageux d'appliquer à la première phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox telle que certains composé organiques (i) sont libérés de la première phase tandis que d'autres composés organiques (i) également contenus initialement dans ladite première phase y sont retenus.

L'invention a pour objet un procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés organiques (i) au sein d'une phase liquide ou solide, caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide par mise en contact de ladite phase solide ou liquide avec un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide déterminant le degré de rétention du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) au sein de ladite phase solide ou liquide.

Le degré de rétention du composé organique (i) ou de la pluralité de composés organiques (i) peut être déterminé par la mesure du coefficient de partage massique (Ki) du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) entre la phase liquide ou solide, aussi désignée première phase liquide ou solide, et une seconde phase qui peut être liquide ou gazeuse.

L'invention a donc aussi pour objet un procédé de contrôle de la valeur du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés organiques (i) entre une première phase d'un premier type donné et une seconde phase d'un second type donné, la première et la seconde phase ayant au moins une surface commune de contact, le type de la première phase étant choisi parmi une phase liquide et une phase solide et le type de la seconde phase étant choisi parmi une phase liquide et une phase gazeuse, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction d'au moins la première phase par mise en contact de ladite première phase avec un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de la première phase déterminant la valeur du coefficient de partage massique Ki du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i).

Selon un aspect particulier de mise en œuvre du procédé ci-dessus, l'invention a aussi pour objet un procédé de contrôle des propriétés ou caractéristiques organoleptiques, de saveur, de flaveur ou de parfum, d'un produit consistant en une première phase liquide ou solide, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction d'au moins ledit produit constituant ladite première phase liquide ou solide avec un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre jusqu'à atteindre une valeur prédéterminée du potentiel d'oxydo-réduction dudit produit constituant ladite première phase.

De préférence, le produit constituant ladite première phase consiste en un produit agro-alimentaire, qui se présente avantageusement sous une forme liquide.

De préférence, pour un produit liquide, on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite première phase par bullage du produit liquide constituant ladite première phase avec le gaz oxydant, le gaz réducteur ou le gaz neutre.

La seconde phase est de préférence une phase gazeuse, par exemple une phase gazeuse constituée du ciel gazeux en contact avec la surface de la première phase liquide ou solide.

La modification du potentiel d'oxydo-réduction de la première phase détermine la valeur du coefficient de partage massique Ki de chacun des composés organiques (i) d'intérêt inclus dans celle-ci et ainsi leur rétention dans la première phase ou au contraire leur transfert, au moins partiel, de la première phase vers une seconde phase, en particulier de la première phase liquide vers une seconde phase gazeuse.

Le coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) est défini par la formule suivante :

$$Ki = Yi/Xi$$

dans laquelle :

Xi représente la fraction massique du composé organique (i) dans la première phase ; et

Yi représente la fraction massique du composé organique (i) dans la seconde phase.

Les exemples ci-après illustrent plusieurs modes de réalisation du procédé ci-dessus avec des composés organiques du type arôme, la

première phase étant une phase liquide et la seconde phase étant une phase gazeuse.

Selon la valeur du potentiel Redox appliquée à la phase liquide, on observe respectivement une rétention de l'arôme dans la phase liquide, ou au contraire une libération de l'arôme de la phase liquide vers la phase gazeuse.

Il est par exemple observé que, pour un composé organique (i) du type arôme, la 2-nonanone, une modification du potentiel Redox de la phase liquide vers un potentiel Redox de valeur inférieure à la valeur initiale, en particulier vers un potentiel Redox de valeur négative, provoque une rétention de ce composé dans la phase liquide, alors qu'une modification du potentiel Redox de la phase liquide vers un potentiel Redox de valeur supérieure à la valeur initiale, en particulier vers un potentiel Redox de valeur positive, provoque une libération du composé 2-nonanone.

On rappelle que le potentiel Redox d'un milieu correspond à la disponibilité moyenne des électrons de ce milieu. Le potentiel Redox d'une composition, en particulier une composition sous la forme d'une phase liquide, peut être mesurée par toute technique connue de l'homme du métier. L'homme du métier pourra notamment utiliser un appareil de mesure Redox en utilisant une sonde commercialisée par la société Mettler reliée à un dispositif de mesure pH mètre ou voltmètre.

La valeur du coefficient de partage massique Ki peut être réalisée par toute technique connue de l'homme du métier.

Notamment, la valeur du coefficient de partage massique Ki du composé organique (i) peut être réalisée à l'état statique comme cela est décrit par BAKKER et al. (1998, Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 46 : 2714-2720 ou encore par CONNER et al. (1998, Journal of the Science of Food and Agriculture, vol.77 : 121-126).

On prépare des flacons étanches contenant la phase liquide comprenant le composé organique (i), le volume supérieur des flacons étanches étant occupé par une phase gazeuse qui est en contact avec la phase liquide. Puis, le point d'équilibre des échanges entre la phase liquide et la phase gazeuse est obtenu par incubation des flacons étanches dans des conditions de température et de pression déterminées, par exemple à 1,75 bar, à la température de 30°C, pendant une durée de 1 h 30.

La quantité en poids du composant organique (i) présent respectivement dans la phase gazeuse et dans la phase liquide est ensuite mesurée, par exemple par chromatographie en phase gazeuse, ce qui permet de calculer respectivement la fraction massique (Xi) du composé organique (i) dans la phase liquide et la fraction massique (Yi) du composé organique (i) dans la phase vapeur, les valeurs obtenues pour Xi et Yi permettant alors le calcul du coefficient de partage massique (Ki) du composé organique (i) entre les deux phases.

Les mesures du coefficient de partage massique Ki du composé organique (i) peuvent également être effectuées en mode statique pour d'autres types de phases, notamment par extraction pour des phases solide/gaz, et liquide/liquide, comme cela est décrit dans les exemples.

Selon le procédé ci-dessus, les types de la première et de la seconde phase sont choisis respectivement parmi :

- une première phase liquide hydrophile et une seconde phase gazeuse ;
- une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase gazeuse ;
- une première phase liquide hydrophile et une seconde phase liquide hydrophobe ;
- une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase liquide hydrophile ;
- une première phase solide et une seconde phase gazeuse ;

De manière tout à fait préférée, le procédé selon l'invention est appliqué au contrôle de la valeur du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) ou de chacun des composés d'un mélange de composés organiques (i) entre une première phase liquide, hydrophile ou hydrophobe, et une seconde phase gazeuse.

On entend par phase liquide « hydrophile » selon l'invention essentiellement une phase liquide aqueuse dans laquelle est dissous un composé organique (i) ou une pluralité de composés organiques (i). Des exemples illustratifs d'une phase liquide hydrophile selon l'invention incluent de l'eau contenant un ou plusieurs composés organiques (i) aromatiques, des jus de fruits, des sodas, et des produits laitiers.

Par phase liquide « hydrophobe », on entend selon l'invention essentiellement un liquide contenant une forte proportion d'acides gras, éventuellement estérifiés sous forme de lipides. Des exemples illustratifs

d'une phase liquide hydrophobe incluent notamment des huiles végétales ou animales, le beurre, la margarine ou la crème du lait de mammifère, en particulier de vache, de brebis, d'ânesse ou de chèvre.

Un composé organique (i) donné est distribué respectivement entre une première phase liquide hydrophile et une seconde phase liquide hydrophobe dans le cas d'émulsion eau-dans-huile. Des exemples illustratifs d'une émulsion eau-dans-huile incluent notamment les vinaigrettes et les sauces alimentaires.

Le composé organique (i) est distribué respectivement entre une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase liquide hydrophile dans le cas d'émulsions huile-dans-l'eau. Des exemples illustratifs d'une émulsion huile-dans-l'eau incluent notamment des émulsions à destination alimentaire comme la mayonnaise ou la sauce vinaigrette.

L'avantage technique procuré par l'utilisation d'un gaz oxydant, réducteur, ou neutre pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention réside dans la capacité des molécules de gaz d'entrer facilement en contact avec la totalité de la première phase, que cette première phase soit une phase liquide ou une phase solide.

Dans le cas d'une phase liquide, le gaz, qui peut être mis en contact avec la phase liquide par bullage, peut ainsi être mis en contact et réparti de manière homogène dans la totalité de la phase liquide. Une partie du gaz traversant la phase liquide est retenue dans la phase liquide par dissolution et provoque ainsi une modification du potentiel redox de la phase liquide.

Du fait d'une bonne répartition du gaz dans la phase liquide et du fait de la dissolution d'une partie du gaz dans ladite phase liquide, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction est homogène dans la totalité de la phase liquide et peut être aisément maintenu constant dans le temps.

De plus, un gaz peut également être utilisé afin de modifier la valeur du potentiel d'oxydo-réduction d'une première phase solide, du fait de la capacité du gaz à s'immiscer dans les interstices d'une phase solide hétérogène et à entrer ainsi en contact avec la plus grande partie des surfaces externes et internes de la phase solide, notamment lorsque la phase solide est constituée d'une composition alimentaire poreuse, comme c'est le cas notamment des compositions alimentaires, notamment produits traiteurs, plats préparés, salades, crudités, charcuteries, pâtisseries,

patisseries-charcutières, produits de la pâte (pâtes fraîches, pâtes à pain, viennoiseries) ou encore des fruits ou des légumes.

De manière préférée, le gaz oxydant est l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène. Avantageusement, un gaz contenant de l'oxygène a une teneur en oxygène comprise entre 1% et 50% en volume, préférentiellement entre 1% et 10% en volume et de manière tout à fait préférée entre 1% et 5% en volume.

De préférence, le gaz réducteur est l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène. Avantageusement, un gaz contenant de l'hydrogène a une teneur en hydrogène comprise entre 0,1% et 20% en volume, préférentiellement entre 1% et 5% en volume et de manière tout à fait préférée le pourcentage en volume d'hydrogène n'excédera pas 4%.

De préférence, le gaz neutre est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, l'hélium ou un gaz contenant du dioxyde de carbone, protoxyde d'azote, de l'azote ou de l'hélium, ainsi que leurs mélanges.

La proportion de gaz neutre dans la phase gazeuse n'est pas déterminante, du fait que le gaz neutre ne modifie pas le potentiel Redox de départ. Plusieurs gaz neutres peuvent être utilisés en mélange, dans des proportions variées, en fonction de l'application qui est envisagée.

Les résultats des exemples illustrent des mises en œuvre du procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) pour une diversité de premières phases liquides de compositions distinctes et pour une pluralité de composés organiques (i) du type arôme.

Ainsi, un contrôle de la rétention d'un composé organique du type arôme a été obtenu pour une diversité de premières phases liquides, respectivement une solution aqueuse ajustée à différentes valeurs de pH, une solution aqueuse contenant une protéine et deux premières phases liquides complexes, respectivement du lait écrémé ou du lait entier.

Les résultats montrent que le coefficient de partage Ki obtenu en abaissant la valeur du potentiel d'oxydo-réduction par mise en contact de la première phase liquide avec un gaz contenant 100% d'hydrogène illustrent qu'un niveau négatif de potentiel redox favorise la rétention de la 2-nonanone dans la phase liquide.

Au contraire, l'augmentation de la valeur du potentiel redox par mise en contact de la phase liquide aqueuse avec un gaz contenant 100%

d'oxygène ou avec un gaz contenant 21% d'oxygène, en l'occurrence de l'air, illustre qu'une valeur positive du potentiel redox favorise la libération ou le transfert de la 2-nonanone vers la seconde phase gazeuse. Les mêmes résultats sont observés lorsqu'on met en contact la première phase liquide avec un gaz contenant 100% d'azote, qui ne modifie pas la valeur du potentiel redox initiale.

On observe aussi qu'une augmentation de la valeur du pH de la première phase liquide induit une augmentation de la rétention d'un composé organique (i) donné, ce qui était attendu car un haut pH réduit la valeur du potentiel d'oxydoréduction de la solution.

Un pH « haut » est un pH ayant une valeur supérieure à 7. Un pH « bas » et un pH ayant une valeur inférieure à 7.

Avantageusement, un potentiel Redox bas, selon l'invention, est un potentiel Redox dont la valeur est comprise entre –100 mV et –500 mV, de préférence entre –100 mV et –400 mV et de manière tout à fait préférée entre –100 mV et –350 mV .

Avantageusement, un potentiel Redox haut, selon l'invention, est un potentiel Redox dont la valeur est comprise entre +100 mV et +900 mV, De préférence entre +200 mV et +800 mV, et de manière tout à fait préférée entre +200 mV et +700 mV.

Un potentiel Redox neutre selon l'invention est un potentiel Redox dont la valeur est comprise entre –99 mV et +99 mV.

De manière générale, en utilisant plusieurs composés organiques distincts de type arôme, on observe un accroissement de la valeur du coefficient de partage massique Ki dudit composé organique lorsque l'on abaisse la valeur du potentiel redox, comme par exemple avec le composé 2-nonanone ou le composé isothiocyanate d'allyle (AITC), qui est un composé soufré.

Pour d'autres composés organiques du type arôme, comme le diacétyle, qui est une dicétone, ou pour l'hexanoate d'éthyle, qui est un ester, une diminution du potentiel redox de la première phase liquide induit respectivement :

- pour le diacétyle, une augmentation du coefficient de partage massique Ki (libération du diacétyle dans la seconde phase gazeuse)

- pour l'hexanoate d'éthyle, une absence de modification significative de la valeur du coefficient de partage massique Ki.

Lorsque la première phase liquide constitue un milieu complexe comme le lait écrémé, et en utilisant la 2-nonanone, on observe, à pH 4,6, une réduction de la valeur du coefficient de partage massique Ki à bas potentiel redox, ce qui correspond à un effet rétenteur de la 2-nonanone dans la première phase liquide constituée du lait écrémé.

Ces résultats confirment l'intérêt d'utiliser le procédé de contrôle de la valeur du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) ou d'une pluralité ou mélange de composés organiques (i) tel que défini ci-dessus pour préserver les qualités organoleptiques et les propriétés aromatiques ou la flaveur de compositions alimentaires. Notamment, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour modifier la volatilité de divers composés d'arômes contenus dans les compositions alimentaires, liquides ou solides.

En particulier, le procédé selon l'invention peut constituer une étape particulière dans la transformation des produits agroalimentaires de base pour lesquels une perte d'arôme est observée et conduit à une dénaturation du goût ou de la flaveur du produit. Le procédé selon l'invention est tout particulièrement applicable en tant qu'étape particulière dans des procédés de transformation de produits agroalimentaires de base impliquant également des étapes de cuisson, de chauffage, de malaxage, de conservation à température ambiante (20°C-25°C) ou élevée (> à 30°C) ou encore de modification chimique de l'aliment, notamment par acidification, ajout de sel etc.

Le procédé selon l'invention s'avère tout particulièrement utile dans la fabrication des produits allégés ou formulés ayant une teneur réduite ou nulle en matière grasse et dans lesquels, par définition, la matière grasse ne peut plus exercer son rôle de rétenteur d'arômes.

En particulier, la mise en œuvre du procédé selon l'invention pour la fabrication de produits à teneur réduite ou nulle en matière grasse est susceptible de renforcer la rétention d'arôme déjà réalisée par les divers adjuvants protéiques ou polysaccharidiques présents dans ces compositions.

Le procédé selon l'invention est également d'une grande utilité et est aisé à réaliser dans les procédés de fabrication de compositions alimentaires

incluant une étape d'introduction d'un gaz dans le produit en préparation, comme par exemple dans la fabrication des sorbets, des boissons gazeuses, ou des crèmes glacées.

Comme on l'aura compris à la lumière de la description du procédé de l'invention ci-dessus, ledit procédé permet de contrôler simultanément le degré de rétention, et donc la valeur du coefficient de partage massique Ki1, Ki2, ..., et Kin respectivement de chacun des composés organiques (i1), (i2),...(in) contenus dans la première phase liquide ou solide, en particulier d'une composition alimentaire liquide ou solide.

Afin de préserver les propriétés organoleptiques ou aromatiques de compositions alimentaires liquides ou solides qui sont conférées par l'association qualitative et quantitative complexe d'arômes contenus dans ces dernières.

En particulier, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que le composé organique (i) est un arôme, et préférentiellement un arôme choisi parmi la 2-nonanone, le diacétyle, l'isothiocyanate d'allyle, l'oct-1-en-3-ol, l'hexanoate d'éthyle, le benzaldéhyde, l'hexanal, le carvéol, le citral, le limonène, l'α-pinène, le β-pinène ou un mélange de ceux-ci.

L'invention a également pour objet un procédé pour conserver les propriétés aromatiques d'une composition alimentaire, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (i) de modification du potentiel d'oxydoréduction de ladite composition alimentaire par mise en contact de cette composition avec un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre.

Les compositions alimentaires dont les propriétés aromatiques sont conservées grâce aux procédés de l'invention sont très diverses . Elles incluent non seulement les différentes compositions alimentaires citées ci-dessus, telles que les eaux minérales, les jus de fruits, les sodas, les pâtes de boulangerie, les sorbets ou les crèmes glacées, mais également des compositions alimentaires comme les produits laitiers (laits aromatisés empresurisés, mousse, crème dessert).

Par exemple, pour le traitement d'une composition alimentaire liquide ou semi-liquide par le procédé de l'invention, telles qu'une eau minérale aromatisée, un soda, une composition lactée, un jus de fruit, un sorbet ou une crème glacée, une étape du procédé de fabrication préalable au conditionnement final (en bouteille, en brique, etc .) comprendra une mise en

contact de la composition liquide avec un gaz, de préférence un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène, de préférence par bullage du gaz dans la composition liquide, par exemple pendant une durée comprise entre 5 secondes et 10 minutes, avantageusement entre 10 secondes et 5 minutes et préférentiellement entre 30 secondes et 2 minutes, afin d'amener le potentiel Redox de la solution à une valeur telle que les coefficients de partage massiques respectifs Ki1, ki2, ..., Kin de chacun des composés organiques aromatiques (i1), (i2), ..., (in) contenus dans ladite composition alimentaire liquide tendent vers une valeur pour laquelle, globalement, lesdits composés organiques (i1), (i2), ..., (in) soient majoritairement retenus dans la phase liquide, avant leur conditionnement dans un emballage alimentaire hermétique à l'air.

Avantageusement, le potentiel Redox de la composition alimentaire liquide traitée selon le procédé de l'invention est un potentiel Redox bas, compris entre –100 mV et –500 mV.

De même, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en tant qu'étape particulière du procédé de fabrication d'une composition alimentaire solide telle que des produits de boucherie (viande, notamment viande hâchée, charcuterie), de poissonnerie (poissons, crustacés) ou des produits de boulangerie ou de pâtisserie (pains, gâteaux), en particulier tout produit alimentaire solide emballés dans un conditionnement final hermétique à l'air. Une telle étape constituée par le procédé de l'invention comprendra une mise en contact de la composition alimentaire solide avec un gaz, de préférence un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène, de manière à ce que le gaz entre en contact avec la plus grande surface possible de ladite composition solide, afin d'amener le potentiel Redox de la solution à une valeur telle que les coefficients de partage massiques respectifs Ki1, ki2, ..., Kin de chacun des composés organiques aromatiques (i1), (i2), ..., (in) contenus dans ladite composition alimentaire solide tendent vers une valeur pour laquelle, globalement, lesdits composés organiques (i1), (i2), ..., (in) soient majoritairement retenus dans la phase solide, avant leur conditionnement dans un emballage alimentaire hermétique à l'air. Par exemple, le gaz peut être introduit dans une chambre réfrigérée dans laquelle sont entreposés les compositions alimentaires à traiter ou encore le gaz peut être introduit directement dans l'emballage

constituant le conditionnement final du produit, par exemple une enveloppe, une barquette, une poche ou un film, éventuellement thermosoudable couramment disponibles dans le commerce, par exemple du type présentant une perméabilité inférieure à 100 cm^3 d'oxygène/m^2/24h, de préférence inférieure à 10 cm^3 d'oxygène/m^2/24h. On peut introduire le gaz, préférentiellement le gaz réducteur, dans le conditionnement du ou des produit(s) alimentaires solides, par exemple selon les méthodes classiques de conditionnement sous atmosphère modifiée telles que la méthode « vide et gaz », par mise sous vide de la composition alimentaire conditionnée suivie de l'injection du gaz, ce qui permet la mise en place d'un « ciel gazeux » au dessus du produit solide. Avantageusement, le volume du « ciel gazeux » est tel qu'il permet de maintenir le produit conditionné en contact avec une quantité de gaz, de préférence de gaz réducteur, suffisante pour maintenir sensiblement constant le potentiel Redox de la composition, et donc les coefficients de partage massiques respectifs Ki1, Ki2, ..., Kin des composés organiques aromatiques (i1), (i2), ..., (in) contenus dans la composition alimentaire solide, afin de préserver les qualités organoleptiques des produits solides ainsi conditionnés, au moins jusqu'à la date limite de conservation.

En outre, comme cela a déjà été mentionné, le procédé de contrôle du degré de rétention, et donc de la valeur du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) ou d'une pluralité ou mélange de composés organiques (i) est applicable également dans des procédés où l'on recherche un transfert sélectif d'un ou plusieurs composés organiques à partir d'une première phase vers une seconde phase, par exemple d'une première phase liquide vers une seconde phase liquide ou gazeuse, tels que les divers procédés d'extraction de molécules, qui sont couramment mis en œuvre, notamment dans le cadre de procédés de dépollution d'effluents liquides.

En particulier, le procédé de contrôle selon l'invention peut être avantageusement mis en œuvre dans des procédés d'extraction à froid, par exemple des procédés d'extraction utilisant l'hexane ou le décane en tant que solvant d'extraction. La mise en contact d'une première phase liquide aqueuse contenant le ou les composés à extraire avec l'agent oxydant, l'agent réducteur ou l'agent neutre permettra de contrôler la valeur du coefficient de partage massique Ki du ou des composés à extraire, favorisant

leur transfert de la première phase liquide aqueuse vers la seconde phase liquide constituée par le solvant d'extraction, par exemple l'hexane ou le décane.

Ainsi, un autre objet de l'invention consiste en l'application du procédé de contrôle de la valeur du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) à l'extraction de composés organiques contenus dans un produit de départ.

La présente invention est en outre illustrée, sans pour autant être limitée, par les figures et les exemples qui suivent.

FIGURES

La figure **1** illustre la valeur du coefficient de partage massique Ki, visualisé en ordonnée sur la figure par la valeur de surface intégrée du pic de signal obtenu avec la mesure de tête (head-space). En abscisse sont représentées les valeurs de potentiel redox, exprimées en millivolts. Le composé organique testé est la 2-nonanone ; respectivement à pH 2 (losange plein) et à pH 7,5 (carré plein).

La figure **2** illustre les résultats obtenus avec la 2-nonane dans une solution aqueuse contenant de la β-lactoglobuline à 3% en poids de la solution, respectivement à pH 2 (triangle plein) et à pH 7,5 (cercle plein). En ordonnées, la surface intégrée du pic de tête (head-space) exprimée en milliers). En abscisse, la valeur du potentiel redox de la solution aqueuse, exprimée en millivolt.

La figure **3** illustre les résultats obtenus avec l'isothiocyanate d'allyle dans une solution aqueuse à pH 2 (losange plein) et à pH 7,5 (carré plein) ou dans une solution aqueuse contenant 3% en poids de β-lactoglobuline, respectivement à pH2 (triangle plein) et à pH 7,5 (cercle plein). En ordonnées, la surface intégrée du pic de tête (head-space), exprimée en milliers. En abscisse, valeur du potentiel redox, exprimée en millivolts.

Les figures **4** et **5** illustrent les résultats obtenus respectivement avec le diacétyle et l'hexanoate d'éthyle, dans les mêmes conditions opératoires que sur la figure 3 pour l'isothiocyanate d'allyle.

La figure **6** illustre les résultats obtenus avec la 2-nonanone, respectivement dans l'eau à pH 7,5 (carré noir) ou à pH 7 (carré vide) ou

encore dans de l'eau contenant 3% en poids de β-lactoglobuline respectivement à pH 7,5 (cercle plein) et à pH 7 (cercle vide).

La figure **7** illustre les résultats obtenus avec la 2-nonanone dans une première phase liquide consistant en du lait écrémé respectivement à pH 6,7 (losange plein) ou à pH 4,6 (triangle plein) ou encore avec du lait entier respectivement à pH 6,8 (carré vide) ou avec du lait entier (carré plein).

La figure **8** illustre les résultats d'une mesure du potentiel Redox d'une solution aqueuse de 2-nonanone à l'état statique (mesure « Headspace ») avec des flacons non pressurisés (losanges) ou des flacons pressurisés avec de l'hydrogène (carrés).

La figure **9** illustre les résultats d'une mesure de degré de rétention de la 2-nonanone entre une phase aqueuse (eau) et une phase liquide organique (dichlorométhane) avec des flacons non pressurisés (losanges) ou des flacons pressurises avec de l'hydrogène (carrés).

EXEMPLES

A. MATERIELS ET METHODES DES EXEMPLES 1 à 10.

L'étude du contrôle du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) entre deux phases, respectivement une première phase liquide et une seconde phase vapeur, en fonction de la valeur du potentiel Redox inclut la quantification du composé organique (i) dans la phase vapeur à l'équilibre, par la technique de headspace statique. Dans les exemples, le procédé de l'invention est illustré avec des composés organiques (i) de type arôme.

La technique de headspace statique consiste à analyser les vapeurs en équilibre au-dessus d'une solution placée dans une atmosphère confinée à une température donnée. L'analyse des vapeurs en chromatographie en phase gazeuse (CPG) donne la concentration en composés volatils de l'espace de tête (« head space »).

1. Préparation des solutions

La pureté des arômes a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et évaluée à 95 % ou plus.

Différents arômes de différentes classes chimiques ont été testés : il s'agit de la 2-nonanone, du diacétyle, de l'isothiocyanate d'allyle, de l'oct-1-en-3-ol, de l'hexanoate d'éthyle, du benzaldéhyde, de l'hexenal, du carvéol, et du mélange citral, limonène, α-pinène, β-pinène.

Les solutions d'arômes sont préparées dans une solution de NaCl 50 mM dont le pH a été ajusté à pH 3 avec HCl (1 N) ou à pH 7.5 avec NaOH (1 N). Par ailleurs, des essais ont aussi été effectués en présence d'une protéine du lactosérum, la β-lactoglobuline, dispersée (3 %) dans une solution de NaCl 50 mM pH 3 ou pH 7.5, ou dans du lait entier ou écrémé.

Les différentes solutions (100 mL) sont placés dans des flacons Schott de 250 mL.

2. Modification du redox

Le redox est modifié par bullage d'un gaz (hydrogène, azote, hélium, ou oxygène) à raison d'un débit de 20 $mL.min^{-1}$ pendant un temps déterminé au préalable (8 min). La mesure du redox s'effectue après l'étape de bullage du gaz à l'aide d'une électrode de mesure du redox reliée à un pH mètre-voltamètre. Les solutions ainsi préparées sont réparties à raison de 10 mL dans des flacons bruns de 40 mL (Supelco, France) fermés par des bouchons à vannes Mininert (Supelco). Les différents flacons sont pressurisés avec le gaz ayant servi à la modification du redox pendant 1 min 20 avec un débit de 260 $mL.min^{-1}$.

Un témoin est réalisé en présence d'air : l'étape de bullage n'est pas effectuée, seule la pressurisation a lieu, dans les mêmes conditions que pour les autres gaz.

Les flacons sont alors mis à l'équilibre dans un bain-marie à 30°C pendant 1h30. Au minimum, 3 flacons bruns sont préparés pour chaque gaz : un flacon servant à une seule injection.

3. Analyse de la phase vapeur

A l'équilibre, 1 mL de phase vapeur est prélevé à l'aide d'une seringue à gaz de 1 mL (SGE) puis injecté dans un chromatographe en phase gazeuse (CPG) muni d'une colonne DB-WAX (J&W Scientific, diamètre 0,32 mm, longueur 30 m, épaisseur de phase 0,5 µm) et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont

respectivement de 250°C et 260°C. La vélocité du gaz vecteur (hydrogène) à 143°C est de 37 cm.s-^{1}. L'acquisition du signal est réalisée avec un logiciel d'acquisition et de traitements des chromatogrammes développé au laboratoire.

Ainsi, la quantité d'arôme présente dans la phase vapeur est déterminée pour chaque gaz.

4. Evaluation des pertes lors du bullage

Les pertes d'arômes lors du bullage ont été évaluées par piégeage sur polymère absorbant (Tenax) de l'effluent gazeux en sortie de flacon, et par extraction de la phase liquide avec du pentane. On procède ainsi pour tous les gaz utilisés.

Le test de perte s'effectue sur une solution de 2-nonanone (50 ppm) dans NaCl (50 mM, pH 7.5). 50 ml de solution de 2-nonanone.

On fait buller le gaz pendant le même temps (8 min) et au même débit 20 mL.min^{-1} dans le flacon, puis on piège sur Tenax l'effluent gaz à la sortie du flacon. Ce piège Tenax est ensuite désorbé sur un appareil TCT Chrompak couplé un chromatographe HP muni d'un détecteur FID.

La quantité d'arôme piégée sur Tenax est déterminée par comparaison avec une courbe de calibration externe. Cette courbe de calibration est obtenue comme décrit ci-après : on dépose 1 µl de solution de 2-nonanone dans du pentane dans le coton de verre de la partie supérieure du tube Tenax, puis le tube Tenax est désorbé dans les mêmes conditions que pour l'analyse. Différentes concentrations ont été testées.

La quantité d'arôme restant dans la phase liquide est déterminée par extraction de la solution d'arôme (5 mL) par du pentane (5mL). Un µl de la phase organique est injecté en split/splitless en CPG. Par comparaison avec une calibration externe, obtenue par injection de 1 µl de solution de 2-nonanone dans le pentane.

5. Etude de la stabilité des arômes au cours du temps, en fonction du redox

La stabilité des arômes au cours du temps (2 mois), en fonction du redox est étudiée pour différents arômes seuls en solution dans NaCl 50 mM, pH 7.5, et en mélange (limonène, citral, α-pinène, β-pinène) dans un tampon

citrate / acide citrique 55 mM, pH 3,44, pour être proche d'un produit réel, le jus d'orange. Le protocole utilisé pour modifier le redox est identique à celui décrit au paragraphe 2. Toutefois, les solutions et tout le matériel utilisés sont stérilisés à l'autoclave (20 min à 121°C). De plus, les gaz utilisés (H_2, N_2, air) pour le bullage et la pressurisation sont passés sur filtre stérile de 0,2 µm.

Pour chaque temps et pour chaque gaz, 3 flacons sont préparés.

Au temps donné, les flacons sont mis à l'équilibre pendant 1h30 au bain-marie à 30°C puis 1 mL de phase vapeur est prélevé et injecté en CPG (cf paragraphe 3). Le redox est ensuite mesuré. La phase liquide des flacons correspondant au même gaz est rassemblée, et extraite 2 fois avec du dichlorométhane (3 mL). La phase organique (extrait) est séchée sur sulfate de sodium. Un µL d'extrait est alors injecté en CPG, afin de déterminer la quantité d'arôme présente dans la phase liquide.

6. Mesure de la pression au sein des flacons.

La pression au sein des flacons est mesurée à l'aide d'un capteur de pression électronique de marque Digitron, modèle 2000-83.

Le protocole utilisé est le suivant :

Pour l'hydrogène et l'azote, on fait barboter le gaz (hydrogène ou azote) dans 150 ml d'eau milliQ pendant 8 min à un débit de 20 $ml.min^{-1}$. 10 ml de l'eau Milli-Q ainsi conditionnée sont répartis dans 10 flacons bruns, les flacons sont fermés par des vannes mininert. Les flacons sont ensuite pressurisés avec le gaz correspondant (hydrogène, azote, air) pendant 1 min 20 avec un débit de 260 $ml.min^{-1}$.

Les flacons ainsi préparés sont laissés pendant 1 h à température ambiante.

La mesure de la pression est ensuite effectuée en piquant une aiguille dans le septum de la vanne mininert. Cette aiguille est reliée au capteur de pression avec un tuyau. La lecture de la pression s'effectue directement sur le capteur. Cette pression est exprimée en mBar.

B. RESULTATS

EXEMPLE 1 – Etude des pertes en arôme lors du bullage

Quel que soit le gaz utilisé, les pertes sont faibles (< 3 %). On peut remarquer que :

- pour l'hydrogène, les pertes sont de 0.3 % ,
- pour l'azote, les pertes sont de 2 %,
- pour l'hélium, les pertes sont de 0.5 %,
- pour l'oxygène, les pertes sont de 2.3 %.

Les très faibles pertes en arômes observées montrent que ces pertes ne sont pas dues à la valeur du potentiel Redox. En conséquence, la mise en contact de la phase liquide à traiter avec le gaz, par bullage, n'entraîne pas de perte significative en composés organiques (i) du type arôme.

EXEMPLE 2 :

On fait barboter, pendant une période précise dans une solution aqueuse ajustée à pH 7,5 et contenant un arôme : la 2-nonanone, différents gaz destinés à moduler le redox du milieu : azote, hydrogène et oxygène. Il est vérifié que le barbotage ne modifie pas la concentration en arôme de la solution aqueuse avant les mesures headspace. En présence d'azote et d'oxygène, le redox du milieu est ajusté autour de + 500 mV, en présence d'hydrogène, le redox est ajusté à – 320 mV. Les expériences sont répétées 3 fois. Les résultats (figure 1) montrent, après mesure headspace , une modification de la libération de l'arôme du milieu de l'ordre de – 30% à redox bas.

EXEMPLE 3 :

On réalise l'expérience de l'exemple 2 mais en milieu acide : les résultats (figure 1) montrent une modification de la libération d'arômes à redox bas de – 20%.

EXEMPLE 4 :

On réalise les expériences des exemples 2 et 3 en présence d'une protéine dans la solution aqueuse, la β-lactoglobuline à 3% : les résultats ne montrent pas de différence de rétention en fonction du redox (figure 2).

EXEMPLE 5 :

On réalise les expériences des exemples 2, 3, 4 avec différentes molécules d'arômes : AITC (composé soufré), diacétyle (dicétone), hexanoate d'éthyle (ester). Les résultats (figures 3, 4, 5) montrent un effet exhausteur sur le diacétyle (+ 20%) et un effet rétenteur sur l'AITC (-30%). Il n'y a pas d'effet sur l'ester.

EXEMPLE 6 :

On réalise l'expérience de l'exemple 2 avec le gaz hélium (proche de l'hydrogène). Le redox est ajusté à + 400 mV. Il n'y a pas de différence significative dans les résultats de rétention de la 2-nonanone au sein de la phase liquide, par rapport aux résultats observés.

EXEMPLE 7 :

On réalise l'expérience de l'exemple 2 dans du lait écrémé. Les résultats (figure 7) montrent un effet rétenteur à redox bas (–20%) et pas d'effet à redox élevé.

EXEMPLE 8

On réalise l'expérience de l'exemple 2 avec du lait entier. Les résultats (figure 7) ne montrent pas d'effet du redox sur la libération d'arômes.

EXEMPLE 9

On réalise l'expérience de l'exemple 2 mais en maintenant ou non l'atmosphère du flacon dans des conditions redox identiques à celles de la phase liquide. Les résultats de la figure 8 montrent un effet rétenteur à redox bas et sous atmosphère réductrice (hydrogène – flacon pressurisé). L'effet s'inverse quand l'atmosphère est neutre ou oxydante et que le redox remonte (flèche – hydrogène flacon non pressurisé).

EXEMPLE 10

On réalise l'expérience de l'exemple 2 mais dans un mélange eau (phase aqueuse)/dichlorométhane (CH_2Cl_2, phase organique). Les résultats de la figure 9 montrent que, à redox bas, la 2-nonanone est mieux retenue dans la phase aqueuse et est donc moins extraite par la phase organique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés organiques (i) au sein d'une phase liquide ou solide, caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide par mise en contact de ladite phase solide ou liquide avec un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide déterminant le degré de rétention du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) au sein de ladite phase solide ou liquide.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la phase liquide ou solide constitue une première phase qui possède au moins une surface commune de contact avec une seconde phase, la seconde phase étant une phase gazeuse ou une phase liquide, ledit procédé étant caractérisé en ce que la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite première phase liquide ou solide détermine la valeur du coefficient de partage massique (Ki) du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) entre ladite première phase et ladite seconde phase.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les types de la première et de la seconde phase, sont choisis respectivement parmi :

- une première phase liquide hydrophile et une seconde phase gazeuse ;
- une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase gazeuse ;
- une première phase liquide hydrophile et une seconde phase liquide hydrophobe ;
- une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase liquide hydrophile ; et
- une première phase solide et une seconde phase gazeuse.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz oxydant est l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz réducteur est l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz neutre est le dioxyde de carbone, l'azote, l'hélium, le protoxyde d'azote ou un gaz contenant du dioxyde de carbone, de l'azote ou de l'hélium ou du protoxyde d'azote, ainsi que leurs mélanges.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé organique (i) est un arôme.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'arôme est choisi parmi la 2-nonanone, le diacétyle, l'isothiocyanate d'allyle, l'oct-1-en-3-ol, l'hexanoate d'éthyle, le benzaldéhyde, l'hexanal, le carvéol, le citral, le limonène, l'α-pinène, le β-pinène ou un mélange de ceux-ci.

9. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 à la conservation des propriétés aromatiques d'une composition alimentaire.

10. Application selon la revendication 9, caractérisée en ce que la composition alimentaire est une composition alimentaire solide.

11. Application selon la revendication 9, caractérisée en ce que la composition alimentaire est une composition alimentaire liquide.

12. Procédé pour conserver les propriétés aromatiques d'une composition alimentaire, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (i) de modification du potentiel d'oxydo-réduction de ladite composition alimentaire par addition d'un gaz oxydant, d'un gaz réducteur ou d'un gaz neutre.

13. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 à l'extraction de composés organiques contenus dans un produit de départ.

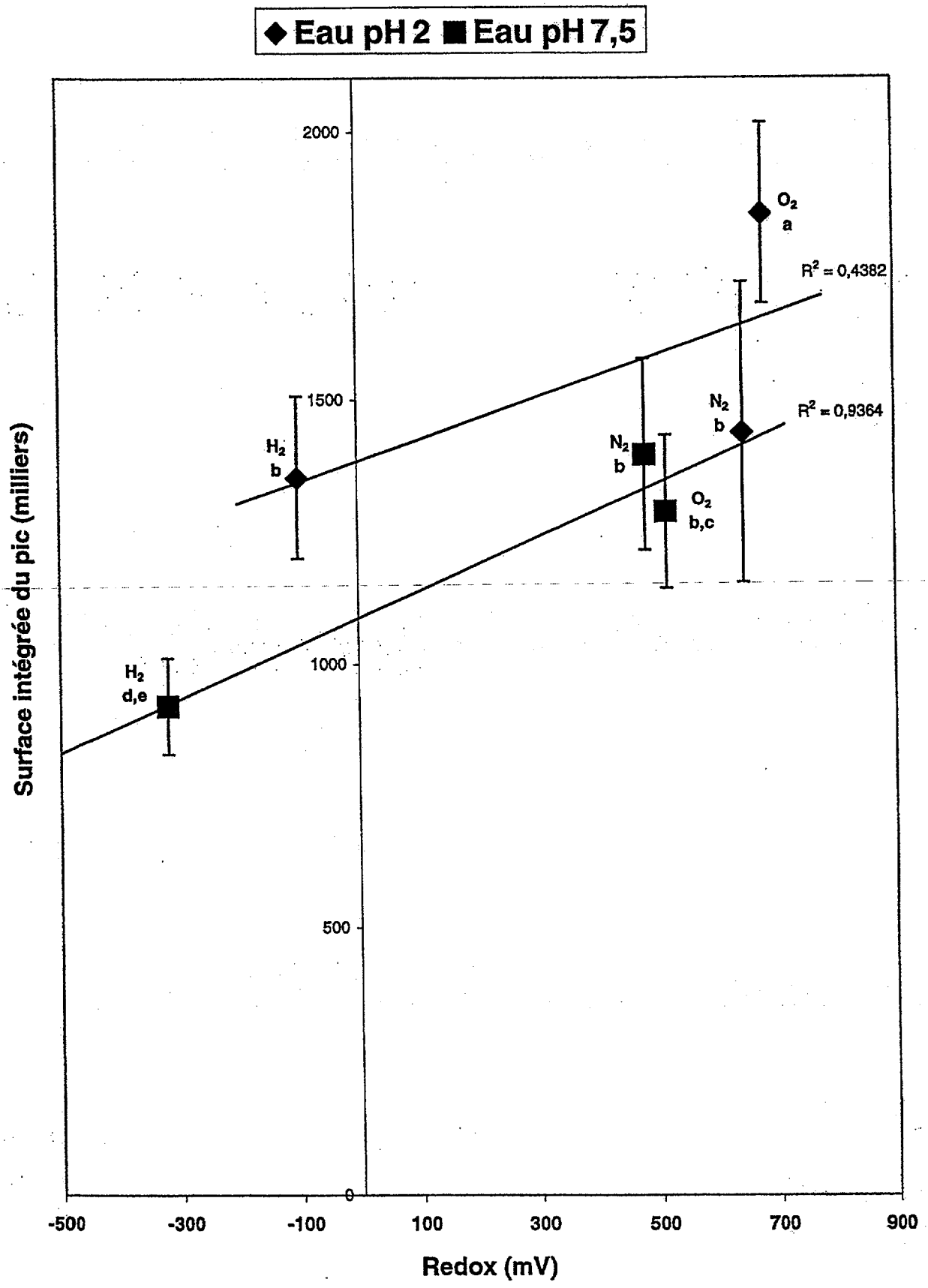

◆ Eau pH 2 ■ Eau pH 7,5
Surface intégrée du pic (milliers)
2000
1500
1000
500
0
-500
-300
-100
100
300
500
700
900
Redox (mV)
O2 a
R2 = 0,4382
N2 b
R2 = 0,9364
H2 b
N2 b
O2 b,c
H2 d,e

FIGURE 1

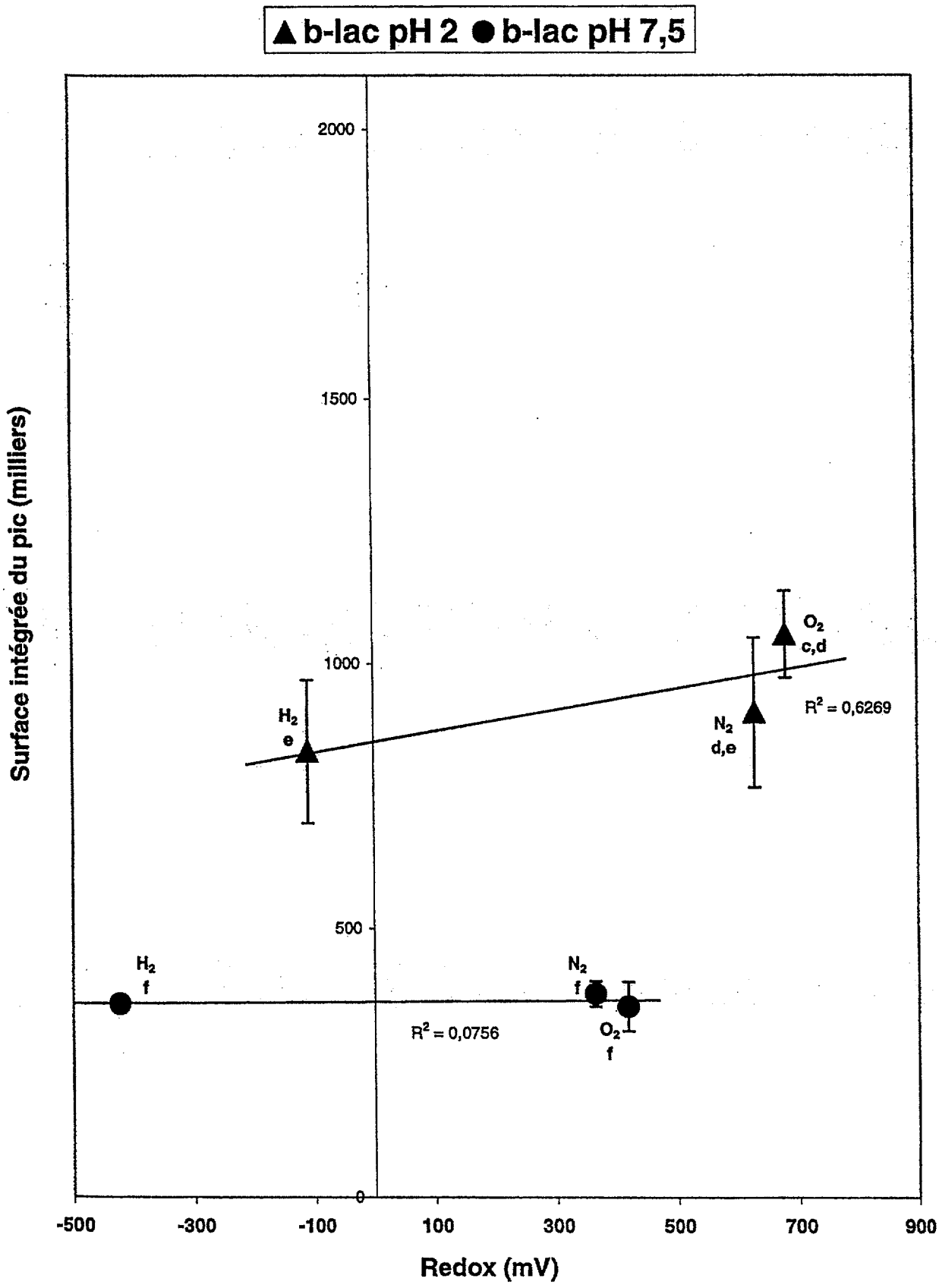

▲ b-lac pH 2 ● b-lac pH 7,5
Surface intégrée du pic (milliers)
2000
1500
1000
500
0
-500
-300
-100
100
300
500
700
900
Redox (mV)
H2 e
O2 c,d
N2 d,e
R2 = 0,6269
H2 f
N2 f
O2 f
R2 = 0,0756

FIGURE 2

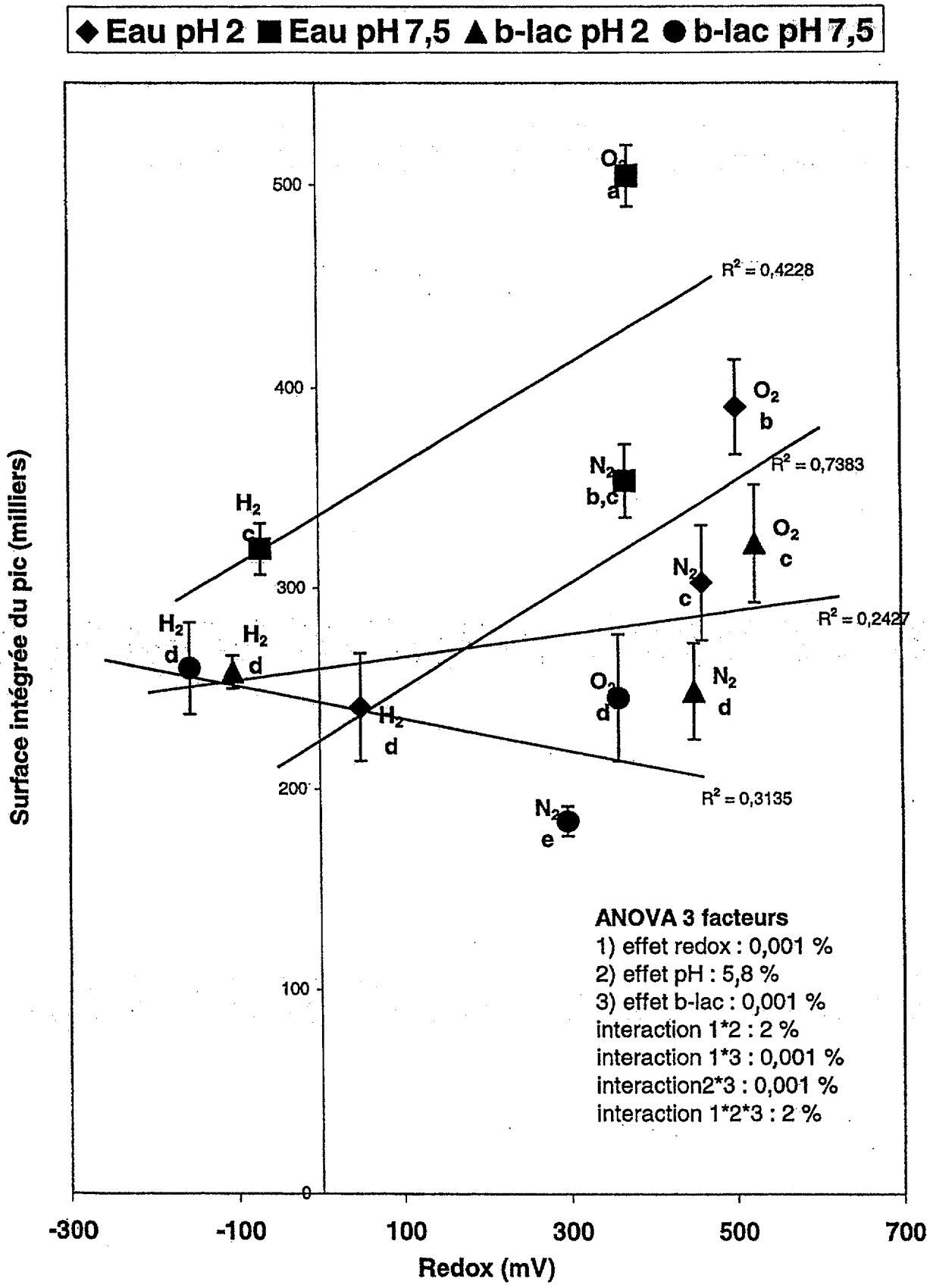

◆ Eau pH 2 ■ Eau pH 7,5 ▲ b-lac pH 2 ● b-lac pH 7,5
Surface intégrée du pic (milliers)
Redox (mV)
-300
-100
100
300
500
700
0
100
200
300
400
500
R² = 0,4228
R² = 0,7383
R² = 0,2427
R² = 0,3135
O2 a
O2 b
N2 b,c
H2 c
O2 c
N2 c
H2 d
H2 d
H2 d
O2 d
N2 d
N2 e
ANOVA 3 facteurs
1) effet redox : 0,001 %
2) effet pH : 5,8 %
3) effet b-lac : 0,001 %
interaction 1*2 : 2 %
interaction 1*3 : 0,001 %
interaction2*3 : 0,001 %
interaction 1*2*3 : 2 %

FIGURE 3

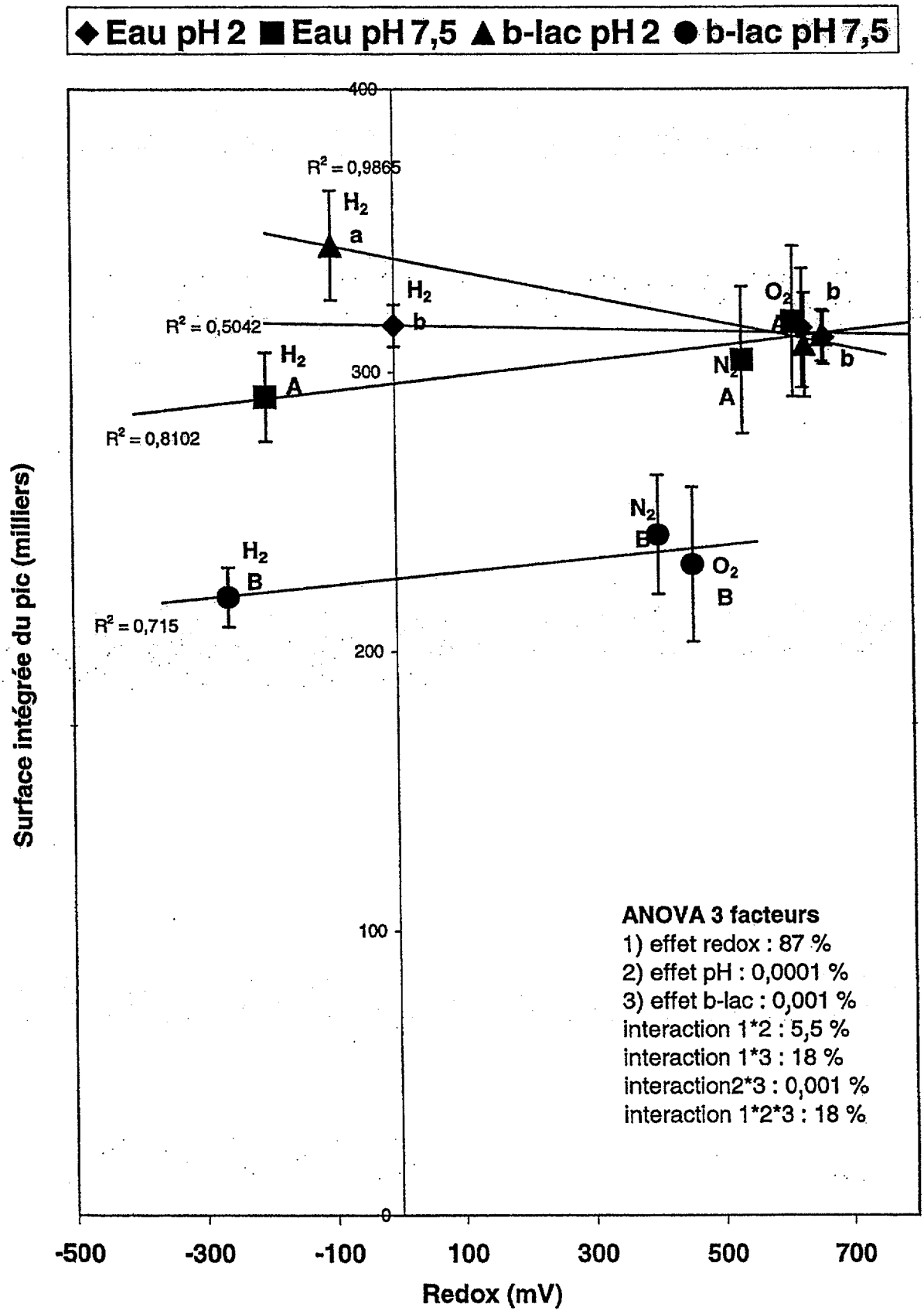

◆ Eau pH 2 ■ Eau pH 7,5 ▲ b-lac pH 2 ● b-lac pH 7,5
Surface intégrée du pic (milliers)
Redox (mV)
400
300
200
100
0
-500
-300
-100
100
300
500
700
R² = 0,9865
H2 a
R² = 0,5042
H2 b
R² = 0,8102
H2 A
R² = 0,715
H2 B
O2 b
A
N2 A
b
N2 B
O2 B
ANOVA 3 facteurs
1) effet redox : 87 %
2) effet pH : 0,0001 %
3) effet b-lac : 0,001 %
interaction 1*2 : 5,5 %
interaction 1*3 : 18 %
interaction2*3 : 0,001 %
interaction 1*2*3 : 18 %

FIGURE 4

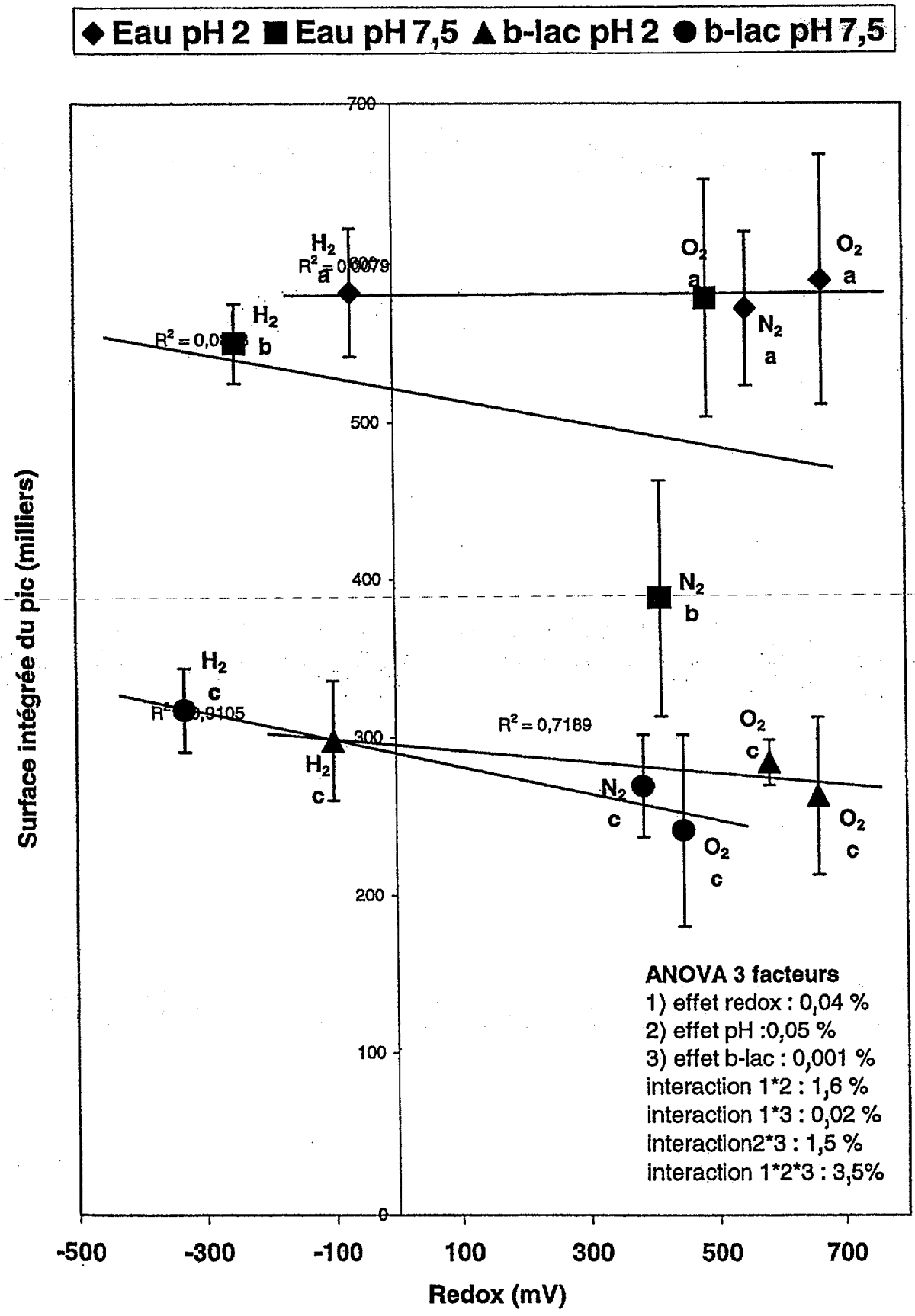

◆ Eau pH 2 ■ Eau pH 7,5 ▲ b-lac pH 2 ● b-lac pH 7,5
Surface intégrée du pic (milliers)
Redox (mV)
700
500
400
300
200
100
0
-500
-300
-100
100
300
500
700
H2 a
H2 b
O2 a
N2 a
O2 a
N2 b
H2 c
H2 c
N2 c
O2 c
O2 c
O2 c
R2 = 0,7189
ANOVA 3 facteurs
1) effet redox : 0,04 %
2) effet pH :0,05 %
3) effet b-lac : 0,001 %
interaction 1*2 : 1,6 %
interaction 1*3 : 0,02 %
interaction2*3 : 1,5 %
interaction 1*2*3 : 3,5%

FIGURE 5

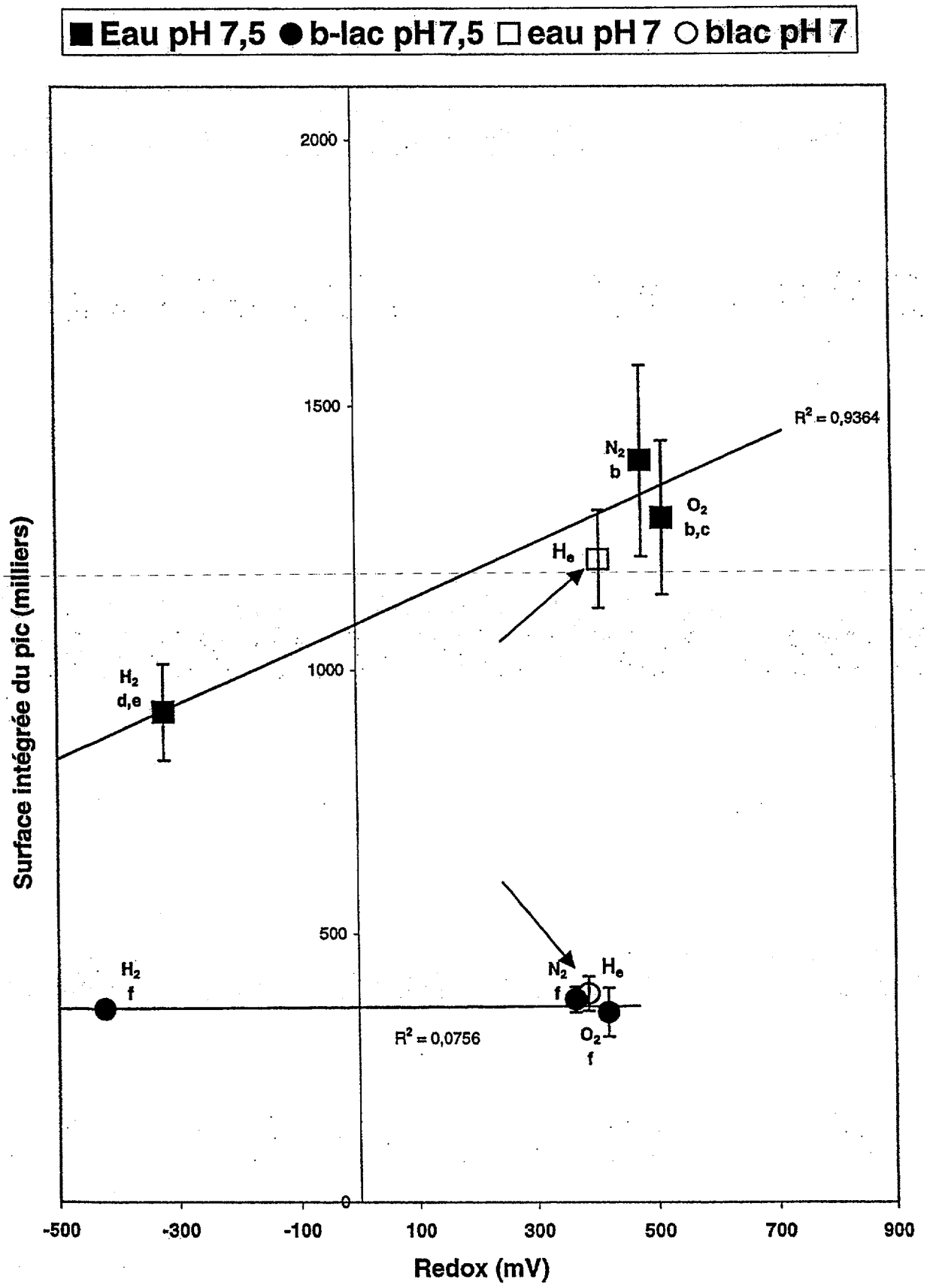

■ Eau pH 7,5 ● b-lac pH7,5 □ eau pH 7 ○ blac pH 7
Surface intégrée du pic (milliers)
Redox (mV)
2000
1500
1000
500
0
-500
-300
-100
100
300
500
700
900
R² = 0,9364
R² = 0,0756
N2 b
O2 b,c
He
H2 d,e
H2 f
N2 f
He
O2 f

FIGURE 6

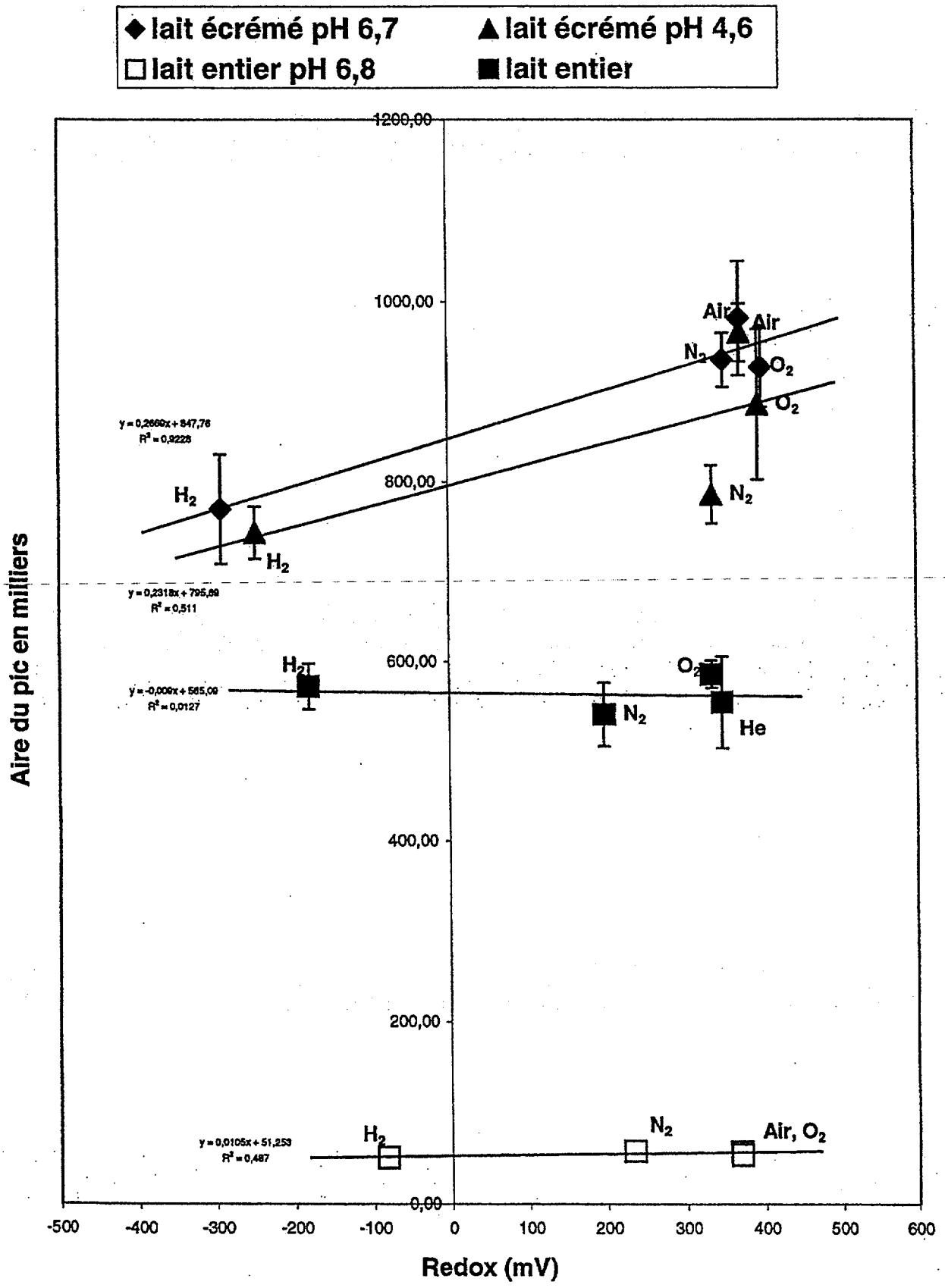

◆ lait écrémé pH 6,7
▲ lait écrémé pH 4,6
□ lait entier pH 6,8
■ lait entier
Aire du pic en milliers
Redox (mV)
1200,00
1000,00
800,00
600,00
400,00
200,00
0,00
-500
-400
-300
-200
-100
0
100
200
300
400
500
600
y = 0,2669x + 847,76
R² = 0,9228
y = 0,2318x + 795,69
R² = 0,511
y = -0,009x + 565,09
R² = 0,0127
y = 0,0105x + 51,253
R² = 0,487
H2
N2
O2
Air
He
Air, O2

FIGURE 7

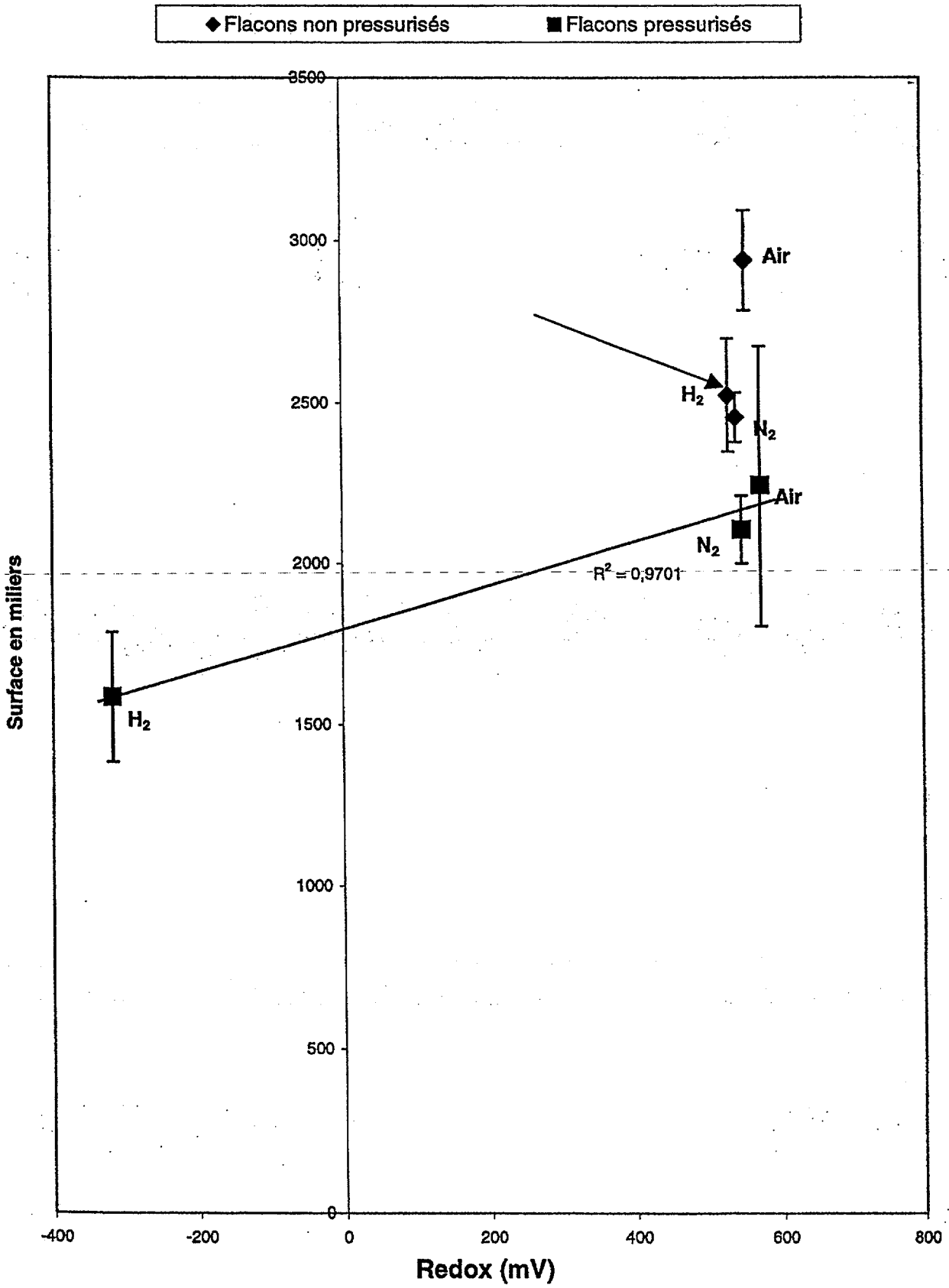

Flacons non pressurisés
Flacons pressurisés
Surface en milliers
Redox (mV)
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-400
-200
0
200
400
600
800
Air
H2
N2
Air
N2
H2
R² = 0,9701

FIGURE 8

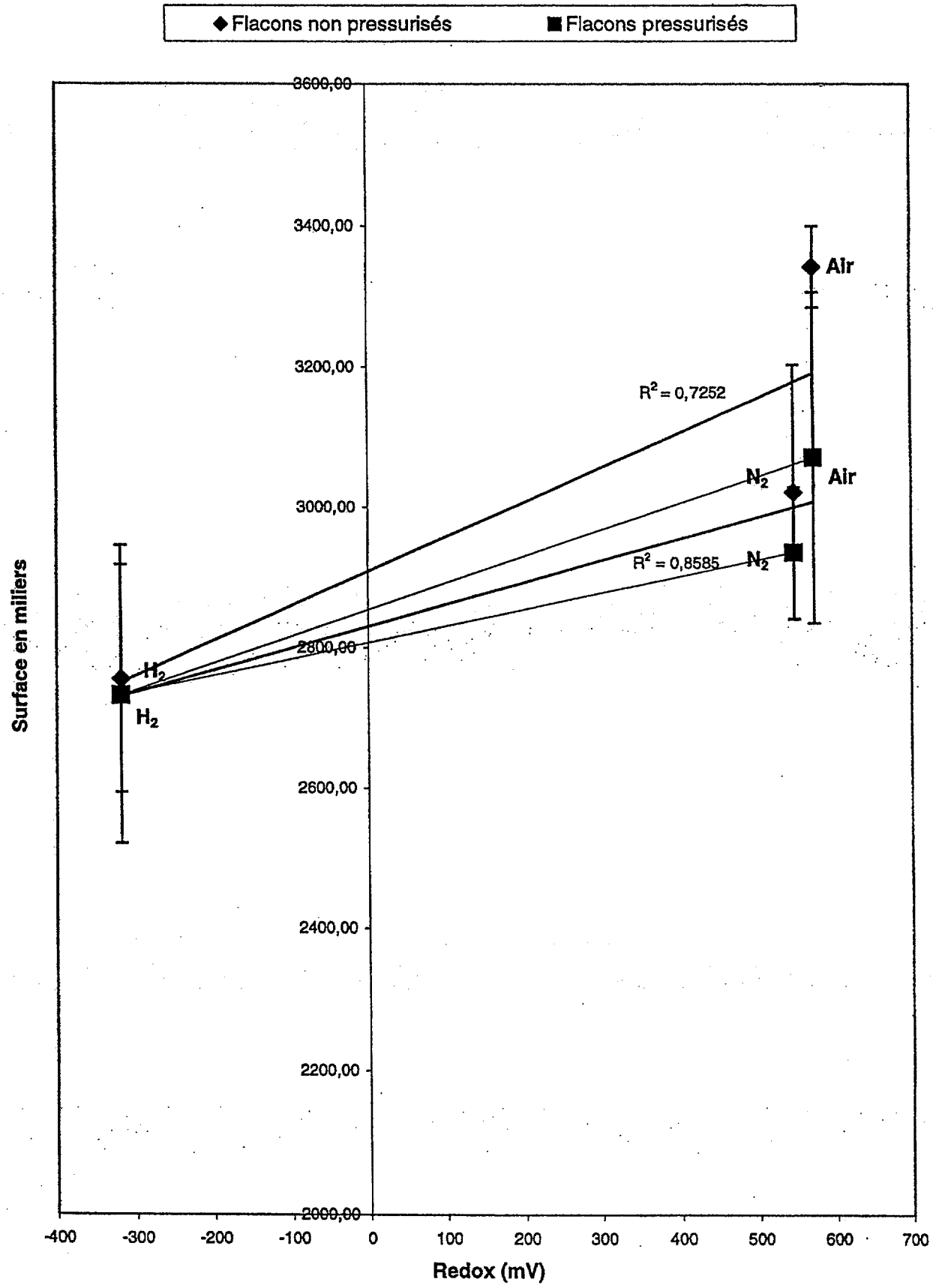

◆ Flacons non pressurisés
■ Flacons pressurisés
3600,00
3400,00
3200,00
3000,00
2800,00
2600,00
2400,00
2200,00
2000,00
Surface en milliers
-400
-300
-200
-100
0
100
200
300
400
500
600
700
Redox (mV)
Air
Air
N_2
N_2
H_2
H_2
$R^2 = 0,7252$
$R^2 = 0,8585$

FIGURE 9

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 626210
FR 0215488

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 032 637 A (FOSTER SNELL INC) 27 novembre 1970 (1970-11-27) * page 2, ligne 5 - ligne 18; revendication 15 * * page 4, ligne 35 - page 5, ligne 5 *	1,3-5, 9-12	B01D17/00 A23L1/22 A23L2/56 A23C9/156
X	EP 0 192 364 A (GEN FOODS CORP) 27 août 1986 (1986-08-27) * le document en entier *	1-3,6,7, 9,10,13	
X	WO 97 10721 A (NESTLE SA) 27 mars 1997 (1997-03-27) * le document en entier *	1-3,6,7, 13	
A	WO 00 19833 A (ARMENO COFFEE ROASTERS LTD) 13 avril 2000 (2000-04-13) * page 15, ligne 24 - page 16, ligne 16 *	1-13	
A	FR 2 249 155 A (NESTLE SA) 23 mai 1975 (1975-05-23) * page 1, ligne 30 - page 2, ligne 3; revendication 6 *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) B01D A23L A23C
A	WO 89 09639 A (AGRONOMIQUE INST NAT RECH) 19 octobre 1989 (1989-10-19) * le document en entier *	1-13	
D,A	BAKKER ET AL.: "Dynamic Release of diacetyl from liquid gelatin in the headspace" JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 46, no. 7, 28 juillet 1998 (1998-07-28), pages 2714-2720, XP002255956 * le document en entier *	1-13	

-/--

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
29 septembre 2003	De La Morinerie, B.

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 626210
FR 0215488

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	CONNER ET AL.: "Headspace concentrations of ethyl esters at different alcoholic strengths" JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE, vol. 77, no. 1, 1 mai 1998 (1998-05-01), pages 121-126, XP002255957 * le document en entier *	1-13	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
29 septembre 2003	De La Morinerie, B.

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0215488 FA 626210

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-09-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2032637 A	27-11-1970	DE 2003098 A1	01-10-1970
		FR 2032637 A5	27-11-1970
EP 0192364 A	27-08-1986	EP 0192364 A1	27-08-1986
WO 9710721 A	27-03-1997	AU 7131996 A	09-04-1997
		WO 9710721 A1	27-03-1997
WO 0019833 A	13-04-2000	US 6203837 B1	20-03-2001
		AU 6289899 A	26-04-2000
		CA 2355663 A1	13-04-2000
		EP 1119259 A2	01-08-2001
		WO 0019833 A2	13-04-2000
		US 2003118707 A1	26-06-2003
		US 2001000145 A1	05-04-2001
FR 2249155 A	23-05-1975	CH 579354 A5	15-09-1976
		AT 336177 B	25-04-1977
		AT 860974 A	15-08-1976
		CA 1025199 A1	31-01-1978
		DE 2445354 A1	30-04-1975
		ES 431347 A1	01-11-1976
		FR 2249155 A1	23-05-1975
		GB 1468271 A	23-03-1977
		HU 167942 B	28-01-1976
		IT 1022477 B	20-03-1978
		JP 932774 C	14-11-1978
		JP 50074580 A	19-06-1975
		JP 53009595 B	06-04-1978
		MX 3717 E	21-05-1981
		NL 7414000 A ,B,	29-04-1975
		PL 91969 B1	31-03-1977
		US 4012531 A	15-03-1977
		YU 266774 A1	30-04-1983
		ZA 7406107 A	24-09-1975
WO 8909639 A	19-10-1989	FR 2629735 A1	13-10-1989
		EP 0377686 A1	18-07-1990
		WO 8909639 A1	19-10-1989
		US 5073267 A	17-12-1991

EPO FORM P0465

Erratum

B1 Brevet n° **02 15488**

A1 Demande de brevet n° **02 15488**

N° de publication : **2 848 122**

Classification internationale : Version 7

B 01 D 17/00, A 23 L 1/22, 2/56, A 23 C 9/156

ERRATUM

A la rubrique 71 de la page de garde du fascicule du brevet et de la demande, le nom du deuxième demandeur a été omis.

Il faut ajouter : **UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

13 JUILLET 2006