



HAL
open science

Effet des conditions de conservation sur la qualité des produits alimentaires surgelés : cas du steak haché

Ngamtip Poovarodom

► **To cite this version:**

Ngamtip Poovarodom. Effet des conditions de conservation sur la qualité des produits alimentaires surgelés : cas du steak haché. Sciences du Vivant [q-bio]. Université de Technologie Compiègne (UTC), 1989. Français. NNT : 1989COMP217 . tel-04677410

HAL Id: tel-04677410

<https://hal.inrae.fr/tel-04677410v1>

Submitted on 26 Aug 2024

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.

Effet des conditions de conservation sur la qualité des produits alimentaires surgelés : cas du steak haché

Ngamtip POOVARODOM

Thèse présentée pour l'obtention du grade
de docteur de l'Université de Technologie de Compiègne
Spécialité : Génie des procédés industriels

Soutenance : le 4 décembre 1989

Devant le jury composé de :

M. Henri CHAVERON	Président
M. Jean-Marie BOUVIER	Examineur
M. Henri GIBERT	Examineur
M. François BILLIARD	Examineur

AVANT - PROPOS

La présente étude a été réalisée à la division des Industries Agricoles et Alimentaires et Froid (D.I.A.A.F.) du Centre National du Machinisme Agricole du Génie Rural des Eaux et des Forêts (CEMAGREF) d'Antony.

Je tiens à remercier le responsable de cette division, Monsieur F. BILLIARD, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie également Monsieur G. LETANG, Ingénieur à la même division et responsable de ces travaux.

Monsieur J.M. BOUVIER, professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, m'a suggéré l'idée de ces travaux, et a efficacement dirigé mes recherches et m'a fait bénéficier de sa grande expérience. Qu'il trouve l'expression de ma profonde reconnaissance et de mes remerciements les plus respectueux.

Que Monsieur H. CHAVERON, professeur à l'Université de Technologie de Compiègne et Monsieur H. GIBERT, professeur à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon trouvent mes chaleureux remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ces travaux.

Egalement, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, en particulier Madame L. FOURNAISON pour sa grande contribution dans la rédaction de ce rapport.

R E S U M E

L'objet de la présente étude est de déterminer l'influence de la température (valeur moyenne, amplitude, la fréquence de fluctuation) et le rôle de l'emballage sur la dégradation de la qualité des steaks hachés surgelés à 15% de matière grasse (produit modèle) au cours du stockage.

Les steaks ont été individuellement conditionnés soit sous air, soit sous vide. Le conditionnement dit "isolé" est le regroupement de 4 steaks conditionnés individuellement dans un carton compact. Les steaks ont été conservés à 3 températures moyennes: -10, -15 et -20°C avec des fluctuations d'amplitude égales à $\pm 0,5$, $\pm 1,5$ et ± 3 °C. Les durées de conservation étaient respectivement de 3, 12, et 15 mois à -10, -15 et -20°C.

Pour suivre l'évolution de la qualité des steaks au cours du stockage, les 4 analyses suivantes ont été effectuées périodiquement: analyse organoleptique, analyse microbiologique, test de TBA et détermination de la perte de masse.

Les résultats issus de l'analyse organoleptique ont montré que les caractéristiques "goût" et "rance" sont les meilleurs indices de qualité du produit, la caractéristique "odeur" étant peu significative. L'évolution de ces 2 premières caractéristiques permettent de déterminer un modèle cinétique de la perte de qualité du produit en fonction du temps et de la température. Il a été mis en évidence que la perte de qualité des steaks hachés suit un modèle cinétique d'ordre un. Les résultats obtenus par le calcul montrent une bonne concordance avec l'expérience. Par ce modèle, nous pouvons déterminer l'instant de l'apparition de la première perception de modification de qualité (indice JND) et la durée maximale de conservation (indice PSL) des steaks qui correspondent respectivement aux notes moyennes de 58 et 60.

De plus, la courbe TTT des steaks a été établie à partir des résultats de l'analyse organoleptique. Elle est également appropriée pour estimer la durée de conservation des steaks.

Pour vérifier ce modèle cinétique, un essai de simulation en vitrine représentant une rupture de la chaîne de froid, a été réalisé. Les steaks ont été entreposés à -20 ± 3 °C soit pendant 3 mois, soit pendant 6 mois, puis

ont été conservés soit à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$, soit à $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant 9 semaines. L'indice JND calculé est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale. L'indice PSL calculé est différent de celui résultant de l'expérience en raison de l'intervalle assez important (soit 3 semaines) entre chaque analyse. Parallèlement, l'indice JND a été estimé à partir de la courbe TTT, il est aussi en accord avec la valeur expérimentale.

L'influence de la fréquence de fluctuation de température sur la modification de qualité des steaks a été étudiée; la température moyenne était de -10°C , les amplitudes de variation de la température étaient les mêmes que précédemment, mais la fréquence de la variation de température a été accélérée de 50%. Nous avons trouvé qu'aucune modification organoleptique n'a été perçue par les dégustateurs entraînés, pendant toute la conservation (12 semaines). Ces résultats sont en accord avec le taux de TBA qui reste relativement constant. De plus, pour le couple $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$, $F = 12$ cycles/jour les steaks sont mieux conservés que pour le couple $-15\pm 1,5^{\circ}\text{C}$, $F = 8$ cycles/jour.

Nous avons pu démontrer que la fréquence est un paramètre déterminant pour la conservation des produits surgelés.

En ce qui concerne le rôle d'emballage, le conditionnement sous vide est grandement avantageux sur le plan qualitatif par rapport au conditionnement sous air pour les raisons suivantes; il permet d'augmenter considérablement la durée de conservation des steaks sans modification de qualité perçue, malgré une variation importante de température, et il empêche la perte de masse du produit. L'utilisation de carton compact apporte peu d'intérêt pour la conservation, cependant, elle permet de réduire la perte de masse du produit.

Le test de TBA a été effectué périodiquement en parallèle avec l'analyse organoleptique pour chercher une corrélation entre les résultats de ces 2 analyses. Dans le premier essai, le taux de TBA évolue au cours du temps. Nous avons trouvé que le taux de TBA correspondant à l'indice JND est une fonction linéaire de la température et de l'amplitude de la variation de cette dernière.

En dépit de l'évolution de la qualité organoleptique, du taux de TBA et de la perte de masse, le développement microbien est négligeable dans tous les cas d'étude.

En raison de la fluctuation cyclique de la température, il est utile de déterminer la perte de masse des produits. La perte de masse des steaks conditionnés sous air provoque une tache blanchâtre superficielle. Les steaks perdent totalement leur couleur d'origine lors d'une perte de masse de l'ordre de 4%.

TABLE DE MATIERES

	Page
Chapitre I	DEFINITIONS ET INTRODUCTION..... 1
I.1	Définitions générales..... 1
I.2	Introduction..... 2
I.3	Problèmes posés..... 3
Chapitre II	MODIFICATIONS DE LA QUALITE DES PRODUITS SURGELES AU COURS DE L'ENTREPOSAGE..... 5
II.1	Modifications physiques..... 5
II.2	Modifications physico-chimiques..... 10
II.3	Modifications chimiques et biochimiques..... 11
II.4	Modifications microbiologiques..... 13
Chapitre III	OXYDATION DES LIPIDES..... 17
III.1	Introduction..... 17
III.2	Composition des lipides..... 18
III.3	Mécanismes réactionnels de l'oxydation des lipides..... 19
III.4	Aldéhyde malonique dans les aliments..... 24
III.5	Mesure de l'oxydation des lipides..... 28
III.6	Facteurs intervenant dans l'oxydation des lipides des aliments..... 32
III.7	Oxydation des lipides dans la viande..... 34
Chapitre IV	TOLERANCE TEMPS-TEMPERATURE (TTT)..... 36
IV.1	Expérimentation TTT..... 36
IV.2	Facteur produit-processus-emballage (PPP)..... 38
IV.3	Evaluation des qualités organoleptiques de la viande..... 40
Chapitre V	ETUDE CINETIQUE DE LA PERTE DE QUALITE DES PRODUITS SURGELES 45
V.1	Approche cinétique de la perte de qualité..... 47
V.2	Effet de la température sur la constante de vitesse..... 48

	Page
V.3	Effet des fluctuations régulières de la température..... 51
V.4	Application de la cinétique au calcul des pertes de qualité sur une chaîne de froid..... 57
Chapitre VI	EXPERIMENTATION..... 61
VI.1	Introduction..... 61
VI.2	Mode opératoire..... 63
	VI.2.1 Préparation des échantillons..... 63
	VI.2.2 Description du dispositif expérimental..... 65
	VI.2.3 Conditions de conservation..... 73
VI.3	Analyses..... 78
	VI.3.1 Analyse organoleptique..... 78
	VI.3.2 Analyse microbiologique..... 83
	VI.3.3 Oxydation des lipides..... 87
	VI.3.4 Evaluation de la perte de masse..... 93
VI.4	Analyses statistiques des données..... 93
Chapitre VII	RESULTATS ET DISCUSSIONS..... 95
VII.1	Analyse organoleptique..... 95
VII.2	Oxydation des lipides..... 119
VII.3	Analyse microbiologique..... 133
VII.4	Evolution de la perte de masse..... 134
Chapitre VIII	MODELISATION DE LA PERTE DE QUALITE..... 139
VIII.1	Cinétique de la perte de qualité 139
VIII.2	Effet de la fluctuation sinusoïdale de température sur l'indice de qualité..... 149
	CONCLUSION GÉNÉRALE..... 152
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 155
	ANNEXES

CHAPITRE I

DEFINITIONS ET INTRODUCTION

DEFINITIONS ET INTRODUCTION

I.1 DEFINITIONS GENERALES

Congélation des aliments

La congélation consiste à abaisser la température du produit en dessous de -10°C , afin de:

1. préserver la qualité initiale et l'intégrité du produit pour la consommation ultérieure.

2. créer une texture ou une consistance particulière du produit (crème glacée, sorbet, par exemple).

3. réaliser des transformations particulières: lyophilisation, concentration de jus de fruits par séparation des cristaux de glace, désacidification du vin par formation et séparation des cristaux d'acide tartrique.

Aliments congelés ou surgelés

Un aliment est dit congelé lorsqu'une grande proportion de l'eau qu'il contient est sous forme de glace (en général plus de 80% de l'eau libre). Il doit être maintenu ainsi lors de l'entreposage de façon à réduire le plus possible les modifications physiques, chimiques et biochimiques qui, dans le cas contraire, conduiraient à la détérioration du produit.

Les termes "congelé" et "surgelé" se distinguent de la façon suivante;

Le terme "Congelé" s'applique à un groupe de produits (principalement viande et volaille) qui est conservé à une température au plus égale à -10°C au cours de l'entreposage et de la distribution.

Le terme "Surgelé" signifie que la congélation est effectuée rapidement jusqu'à ce que la température d'équilibre du produit atteigne -18°C et que sa température soit maintenue à -18°C au plus avec un minimum de fluctuations au cours de l'entreposage et de la distribution.

I.2 INTRODUCTION

La congélation est un moyen excellent pour préserver la qualité des produits alimentaires. Actuellement, le procédé est utilisé pour une très large gamme de produits, telles les viandes, les poissons, les fruits et les légumes, les jus de fruits, les produits laitiers et plus récemment les plats cuisinés.

Plus de 10% des aliments commercialisés sont traités par congélation. La congélation protège en effet la qualité des aliments pour un coût modéré. Elle est très développée dans de nombreux pays industrialisés. Là, des recherches intensives sont nécessaires pour mieux connaître les comportements des produits à l'état congelé afin d'élaborer des normes pour chaque produit. De plus, la mise en place de l'infrastructure, les entrepôts frigorifiques, les usines de congélation, les transports frigorifiques et l'équipement frigorifique à la distribution, est primordiale.

Il est important de noter que la congélation n'améliore pas la qualité du produit; la qualité de la matière première est déterminante ainsi que le procédé appliqué et l'emballage utilisé.

Grâce à la congélation, les activités microbiennes, qui détériorent les produits et engendrent des substances toxiques, sont inhibées. Cependant, les microorganismes ne sont pas détruits; ils peuvent se développer lorsque la température augmente jusqu'à un niveau favorable à leur croissance. Les réactions chimiques et biochimiques qui provoquent la dégradation de la qualité des produits sont sensiblement ralenties par l'abaissement de température, d'une part, et par la réduction de l'activité de l'eau en raison de la transformation de l'eau en glace, d'autre part.

I.3 PROBLEMES POSES

Lors de la congélation, la dégradation de la qualité des produits est minime et négligeable, et elle se produit principalement au cours de l'entreposage et de la distribution. En effet, dans la pratique, il est rarement possible de maintenir une température constante (au plus égale à celle réglementaire) sur une chaîne de froid. Les fluctuations de température tendent à accélérer la détérioration du produit, comme l'ont observée plusieurs chercheurs (POWERS et col., 1965; SINGH, 1976; KOZIMA, 1979; LABUZA, 1979; ULRICH, 1981; ROSSET, 1984 et CHEN et col., 1989). La rupture de la chaîne de froid se produit généralement au cours de l'entreposage, du transport et, notamment, lors de la mise en vente. Par conséquent, la durée de conservation des produits est réduite.

De plus, la machine frigorifique fonctionne en cycle (état marche et état arrêt). Cela donne une variation de la température, en amplitude et en fréquence, plus ou moins importante selon la performance de la machine. Aussi, le système de dégivrage entraîne une élévation de température pendant le déclenchement du système.

Le conditionnement des produits alimentaires est un facteur important dans la conservation de la qualité des produits. Il est donc souhaitable de prendre en compte l'effet de l'emballage sur l'évolution de leur qualité.

Du fait que l'influence de la variation de température sur la perte de qualité des produits surgelés soit approximativement connue et ne soit pas toujours systématique pour les différents produits, les recherches approfondies sont essentielles afin de mettre en évidence cet effet. Notre étude est donc consacrée à l'influence de la température (valeur moyenne, amplitude et fréquence de variation) et au rôle compensateur que pouvait jouer l'emballage sur la dégradation de la qualité d'un produit surgelé au cours du stockage. Le but est de déterminer la durée de conservation du produit connaissant son passé thermique et de chercher une corrélation entre l'analyse subjective (analyse sensorielle) et une analyse objective (par exemple, mesure du taux d'oxydation des lipides).

Le choix du produit modèle repose sur les 4 critères suivants:

1) sensibilité aux variations de température pour que la dégradation de la qualité soit détectable en un temps raisonnable.

2) facilité de mise en oeuvre du contrôle de la qualité et la disponibilité de la matière première en vue de réduire l'incertitude au cours des différentes analyses.

3) coût des expériences

4) taux de consommation important.

Notre produit modèle est donc le steak haché surgelé à 15% de matière grasse.

CHAPITRE II

MODIFICATIONS DE LA QUALITE DES PRODUITS SURGELES AU COURS DE L'ENTREPOSAGE

MODIFICATIONS DE LA QUALITE DES PRODUITS SURGELES AU COURS DE L'ENTREPOSAGE

Malgré une température très basse, la qualité des produits surgelés se dégrade progressivement lors du stockage. Cette dégradation est cumulative et irréversible. Elle résulte des effets distincts ou combinés des modifications physiques, physico-chimiques, chimiques et biochimiques. La vitesse de dégradation dépend des facteurs suivants:

- 1) la nature du produit et la qualité initiale
- 2) les opérations de préparation et de congélation
- 3) le conditionnement et l'emballage
- 4) la température de conservation
- 5) la durée de conservation

D'une façon générale, les 3 premiers paramètres dépendent de la conception, dite PPP (en anglosaxon Product: Process: Packaging). Certains chercheurs préfèrent "PPPP" en ajoutant la méthode de dégustation du jury (ou Panel). Les 2 derniers facteurs sont groupés dans le concept "TTT" (Time-Temperature-Tolerance).

II.1 MODIFICATIONS PHYSIQUES

L'eau est le constituant principal de la plupart des aliments: viande 74%, poisson 80%, fruits et légumes 80-90%. Elle peut se présenter sous les 3 formes suivantes:

- a) l'eau libre des méats cellulaires: Elle est liée au produit par des forces de capillarité, et éliminée rapidement lors d'une déshydratation.
- b) l'eau intra-cellulaire: Elle se trouve dans la vacuole et peut être également libérée par dessiccation.
- c) l'eau liée: Elle est fortement liée aux molécules qui constituent la cellule, par exemple les complexes colloïdaux, les suspensions et les hydrates. L'eau liée ne peut être libérée que par voie chimique.

Au début du refroidissement des produits, les premiers cristaux de glace apparaissent à une température, dite point de congélation commençante. Cette température est fonction de la concentration en soluté. Par exemple, elle est de -2 à -3°C pour les fruits riches en eau et en sucre, et de l'ordre de -1°C pour les viandes maigres. L'avancement de la congélation se traduit par une augmentation de la quantité d'eau mobilisée sous forme de glace. La proportion de cette eau est fonction de la concentration initiale en soluté et de la température (Tableau II.1).

Tableau II.1 Proportion d'eau congelée en fonction de la température dans divers produits (D'après les mesures de RIEDEL (HELDMAN, 1975))

Produits	Teneur ¹ en eau totale (en %)	Eau congelée (en % de la teneur totale)					Eau noncongelable (en % de la teneur totale)
		-5°C	-10°C	-15°C	-20°C	-30°C	
Boeuf maigre	74	74	82	85	87	88	12
Eglefin	83,5	80	87	89	91	92	8
cabillaud	80,5	77	84	87	89	91	9
Oeuf entier	74	85	89	91	92	93	7
Blanc d'oeuf	86,5	87	91	93	94	94	6
Jaune d'oeuf	50	80	85	86	87	87	13
Pain blanc	40	15	45	53	54	54	46
Levure	72	68	80	85	88	89	11
Jus de fruit ²	88	72	85	90	93	96	(3)
Petits pois ²	76	64	80	86	89	92	(7)
Epinard ²	90	88	93	95	96	97	(2)

(1) Déterminée par une mesure des matières sèches totales appropriée au produit

(2) Pour ces produits, les données sont calculées à partir des mesures d'enthalpie.

Au dessous de -40°C, dans la plupart des produits surgelés, la glace formée varie très peu; cette variation est non mesurable.

La détérioration des produits surgelés peut être due à des phénomènes physiques;

II.1.1 Modification de taille des cristaux de glace

Lors d'un réchauffement lent, tout particulièrement à une température voisine du point de fusion, les cristaux de glace peuvent grossir par fusion des petits cristaux (Recristallisation). Ces grands cristaux endommagent les structures cellulaires du produit, et par conséquent, une exsudation abondante au moment de la décongélation a lieu. Ce problème est fréquemment observé dans le cas des fruits et légumes dont la structure cristalline fine doit être maintenue. La température conseillée est donc au plus égale à -20°C .

Quant à la viande, la recristallisation de la glace peut se produire dans toute viande qui a été congelée assez rapidement, puis soumise à une température élevée (au-dessous du point de congélation). Il en résulte une texture ressemblant à celle d'une viande congelée lentement.

II.1.2 Equilibre entre la glace et l'eau liquide

Le rapport entre la masse d'eau solide et d'eau liquide décroît avec l'élévation de température. La fusion de la glace peut s'effectuer à des températures très inférieures au point de congélation commençante; par exemple, pour la crème glacée et le sirop concentré, la fusion a lieu au dessus de -18°C . Cette fusion provoque les phénomènes suivants;

- les changements dans la concentration des solutés, notamment des sels, qui, par la suite, altèrent les protéines
- la diffusion des pigments des fruits dans le sirop
- la diffusion d'oxygène dans le sirop; ceci favorise le brunissement des tranches de pêche, par exemple.

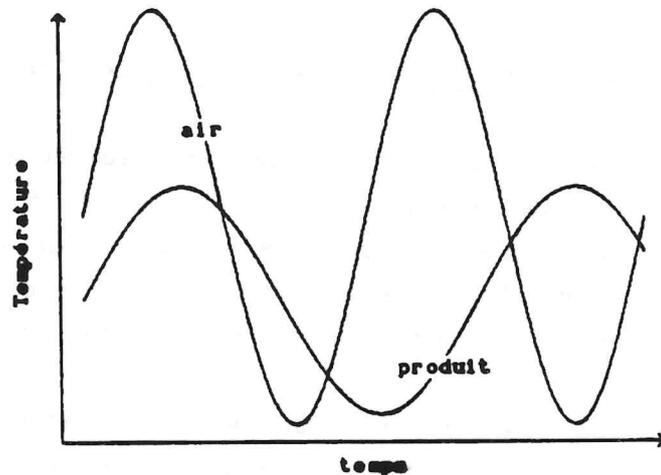
II.1.3 Sublimation de la glace

La glace contenue dans le produit surgelé, surtout dans la couche superficielle, peut se sublimer en présence de gradients thermiques entre la surface du produit et l'ambiance. Ces gradients résultent normalement des fluctuations cycliques de température. La sublimation de la glace se traduit par une dessiccation du produit ou une perte de masse, qui peut entraîner les altérations suivantes dans le produit;

- la modification de texture, par exemple dans le poisson et la viande
- la "brûlure de congélation", ou tache blanchâtre ("Freezer-burn"), ceci s'observe souvent dans la viande rouge.
- la perte de chlorophylle dans les légumes.
- la perte d'acide ascorbique des choux fleurs.
- la perte de substances volatiles (arôme des fruits par exemple).
- l'accélération des réactions oxydantes. Celle-ci est due aux structures poreuses des cellules (après le départ d'eau) dans la partie superficielle du produit, ce qui permet la pénétration d'oxygène.

Avec des produits surgelés emballés dans un film plastique plus ou moins perméable à la vapeur d'eau, la sublimation de glace se manifeste par la formation de givre dans le paquet. Le mécanisme du givrage est le suivant (GAC et col., 1972):

Figure II.1 Fluctuations cycliques de la température ambiante et celle du produit



1) Le fonctionnement de la machine frigorifique est cyclique: marche-arrêt du compresseur. Cela donne des fluctuations cycliques de température plus ou moins importantes selon la régulation et la performance de la machine.

2) Lorsque le compresseur est en marche, la température ambiante et la température interne du paquet diminuent progressivement. A un moment donné, la température interne du paquet devient inférieure à celle de la surface du produit. Cela engendre un gradient thermique, donc une différence de pression de vapeur d'eau entre la surface du produit et l'air. La glace contenue dans la couche superficielle du produit se sublime vers l'emballage, et puis se condense sous forme de givre.

3) Pendant l'arrêt de la machine, la température ambiante remonte, puis devient supérieure à celle du produit. Les gradients thermiques et massiques sont alors inversés. Il en résulte une condensation de la vapeur d'eau sous forme de givre à la surface du produit.

4) Ces phénomènes se répètent, et la masse de givre s'accumule au cours de l'entreposage.

La déshydratation des produits surgelés au cours du stockage s'apparente à une lyophilisation à pression atmosphérique.

GAC et col. (1972) ont trouvé que la formation de givre est d'autant plus importante que la température et l'amplitude des fluctuations de température sont plus élevées. De plus, l'épaisseur de la lame d'air dans le paquet favorise la sublimation de glace contenue dans le produit. Ils ont recommandé l'utilisation d'un emballage le plus étanche possible. Là, le conditionnement sous vide s'impose.

En effet, la formation de givre dépend, par exemple, de la teneur en eau, de la structure et de l'état de surface du produit. D'après le mécanisme de formation du givre, la perte de masse semblerait s'accroître avec le temps. Cependant, la stabilisation de cette perte est souvent observée après une certaine période de conservation. Cette stabilisation peut s'expliquer ainsi:

a) le départ de l'eau libre dans les méats cellulaires et dans les vacuoles (intra-cellulaires)

b) l'avancement de la couche déshydratée vers l'intérieur du produit. Ceci ralentit le déplacement de la vapeur d'eau vers l'extérieur.

c) l'effet dit "panné". Lors d'une importante perte de masse, le produit est enveloppé par le givre qui empêche la sublimation de glace.

II.2 MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Les modifications physico-chimiques concernent essentiellement la concentration des liquides cellulaires résultant de la congélation. La transformation en glace d'une grande proportion de l'eau libre dans les produits entraîne un accroissement de la concentration en soluté ou des matières colloïdales. Cette concentration modifie le pH dont dépend la stabilité des colloïdes et des suspensions.

De plus, à une certaine concentration, la précipitation de sels peut se produire, et provoquer des modifications sensibles du pH.

Nous pouvons citer quelques conséquences de la modification du pH (en général l'acidification) dans les produits suivants:

- gélification du jaune d'oeuf. Cet effet est dû à la précipitation de protéines en raison de l'abaissement du pH de 7 à 5 et de l'accroissement de la concentration en phosphate au cours de la congélation (VAN ARSDEL et col., 1969).

- accélération de la vitesse de la réaction entre les acides aminés et les aldéhydes lors de l'abaissement de la température du point de congélation au point eutectique. LINDELOV (1978) a expliqué cette observation par l'effet dit "concentration par congélation" et par la diminution du pH due à la congélation.

- dénaturation de la myosine dans les poissons (par exemple, morue, hareng). Cette dénaturation est due à la concentration importante de sels dans la phase non congelée et à la modification du pH. Cet effet entraîne le durcissement de la texture du poisson (VAN ARSDEL et col., 1969).

- réduction du pouvoir de rétention d'eau dans les cellules, dont il résulte une exsudation abondante à la décongélation. Ce phénomène est souvent observé dans la viande dont le pH s'abaisse par la congélation, et le pouvoir de rétention d'eau diminue.

De plus, la transformation de l'eau en glace s'accompagne d'une augmentation de volume. Dans le cas de l'eau pure, cette augmentation est de 9%. En raison d'une quantité d'eau non congelable, l'augmentation de volume dans les aliments est de l'ordre de 6%. Cet effet peut entraîner une lésion au niveau des structures des tissus, particulièrement des membranes, avec une déchirure des parois cellulaires. Cette destruction des cellules peut provoquer la délocalisation et la mise en contact des enzymes et de leurs substrats, ce qui peut être l'origine de nombreuses réactions d'altérations (oxydation, hydrolyse...).

II.3 MODIFICATIONS CHIMIQUES ET BIOCHIMIQUES

Les modifications chimiques et biochimiques (d'origine enzymatique) résultent des réactions telles que l'oxydation, l'estérification, l'hydrolyse, qui provoquent des changements de flaveur, texture et couleur, des produits. Les réactions oxydantes sont les causes principales d'une dégradation des qualités organoleptiques et nutritionnelles. L'oxydation des lipides est la plus déterminante pour l'appréciation de la qualité et pour la durée de conservation des produits surgelés tels que la viande, le poisson, la volaille et les plats cuisinés. Cette réaction provoque le rancissement et la formation de flaveur désagréable qui sont généralement détectables par dégustation, d'un jury entraîné (analyse sensorielle).

Compte tenu du rôle important de l'oxydation des lipides dans la conservation des produits surgelés, nous présentons le détail de la nature, du mécanisme, les conséquences et les mesures de cette réaction dans le chapitre III.

L'oxydation du pigment de la viande rouge entraîne une grave modification de couleur. La myoglobine, chromoprotéine sarcoplasmique, assure la couleur rouge de la viande. Dans les muscles, la myoglobine existe en équilibre sous 3 formes auxquelles correspondent 3 teintes.

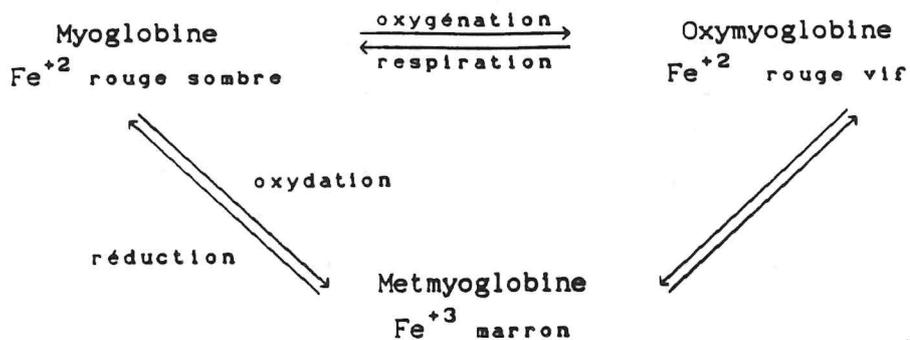


Figure II.2 Réactions de la myoglobine dans les muscles

La couleur rouge vif de l'oxymyoglobine est désirable pour toutes les viandes rouges. Celle-ci est obtenue par l'oxygénation de la myoglobine, qui se produit spontanément en présence d'oxygène. Au cours du stockage, la myoglobine s'oxyde en donnant la metmyoglobine, et la couleur de la viande devient marron. La formation de metmyoglobine par oxydation de la myoglobine, ou de l'oxymyoglobine, est favorisée par une faible tension d'oxygène (de l'ordre de 1 à 20 mm Hg). Dans la viande conditionnée sous vide, la couleur sombre et brune est souvent observée; ce qui ne signifie pas une mauvaise qualité de viande. La formation de metmyoglobine ne modifie pas les qualités organoleptiques, et nutritionnelles; mais elle rend la viande moins attrayante.

En ce qui concerne l'hydrolyse, son effet est souvent observé dans les légumes verts. Les chlorophylles, pigments végétaux verts, sont des complexes de magnésium. Ce dernier peut être remplacé par la molécule d'hydrogène, hydrolyse, en donnant les phéophytines, lors d'une élévation de température (au-dessus de -18°C) ou d'une conservation prolongée. L'hydrolyse de chlorophylles provoque la couleur sombre ou jaune dans les épinards, pois, par exemple.

II.4 MODIFICATIONS MICROBIOLOGIQUES

Les problèmes microbiens sont plus sérieux dans les viandes que dans les végétaux. Car, ces derniers subissent généralement un traitement thermique, par exemple le blanchiment, avant la congélation. Le blanchiment assure la destruction des enzymes et des microorganismes.

II.4.1 Effets hygiéniques des microorganismes dans la viande

II.4.1.1 Intoxications alimentaires

C'est l'empoisonnement dû à des toxines préformées dans la viande lors d'une croissance bactérienne. Les bactéries responsables de cette maladie sont:

- *Clostridium botulinum*
- *Staphylococcus aureus*

II.4.1.2 Toxi-infections alimentaires ou Gastroentérites aiguës

Les toxi-infections sont les intoxications alimentaires, souvent provoquées par les bactéries pathogènes, telles que;

- *Salmonella*
- *Shigella*
- *Arizona*

II.4.1.3 Intoxications alimentaires

Ce sont les intoxications provoquées par des microorganismes présents à un taux très important dans la viande (10^8 - 10^{10} germes par gramme). De nombreuses bactéries formant des spores sont capables de produire des gastroentérites chez l'homme, puis de provoquer des troubles digestifs. Les bactéries mises en cause sont:

- *Clostridium perfringens*, notamment de type A et C
- *Bacillus cereus*

II.4.2 Effet de la congélation sur les microorganismes

La congélation provoque des lésions dans les microorganismes qui réduisent les possibilités de multiplication et de survie. Les lésions importantes les plus rencontrées sont:

a) Choc thermique: L'abaissement brutal de température peut tuer les microorganismes (particulièrement les bactéries gram négative).

b) Variation de volume: La transformation de l'eau en glace augmente le volume du milieu. Cela peut détruire la structure cellulaire des microorganismes, et provoquer la mort de certains individus.

c) Réduction de l'activité de l'eau: Le changement d'état eau-glace réduit l'activité de l'eau dans le produit. Lorsque l'activité de l'eau est au plus égale à 0,6, aucune multiplication microbienne n'est possible.

d) Dénaturation des protéines: L'augmentation de la force ionique dans la phase liquide des produits surgelés est à l'origine de la dénaturation des protéines des membranes cellulaires ainsi que des enzymes. Ceci conduit à des lésions métaboliques irréversibles, et donc à la destruction des microorganismes.

A -10°C , il n'y a pas de multiplication bactérienne, alors que la température doit descendre jusqu'à -18°C pour empêcher celle des levures et des moisissures. La figure II.3 représente l'effet de la température sur la multiplication des microorganismes.

Il est important de noter que la congélation n'a pas d'effet bactéricide. Elle ne peut que réduire la population microbienne initiale dans une faible proportion. Les bactéries gram négative, par exemple les *Salmonelles*, les *Pseudomonas*, sont les plus sensibles aux basses températures. Leur population est réduite d'une puissance de 10 par la congélation (soit une destruction de 90%) et d'une autre puissance de 10 au cours du stockage. Donc, la qualité hygiénique de la matière première est d'une importance primordiale.

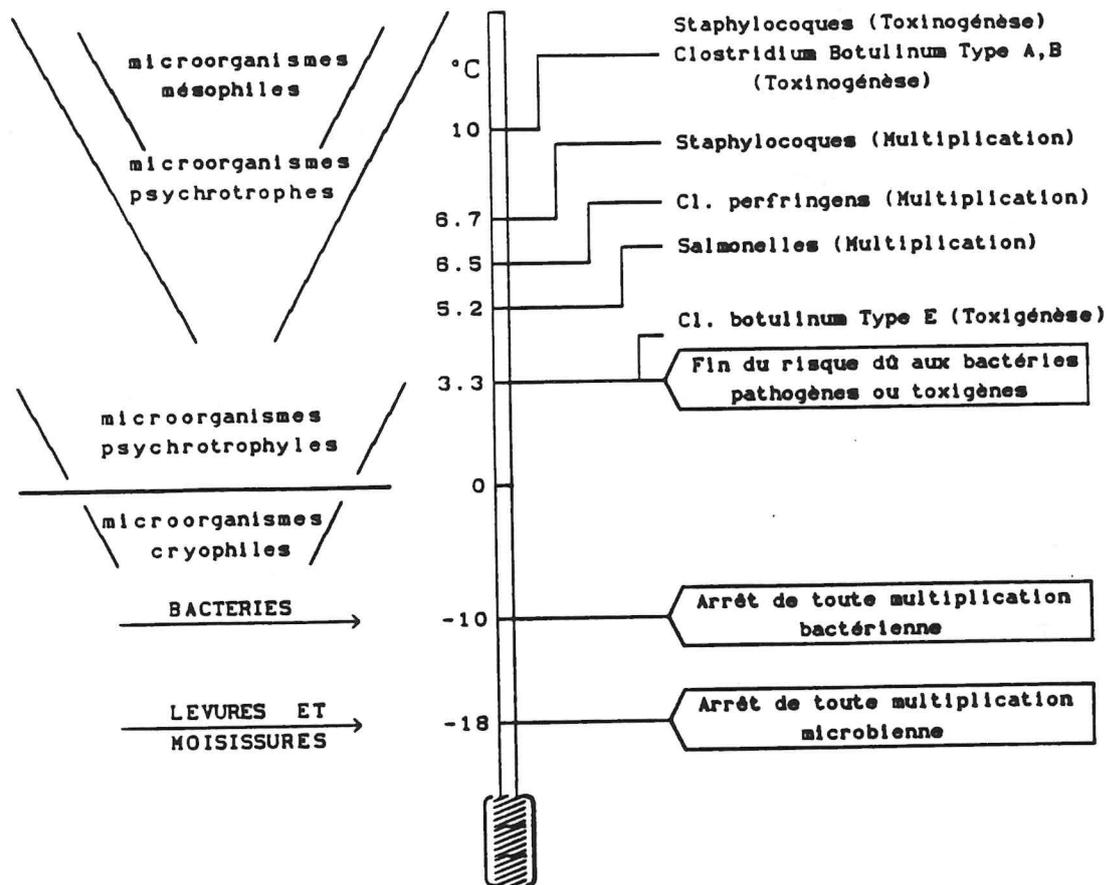


Figure II.3 Multiplication et toxinogénèse des microorganismes selon le niveau de température

II.4.3 Sensibilité des microorganismes à la congélation

Selon la sensibilité à la congélation, les germes peuvent se répartir en 3 catégories:

a) Germes très sensibles

- levures et moisissures
- bactéries gram négative, par exemple *E. coli*, *Pseudomonas*, *Salmonelle*

b) Germes moyennement sensibles: Ce sont les cellules végétatives de

bactéries gram positive.

- *Staphylocoques* : Sa toxine peut survivre à la congélation.
- *Entérocoques* : Après 6 mois du stockage à -18°C, 58% des *Streptococcus faecalis* survivent dans la viande.
- *Micrococcus*

c) Germes résistants

- cellules végétatives des levures et des moisissures en suspension.
- spores bactériennes, par exemple les spores de *Bacillus* et de *Clostridium*.
- toxines bactériennes, telles que les toxines libérées par *Clostridium botulinum*.

CHAPITRE III

OXYDATION DES LIPIDES

OXYDATION DES LIPIDES

III.1 INTRODUCTION

Malgré de nombreuses recherches approfondies, l'oxydation des lipides dans les aliments reste toujours le problème principal pour les industries agro-alimentaires. Il en résulte non seulement une dégradation considérable de la qualité (organoleptique et nutritionnelle) des aliments, mais aussi un développement des produits toxiques qui peuvent provoquer des maladies de type cardio-vasculaire, cancéreux ou hépatique (PEARSON et col., 1983).

Les problèmes fondamentaux de l'oxydation des lipides sont:

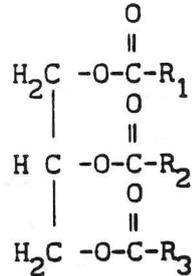
1. une réaction autocatalysée dont l'énergie d'activation est faible, par exemple 23 kcal/mole pour la viande hachée (CHEN et col., 1989). Un abaissement de température ne ralentit pas cette réaction de façon appréciable par rapport à d'autres réactions chimiques et biochimiques.

2. une réaction accélérée par plusieurs agents catalytiques, tels que Fe^{+2} , Cu^{+2} , lumière, chlorophylle, myoglobine, etc.

3. une formation de produits secondaires (aldéhyde, acide, alcool et acide), responsables des altérations des qualités organoleptiques des aliments, perçues (par analyse sensorielle) à des concentrations très faibles, de l'ordre du microgramme par litre.

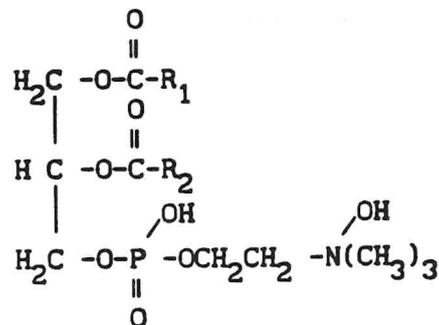
III.2 COMPOSITION DES LIPIDES

1. Triglycérides



Les lipides sont essentiellement constitués de triglycérides (ester du glycérol). C'est le substrat qui, lors d'une réaction d'hydrolyse, subit le premier stade de la décomposition des lipides. Cette réaction conduit à la formation d'acide gras libres. Elle s'effectue soit sous l'action de lipases endogènes, ou de lipases bactériennes, ou encore sous l'action simultanée de ces deux agents. Au deuxième stade, il s'agit de l'oxydation des acides gras libres insaturés. Cette réaction entraîne rapidement la dégradation des qualités organoleptiques des aliments, ainsi que la formation de produits toxiques. La vitesse d'oxydation des lipides augmente dramatiquement lorsque le nombre de doubles liaisons carbone-carbone (degré d'insaturation) dans la molécule de l'acide gras libre est plus élevé.

2. Phospholipides



Les phospholipides sont composés de glycérol avec 2 acides gras et d'un acide phosphorique lié à une base alcoolique azotée. Les acides gras polyinsaturés, qui possèdent 3 doubles liaisons ou plus, sont le plus

souvent associés aux phospholipides. C'est la raison pour laquelle les phospholipides jouent un rôle important sur la dégradation des qualités organoleptiques des produits alimentaires.

3. Stérols

Il existe plusieurs types de stérols, par exemple le cholestérol, dont la décomposition oxydante est peu connue. LABUZA (1971) a noté que les cholestérols ne jouent pas un rôle important sur la dégradation des qualités organoleptiques des aliments.

III.3 MECANISMES REACTIONNELS DE L'OXYDATION DES LIPIDES

Les acides gras insaturés sont susceptibles de réagir avec l'oxygène pour donner des produits d'oxydation responsables du rancissement des aliments et de la formation des produits toxiques. Cette potentialité s'accroît avec le degré d'insaturation des acides. Par exemple, l'acide linoléique (C18:2), et l'acide linoléique (C18:3) s'oxydent respectivement 10 fois plus vite et 20-30 fois plus vite que l'acide oléique (C18:1), (LABUZA, 1971).

L'oxydation des lipides est une réaction autocatalysée, souvent appelée "autoxydation", c'est-à-dire que les produits formés agissent comme catalyseur. Les différentes phases de cette réaction sont présentées dans la figure III.1.

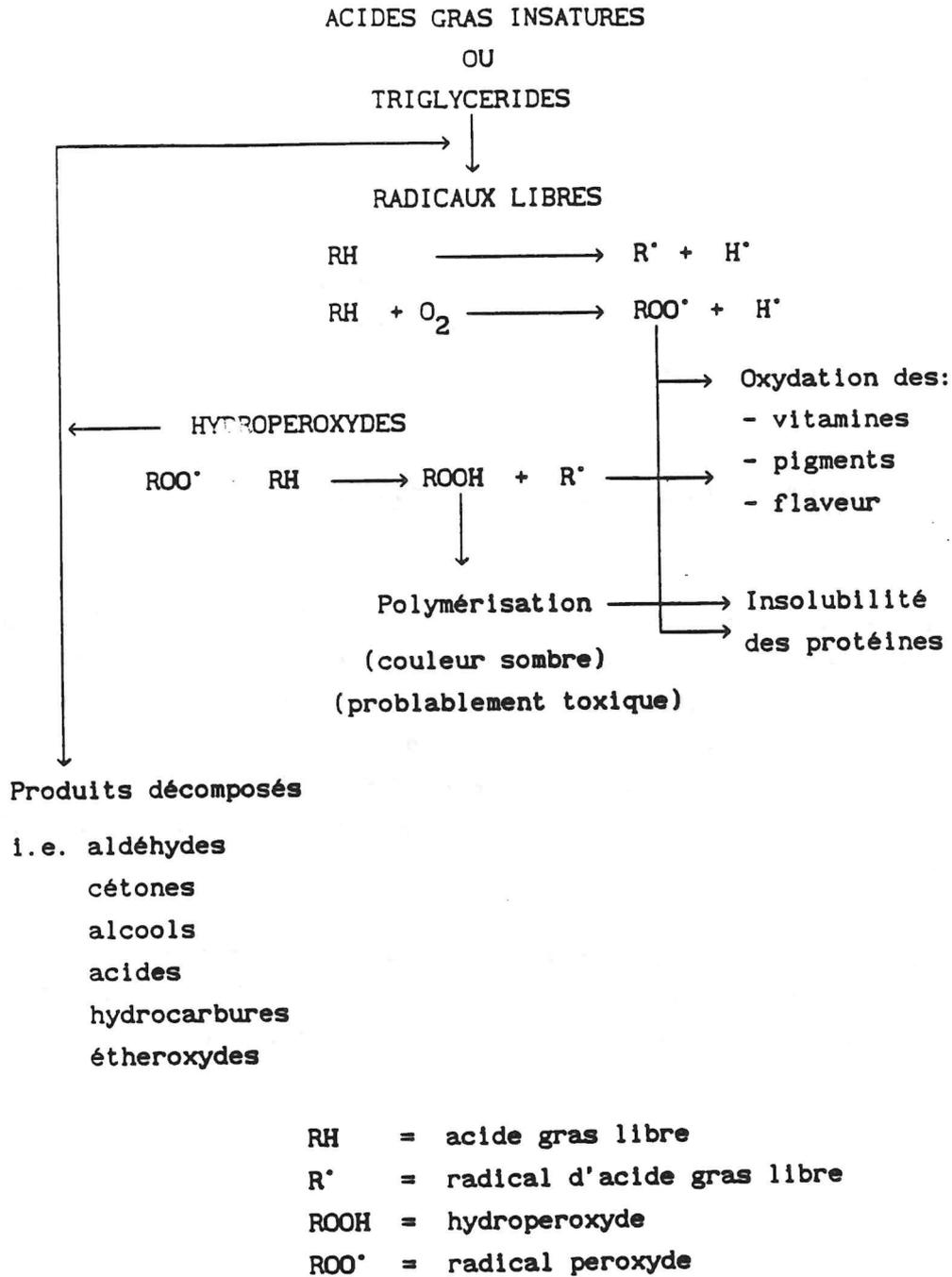


Figure III.1

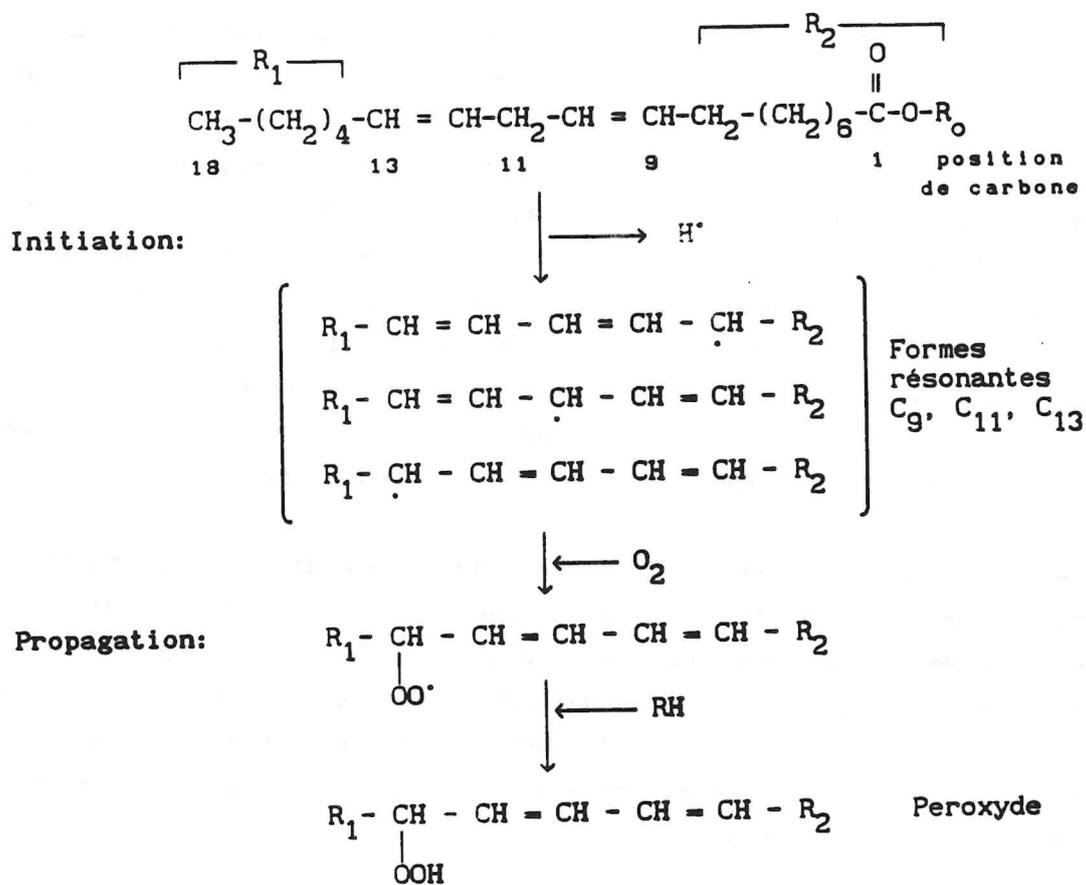
Les phases de l'oxydation des lipides

Du point de vue de l'oxydation des lipides, les acides oléiques, linoléiques et linoléniques sont très susceptibles d'être oxydés. La figure III.2 montre les mécanismes réactionnels impliqués dans l'oxydation des acides linoléiques.

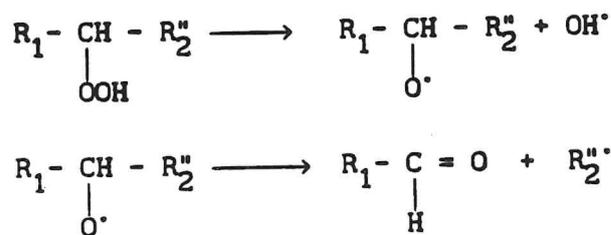
Cela commence par la formation des radicaux libres, composés possédant un électron non apparié. Cette réaction est provoquée par le départ d'un proton (H') à partir du groupe méthylène placé en α d'une double liaison dans la chaîne de l'acide. Il peut y avoir trois formes résonantes de radicaux qui conduisent à la formation de trois hydroperoxydes en C₉, C₁₁ et C₁₃ en réagissant avec l'oxygène. En raison de la stabilité des radicaux, les hydroperoxydes C₉ et C₁₃ représentent 95 à 98 % des peroxydes formés. Au cours de la propagation de la réaction, les peroxydes peu stables peuvent se décomposer, c'est l'oxydation secondaire. La rupture de la chaîne moléculaire provoque la formation de deux radicaux à haute réactivité et la production de nombreux composés responsables de saveurs spécifiques, ou particulières, des produits alimentaires.

Les réactions finales s'effectuent entre les différents radicaux en donnant des produits oxydés de type cétone, alcool dont la longueur de la chaîne carbonée est la même que celle de l'acide de départ. Il peut y avoir également des produits de poids moléculaire supérieur à ceux des acides de départ. Ce dernier type de composés résulte de la polymérisation de 2 ou plusieurs chaînes oxydées liées entre elles soit par des ponts oxygène soit par des liaisons carbone-carbone.

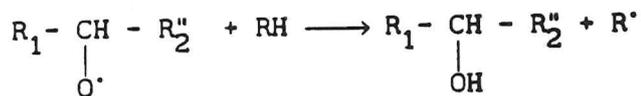
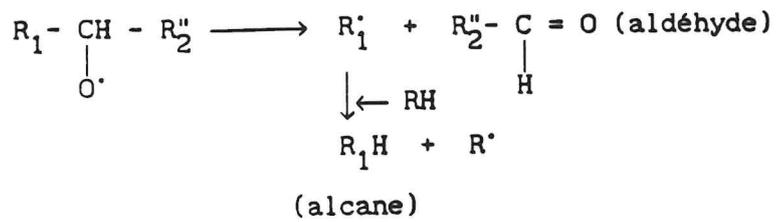
Figure III.2 Mécanismes réactionnels de l'oxydation des acides linoléiques



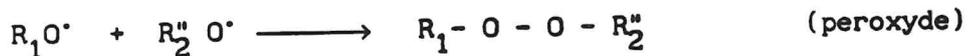
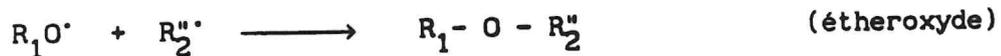
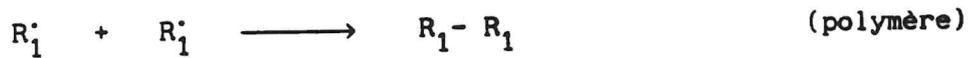
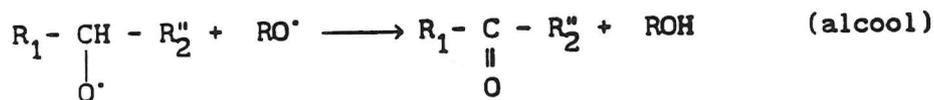
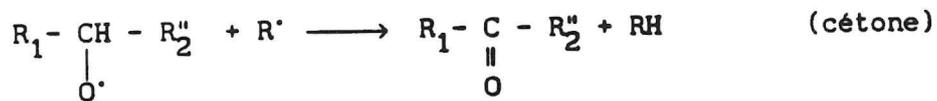
Rupture des peroxydes



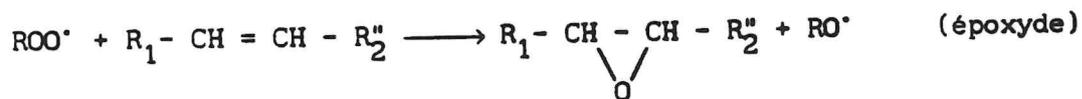
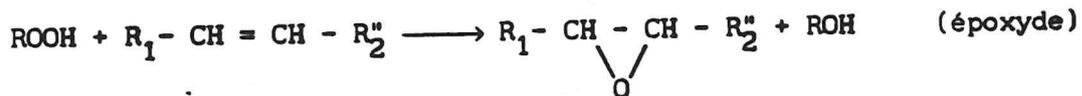
Rupture des peroxydes (suite)



Réactions finales:



Autres Réactions :



III.4 ALDEHYDE MALONIQUE DANS LES ALIMENTS

III.4.1 Mécanismes réactionnels

L'aldéhyde malonique est responsable du rancissement des aliments; c'est un dialdéhyde à 3 carbones ($O=CH-CH_2-HC=O$) qui apparaît dans les aliments comme produit de décomposition secondaire des acides gras polyinsaturés oxydés. La formation de l'aldéhyde malonique est beaucoup plus importante dans l'autoxydation des acides triéthyléniques (i.e. acide linoléique) que dans celle des acides diéthyléniques (i.e. acide linoléique); alors que l'oxydation des acides gras monoinsaturés (i.e. acide oléique) n'en produit aucun.

DAHLE et col. (1962) ont noté que l'oxydation des acides linoléiques ne donne pas d'aldéhyde malonique dans la première phase de la réaction. Selon ces auteurs, l'oxydation des acides gras triéthyléniques (possédant 3 doubles liaisons) conduit à la formation de radicaux peroxyde (composé 1 dans la figure III.3) ayant 2 doubles liaisons, une en α et une en γ du carbone portant le groupe peroxyde. Ces radicaux peuvent se transformer en radicaux cycliques (composé 2) qui, ensuite, soit reçoivent un proton (H') du substrat en formant le composé 3, soit réagissent avec l'oxygène (c'est la réaction de peroxydation) en arrachant un proton au substrat, pour donner le composé 4. Les composés 3 et 4 peuvent se décomposer, en présence de chaleur et d'acide, pour former les aldéhydes maloniques.

Selon ces mécanismes, l'oxydation des acides diéthyléniques devrait également produire de l'aldéhyde malonique, ce qui n'est pas le cas.

PRYOR et col. (1976) ont proposé une modification de ces mécanismes qui explique mieux l'absence d'aldéhyde malonique dans l'oxydation des acides diéthyléniques. Selon les figures III.3 et III.5, le composé 2, peut se transformer en radical cyclique d'endoperoxygène (composé 10). Ce dernier continue à réagir avec l'oxygène et le substrat en formant les composés 11 et 12 qui, en milieu acide et en présence de chaleur, sont décomposés et donnent des aldéhydes maloniques. Dans le cas de l'oxydation des acides diéthyléniques (cf. figure III.4), le composé 6 peut également former des

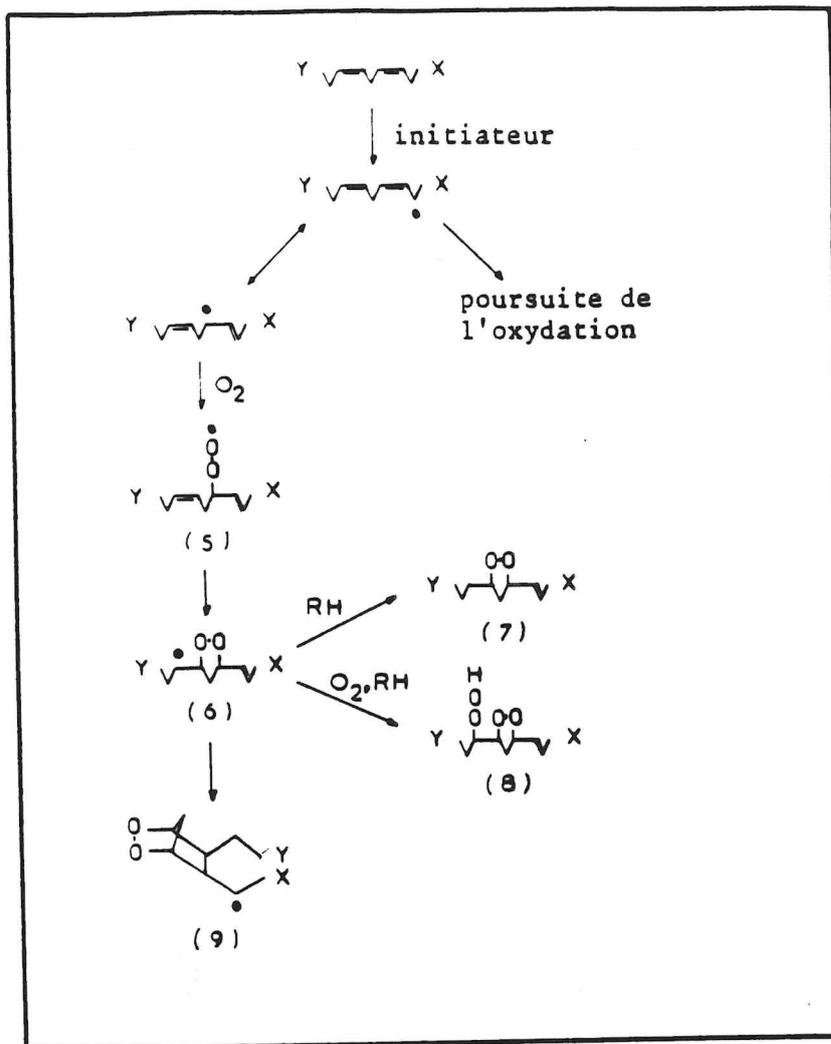


Figure III.4 Formation du précurseur d'aldéhyde malonique dans l'acide gras diéthylénique (D'après DAHLE et col., 1962)

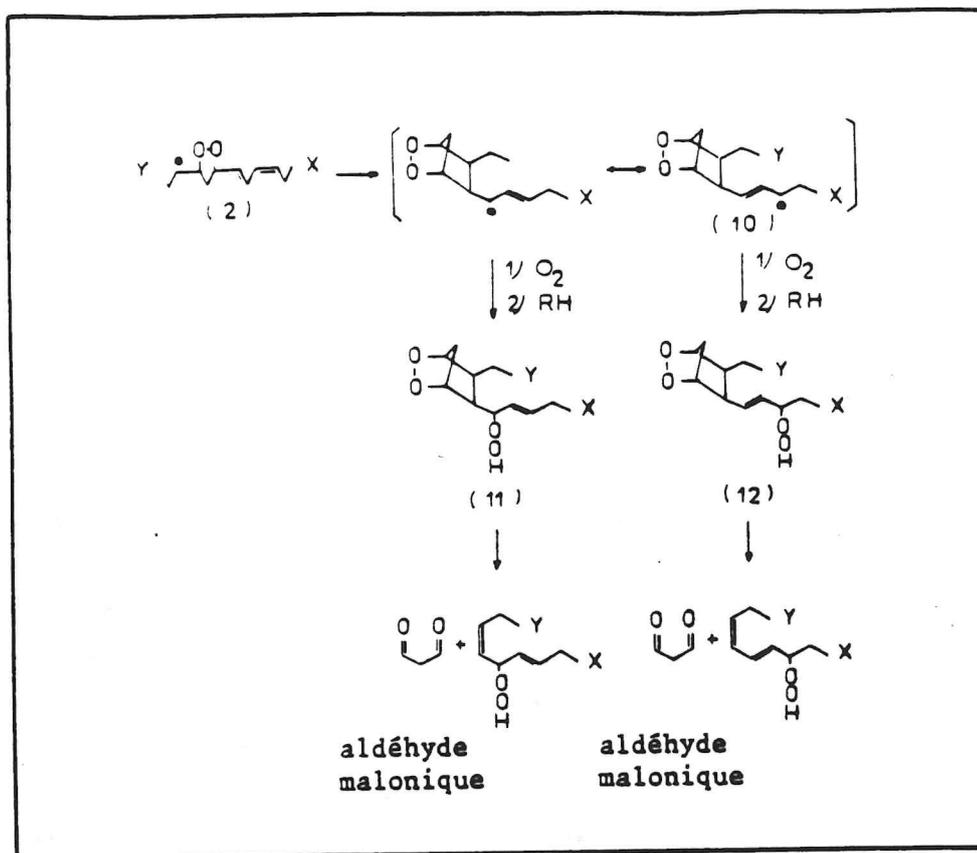


Figure III.5 Formation de l'aldéhyde malonique à partir d'acide gras triéthylénique (D'après PRYOR et col., 1976)

III.4.2 Réactions avec les protéines et acides aminés

Par sa haute réactivité, l'aldéhyde malonique peut continuer à réagir avec les protéines et les acides aminés dans les aliments. Il en résulte, par exemple, la dénaturation (insolubilité) des protéines, la perte des acides aminés essentiels, notamment histidine, lysine et méthionine, et par conséquent, la diminution de la valeur nutritionnelle des aliments et le risque de développement de produits toxiques.

CHIO et TAPPEL (1969) ont trouvé que la réaction entre deux molécules d'acide aminé et une molécule d'aldéhyde malonique donne un composé présentant des propriétés fluorescentes. Ce composé fait l'objet de

nombreux travaux sur l'origine de ces propriétés et notamment leur lien avec l'oxydation des lipides.

LINDELOV (1978) a étudié in vitro la réaction de l'aldéhyde malonique avec la myosine du lapin ou avec des acides aminés simples (glycine, lysine, méthionine ou asparagine) et son aptitude à provoquer la dénaturation des protéines dans le muscle. Il a suivi l'abaissement de la concentration en aldéhyde malonique dans le mélange par le test de TBA (c'est la mesure spectrophotométrique du complexe résultant de la réaction entre l'aldéhyde malonique et l'acide thio-2-barbiturique), et aussi l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de l'abaissement de la température (entre +45°C et -40°C). Il a remarqué que, dans la zone allant de +45°C au point de congélation, la vitesse décroît; dans la zone allant du point de congélation à -24°C, elle s'accroît. Un nouvel abaissement de la température jusqu'à -40°C provoque une nouvelle décroissance de la vitesse de réaction. Il a également étudié l'effet du pH du milieu et a trouvé que la diminution du pH (résultat de l'abaissement de température) entraîne une élévation de la vitesse de réaction. Le pH le plus favorable aux réactions se situe entre 4 et 7. L'élévation de la vitesse de réaction entre l'aldéhyde malonique et les composants protéiniques lorsque la température évolue du point de congélation au point eutectique est due à l'effet dit de "concentration par congélation" et au passage du pH à des valeurs plus favorables aux réactions.

De même, la vitesse de la réaction entre l'aldéhyde malonique et la myosine de truites décroît entre +20°C et 0°C puis croît entre 0°C et -20°C où elle atteint une valeur du même ordre de grandeur que celle à +20°C.

III.5 MESURE DE L'OXYDATION DES LIPIDES

L'appréciation de la qualité des produits alimentaires dépend essentiellement du degré d'oxydation des lipides. L'analyse organoleptique, qui est un moyen subjectif de mesure, présente l'inconvénient d'être parfois peu reproductible pour un coût élevé. Par conséquent, plusieurs méthodes d'analyses chimiques et physiques ont été développées afin de déterminer quantitativement le degré d'oxydation des lipides et éventuellement d'établir une corrélation avec l'analyse sensorielle. Il est

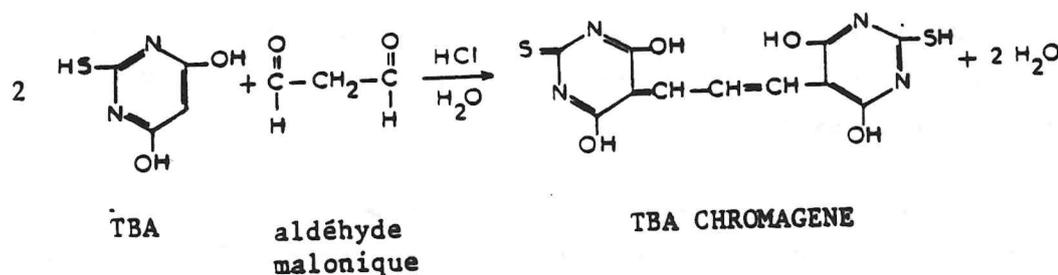
nécessaire de noter qu'il n'y a aucune méthode chimique ou physique corrélable avec l'analyse sensorielle quelle que soit l'étape considérée dans le processus oxydation (GRAY, 1978). Chaque méthode donne des informations pour une ou plusieurs phases particulières de la réaction. Le choix de la méthode repose sur la nature des produits et le type d'information voulu.

GRAY (1978) et MELTON (1983) ont présenté les différentes méthodes actuellement utilisées. Ils ont décrit en détail de chaque méthode, présentant les avantages et inconvénients.

TEST DE TBA

Il est possible d'estimer le degré d'oxydation des lipides dans les aliments par une mesure colorimétrique. Les acides gras polyinsaturés, au cours de l'oxydation secondaire, se décomposent en libérant de l'aldéhyde malonique (cf § III.4). Celui-ci forme, avec l'acide thio-2-barbiturique, un complexe coloré rose. L'intensité de cette coloration, proportionnelle au degré d'oxydation, peut être déterminée par dosage spectrophotométrique. C'est le principe du Test de TBA.

SINNHUBER et YU (1958) ont identifié ce complexe coloré rose, produit de la condensation entre deux molécules d'acide thio-2-barbiturique et une molécule d'aldéhyde malonique.



Le test de TBA est la méthode la plus utilisée pour suivre l'oxydation des lipides dans les aliments, notamment de la viande et des produits carnés (GRAY, 1978; RHEE, 1978). Par ce test, le degré d'oxydation est

exprimé en milligramme d'aldéhyde malonique par kilogramme de produit, (Taux de TBA).

Le test de TBA peut être réalisé par 3 méthodes différentes:

1. Réalisation directe sur le produit, puis extraction du composé coloré (SINNHUBER et YU, 1958).
2. Extraction de l'aldéhyde malonique par l'acide, par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide trichloracétique (WITTE et col., 1970).
3. Distillation (TARLADGIS et col., 1960).

La méthode de distillation est la méthode la plus répandue pour le muscle animal (RHEE, 1978). Elle a été utilisée pour déterminer le degré d'oxydation dans la viande cuite (SHAMBERGER et col., 1977; RHEE, 1978; IGENE et col., 1979) et dans la viande crue réfrigérée ou congelée pendant le stockage (IGENE et col., 1979; GOKALP et col., 1983; BHATTACHARYA et col., 1988; TORRES et col., 1988). TOMAS et FUNES (1987) ont utilisé cette méthode avec l'exsudat de viande congelée pour évaluer le degré d'oxydation dans la viande.

D'autres chercheurs ont modifié cette méthode. RHEE (1978) a ajouté des agents antioxydants à caractère phénolique ou aminé pour empêcher la poursuite de l'oxydation pendant la distillation. Il a recommandé l'utilisation de ces agents pour les poissons. Mais dans le cas de la viande de boeuf, ces agents n'ont pas d'effet significatif. La différence d'effet des antioxydants sur différents produits peut être due à la teneur plus importante en acide gras polyinsaturé dans le poisson que dans la viande. SUI et DRAPER (1978) ont observé le même effet non significatif des antioxydants sur la viande de boeuf, quelque soit la méthode utilisée, distillation ou extraction.

La méthode d'extraction a été effectuée par plusieurs chercheurs, (WITTE et col., 1970; SUI et DRAPER, 1978; CHEN, 1989) qui ont extrait l'aldéhyde malonique de la viande par l'acide trichloracétique.

Bien qu'elle soit répandue, la méthode de distillation proposée par TARLADGIS et col. (1960) n'est pas plus précise, ni plus reproductible. Le

taux de TBA déterminé par cette méthode est généralement plus élevé que celui déterminé par la méthode d'extraction. WITTE et col. (1970) ont noté que le taux de TBA de la viande, déterminé par distillation, est deux fois plus élevé que celui déterminé par extraction. SUI et DRAPER (1978) ont trouvé que ce rapport est de l'ordre de 1,4 à 1,7. Cependant, WITTE et col. (1970) ont constaté une bonne corrélation entre les résultats des deux méthodes. De plus, SUI et DRAPER (1978) ont remarqué qu'il était nécessaire d'utiliser la méthode de distillation pour les produits dont la teneur en matière grasse est importante, pour éviter le problème de solution trouble.

La différence de taux de TBA constatée par les deux méthodes serait due à deux causes:

1. dans la méthode d'extraction, la filtration en absence de chaleur ne permet pas d'extraire complètement l'aldéhyde malonique.

2. le réchauffement de produit pendant la distillation peut éventuellement libérer l'aldéhyde malonique lié aux composés carbonylés, ou provoquer la formation d'aldéhyde malonique.

RHEE (1978) a précisé que l'adjonction d'agents antioxydants dans la méthode de distillation diminue l'oxydation pendant la distillation, et par conséquent, diminue le taux de TBA.

IGENE et col. (1979) et GREENE et CAMUSE (1981) ont mis en évidence une bonne corrélation entre le taux de TBA déterminé par la distillation et les résultats d'analyses sensorielles.

Dans le cas de la conservation des produits surgelés, le taux de TBA n'augmente pas pendant toute la durée de conservation. En effet, au bout d'une certaine durée de conservation, un abaissement du taux de TBA a été observé. GOKALP et col. (1978) ont trouvé cet abaissement après 3 mois de conservation à -22,3°C pour la viande hachée et après 6 mois pour la viande en morceaux. IGENE et col. (1979) a constaté un abaissement du taux de TBA de la viande de boeuf conservée à -18°C après 13 mois de stockage. BHATTACHARYA et col. (1988) et CHEN (1989) ont suivi l'effet de la température sur cet abaissement.

En conclusion, le test de TBA par la méthode de distillation est actuellement le plus utilisé pour suivre l'oxydation des lipides dans les

aliments. Son utilisation doit être modifiée pour certains produits, par exemple pour les produits contenant des nitrates (charcuterie...). Dans ce cas, les nitrates réagissent avec l'aldéhyde malonique ce qui provoque une baisse du taux de TBA. L'utilisation de sulfanilamide inhibe cette réaction. WILLIAMS et col. (1983) n'ont observé aucune corrélation entre les taux de TBA déterminés par différentes méthodes. C'est la raison pour laquelle l'expression du taux de TBA doit toujours être accompagnée de la méthode utilisée.

III.6 FACTEURS INTERVENANT DANS L'OXYDATION DES LIPIDES DES ALIMENTS

Comme l'oxygène est un initiateur important de l'oxydation des lipides, l'évolution de cette réaction est souvent exprimée par l'absorption d'oxygène. La figure III.6 montre, en fonction du temps, la consommation d'oxygène dans le cas des lipides purs (par exemple huile ou système modèle), ainsi que les teneurs en peroxydes, en polymères et en aldéhydes.

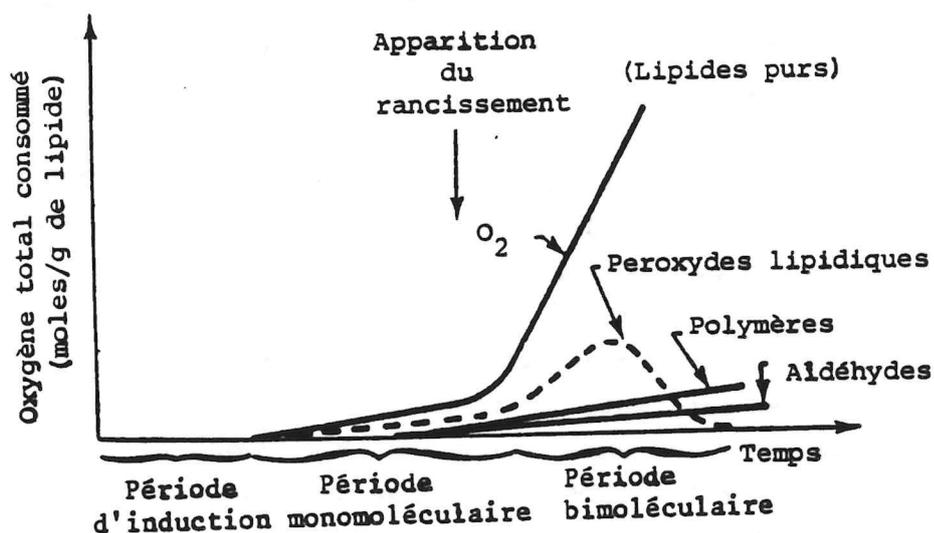


Figure III.6 Consommation d'oxygène en fonction du temps (lipides purs)

Dans le cas des lipides présents dans des aliments, l'évolution de l'oxydation, au cours du temps, est différente de précédente (voir figure III.7).

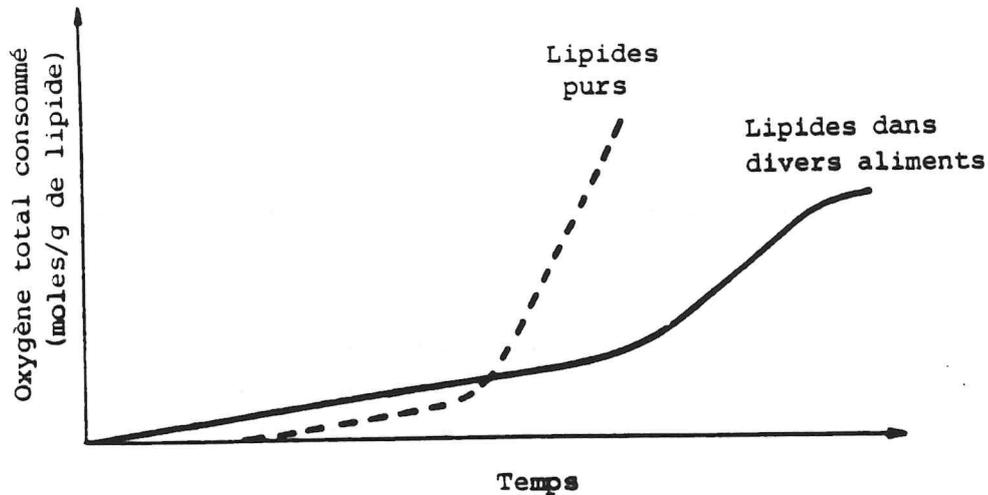


Figure III.7 Consommation d'oxygène en fonction du temps (lipides dans des aliments)

L'allure des courbes de la figure III.7 est caractérisée par:

1. l'absence de la période d'induction, probablement due à la présence dans l'aliment de traces de certains métaux (catalyseurs de la réaction), ainsi que d'une teneur initiale non négligeable en peroxyde.

2. une période prolongée pendant laquelle la vitesse de consommation d'oxygène est constante, ce qui fait que le rancissement apparaît généralement plus tard que dans le cas des lipides purs.

Néanmoins, il existe une très grande variabilité dans le comportement des aliments vis-à-vis de l'oxydation des lipides. Ces variations sont rarement prévisibles, mais peuvent être expliquées par l'influence des facteurs suivants:

1. la présence dans l'aliment d'agents antioxydants (tel que tocophérol, certains acides aminés) et d'agents pro-oxydants (par exemple

hème de la myoglobine, métaux, chlorophylle, lipoxydases, lipases).

2. l'activité de l'eau, dont dépend en partie l'action catalytique des métaux.

3. la nature des lipides dans l'aliment (teneur en acide gras insaturé et degré d'insaturation).

4. la dispersion des lipides dans l'aliment. Les lipides dispersés sur une surface glucidique sont oxydés plus rapidement que sur une surface protéique.

5. les effets d'oxydation compétitive. Lorsque 2 substrats oxydables sont en présence, un effet pro-oxydant ou antioxydant (selon les proportions relatives de ces substrats) est observé.

III.7 OXYDATION DES LIPIDES DANS LA VIANDE

La viande maigre de boeuf et de porc contient 3 à 6% de triglycérides relativement saturés et 1% de phospholipides riches en acides gras insaturés. Ces phospholipides, présents dans les membranes cellulaires et intracellulaires, et dans les mitochondriales notamment, sont très oxydables. C'est la raison pour laquelle le tissu musculaire est plus sensible à l'oxydation des lipides que le tissu adipeux riche en triglycérides saturés.

Nous présentons dans le tableau III.1 la teneur en acides gras insaturés, (nombre de carbone et de doubles liaisons), pour certains types de viandes

Tableau III.1 Teneur en acides gras insaturés des viandes

ACIDE GRAS	%			
	Boeuf	Porc	Poulet	Poisson
C18:1	33,44	12,78	20,25	19,59
C18:2	10,52	35,08	14,20	5,88
C18:3	1,66	0,33	0,90	8,07
C20:2	0,69	-	-	0,20
C20:3	2,77	1,31	1,30	0,36
C20:4	8,51	9,51	11,60	3,75
C20:5	0,76	1,31	1,55	7,16
C22:4	0,88	0,98	2,10	0,65
C22:5	0,92	2,30	5,75	2,39
C22:6	-	2,30	5,75	2,39

L'oxydation des lipides constitue un facteur limitant de la conservation des viandes, et particulièrement de la viande hachée. Dans le cas de la viande congelée ou réfrigérée, elle pose un problème après cuisson. L'effet catalyseur des hémoprotéines (hémoglobine, myoglobine) augmente nettement lorsque la globine est dénaturée par la chaleur, probablement parce que le fer est partiellement libéré. En effet le taux de TBA de la viande cuite est considérablement plus élevé que celui de la viande crue (SHAMBERGER et col., 1977; RHEE, 1978; IGENE et col., 1979). Les hémoprotéines sont décolorées par les réactions d'oxydation des lipides. Les viandes déshydratées, cuite ou non, sont relativement plus stables, en raison de leur faible teneur en eau.

Les salaisons de viande de porc provoquent un rancissement assez rapide. Il semble que l'oxydation porte sur les triglycérides plutôt que sur les phospholipides. Le chlorure de sodium favorise l'oxydation des lipides, selon un mécanisme qui n'est pas bien connu.

CHAPITRE IV

TOLERANCE TEMPS - TEMPERATURE (TTT)

TOLERANCE TEMPS-TEMPERATURE (TTT)

IV.1 EXPERIMENTATION TTT POUR LA VIANDE CONGEELEE

L'expérimentation TTT a pour but d'évaluer la qualité des produits en fonction du temps et de la température, sur la base de l'appréciation sensorielle et éventuellement accompagnée par des méthodes objectives. Pour l'analyse sensorielle des viandes congelées, les échantillons-tests sont conservés à différents niveaux de température. A chaque intervalle de temps, un jury de dégustation, normalement composé de 8 à 12 dégustateurs entraînés, apprécie la qualité du produit par référence aux échantillons-témoins. Ces derniers ont les mêmes caractéristiques qualitatives que les échantillons-tests, mais ils sont stockés à une température plus basse, par exemple -40°C. Les indices JND et PSL, dont les définitions sont décrites ci-dessous, sont déterminés afin d'établir une courbe TTT.

L'indice JND représente la durée de conservation (d'un produit donné) qui s'étend du début de l'entreposage jusqu'au moment où la première différence de qualité est perçue par 70-80% des dégustateurs entraînés. L'indice JND peut être également déterminé par le seuil maximum de note moyenne attribuée au produit par les dégustateurs entraînés.

L'indice PSL est la durée maximale de conservation pendant laquelle le critère de qualité organoleptique du produit est accepté par des consommateurs non entraînés.

La courbe TTT est un graphique en coordonnées semilogarithmiques; l'abscisse étant la température et l'ordonnée le temps. Les figures IV.1 à IV.3 représentent quelques courbes TTT des viandes congelées. Pour un produit défini, la courbe TTT permet de déterminer la durée de conservation, soit JND, soit PSL, à une température donnée, d'une part, et d'estimer la perte de qualité du produit ayant subi des fluctuations de température au cours du stockage, d'autre part (voir figure IV.1). La méthode de calcul de la perte de qualité est décrite dans le chapitre V.

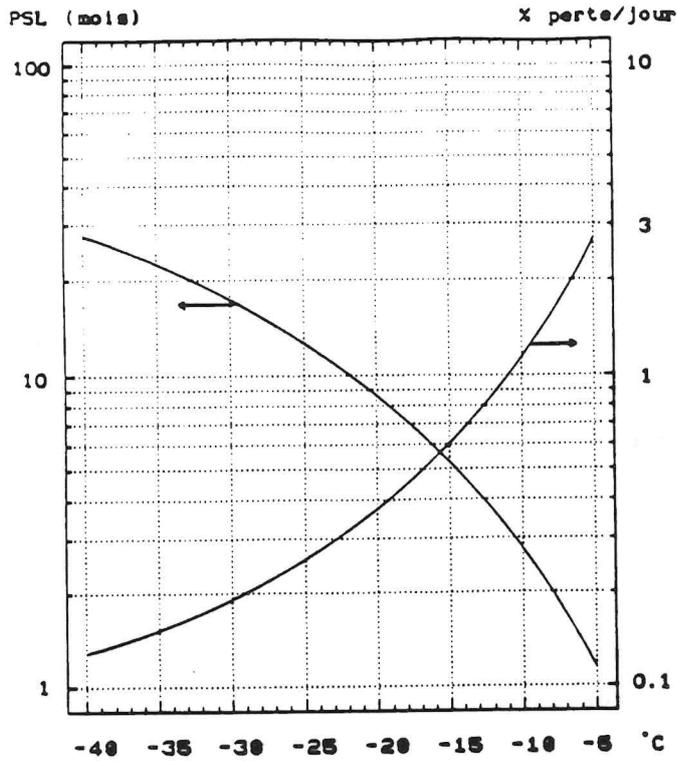


Figure IV.1 Courbe TTT de poulet cru et la perte de qualité par jour (en %) (ULRICH, 1981)

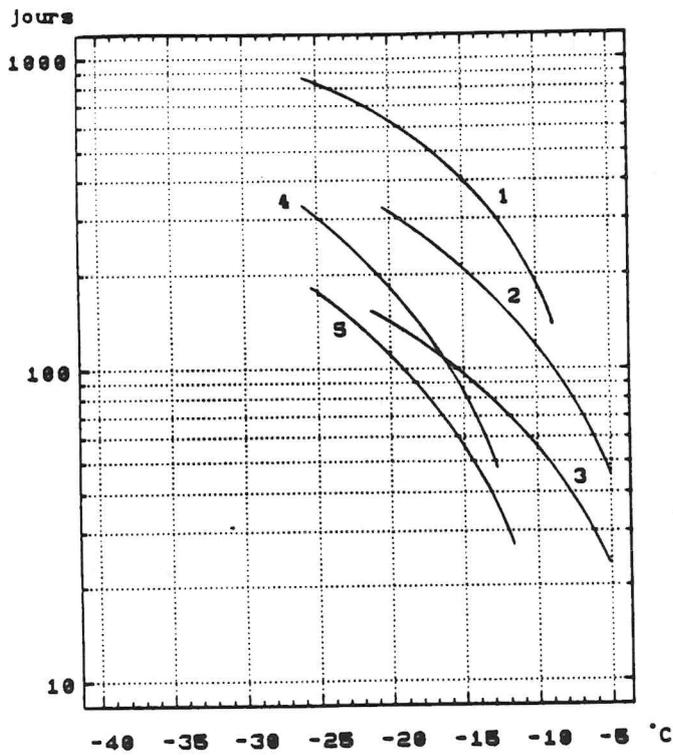


Figure IV.2 Courbes TTT des diverses viandes congelées
 (1) boeuf en morceau
 (2) viande de boeuf hachée et conditionnée sous vide
 (3) viande de boeuf hachée et conditionnée sous air
 (4) porc (critère PSL)
 (5) porc (critère JND)
 (VAN ARSDEL et col., 1969)

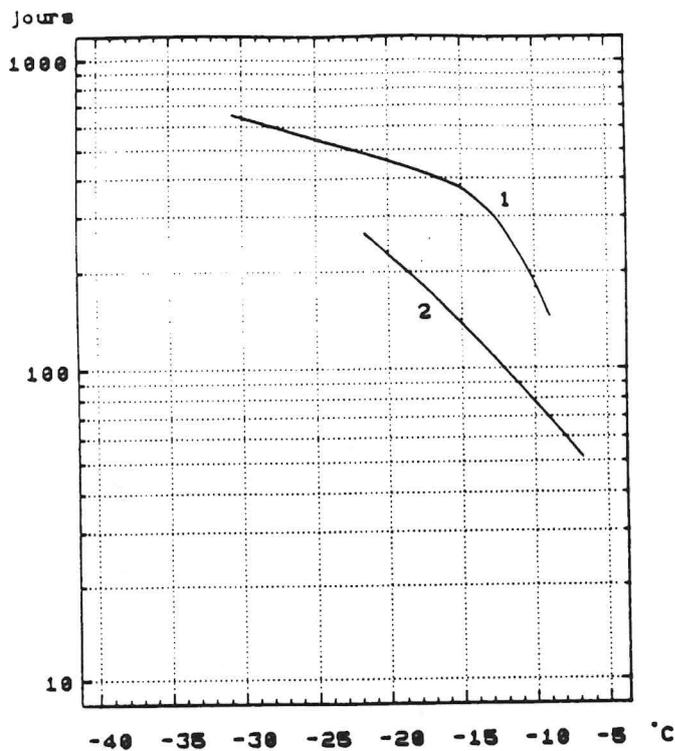


Figure IV.3 Courbe TTT du porc haché;

(1) porc haché + pain

(2) porc haché pur

(VAN ARSDEL et col., 1969)

IV.2 FACTEUR PRODUIT-PROCESSUS-EMBALLAGE (PPP)

La courbe TTT n'est valable que pour un produit donné, une opération de préparation donnée, et un emballage donné. C'est la raison pour laquelle le facteur PPP est aussi déterminant pour la qualité des produits surgelés.

a) Produit

La nature et la qualité initiale des produits sont primordiales pour leur conservation. Pour la viande, la race, l'âge, l'alimentation et les conditions d'abattage des animaux sont les paramètres qui caractérisent la qualité de la viande. La viande de boeuf peut être mieux conservée que le porc, car la première contient moins d'acides gras insaturés (voir figure IV.2)

De plus, la population microbienne de la matière première est aussi importante pour la conservation. Une population microbienne de 6×10^5 par gramme réduit la durée de conservation du foie de veau de moitié par rapport à une population de 3×10^4 par gramme.

b) Processus

Les opérations de congélation et de préparation, tels que la vitesse de congélation, le mélange avec divers ingrédients, l'ionisation, le tranchage et le hachage, influent essentiellement sur la conservation des produits. La figure IV.2 montre que le hachage réduit la durée de conservation de la viande de boeuf. Le porc mélangé avec du pain peut être conservé plus longtemps que le porc pur (voir figure IV.3).

Pour certains produits surgelés, notamment les viandes salées ou fumées, l'abaissement de température entraîne une décroissance de leur qualité. LINDELOV et POULSEN (1975) ont trouvé qu'une réduction de la température dans l'intervalle -5 jusqu'à -40°C diminue la durée de conservation de bacon fumé. En diminuant davantage la température, la durée de conservation est d'autant plus longue que la température est basse. Ils ont noté les facteurs responsables de ce phénomène: la concentration de certains constituants (tels que le chlorure de sodium, les phosphates, et les protéines), l'abaissement de pH. Il est bien connu que la concentration importante de chlorure de sodium et l'abaissement de pH accélèrent l'oxydation des lipides.

Chaque produit réagit différemment avec la température, une étude particulière pour un produit donné est donc nécessaire.

c) Emballage

Les fonctions de l'emballage sont de contenir, de protéger, de faciliter l'utilisation et de présenter le produit. En ce qui concerne les produits surgelés, les caractéristiques requises pour l'emballage sont fonction du produit et du processus. D'une façon générale, nous pouvons citer quelques caractéristiques importantes:

- résistance mécanique aux basses températures
- imperméabilité à l'oxygène (pour les produits riches en graisse) et à la vapeur d'eau (pour les produits sujets à la déshydratation)
- isolation thermique au cours du stockage
- réflexion de la lumière ou émissivité pour réduire le réchauffement par rayonnement des produits dans les meubles de vente. Les matériaux tels que la feuille d'aluminium, le film plastique doré, le complexe métallisé, sont de bons réflecteurs qui permettent donc un abaissement important de la température des paquets de la couche supérieure du chargement dans le

meuble de vente.

Un emballage bien adapté peut doubler la durée de conservation de certains produits. Observons la figure IV.2, à -18°C, la durée de conservation de la viande de boeuf hachée conditionnée sous vide est 2 fois plus importante que celle conditionnée sous air.

Toutefois, un emballage sophistiqué (films en multicouches, films métallisés) apporte peu d'avantage pour les produits stables. C'est le cas des produits panés, des viandes avec jus et aussi des produits à faible teneur en matière grasse. Un emballage simple (film polyéthylène, carton compact, sachets plastiques) est suffisant.

IV.3 EVALUATION DES QUALITES ORGANOLEPTIQUES DE LA VIANDE

L'évaluation des qualités organoleptiques peut se faire par deux méthodes:

1) Méthodes indirectes ou objectives. Ce sont des mesures instrumentales de certaines caractéristiques du produit. La couleur de la viande est mesurée par spectrophotométrie, la tendreté par cisaillement ou écrasement, la flaveur par chromatographie etc. La validité des mesures objectives se fait par une bonne corrélation avec l'analyse sensorielle.

2) Méthode directe. C'est la dégustation par un jury de dégustateurs. Cependant, le coût élevé et la difficulté technique de la mise en oeuvre de cette méthode, nous amènent à réaliser des mesures instrumentales dès que possible. Toutefois, l'analyse sensorielle reste toujours la méthode de référence à laquelle les méthodes objectives doivent se référer pour justifier leur application.

L'analyse sensorielle peut comporter en trois aspects selon l'information à obtenir:

- aspect quantitatif (tel échantillon est plus tendre)
- aspect qualitatif (telle couleur ressemble à telle autre)
- aspect hédonique (j'aime, je n'aime pas)

TECHNIQUE DE L'ANALYSE SENSORIELLE

Jury

Il est composé d'un nombre suffisant de membres, pour contrebalancer les variations individuelles. Il est normalement de 8 à 12. La sélection des juges dépend du but à poursuivre et du produit à étudier. Il n'y a pas de méthode de sélection universelle adaptable dans tous les cas et pour tous les produits. Les critères importants pour choisir les juges sont leur disponibilité et leur motivation.

La sélection des juges est souvent difficile à réaliser par manque de critère, et de volontaires. Il est donc indispensable d'entraîner les juges pour que tous aient un vocabulaire commun et soient habitués aux divers types d'épreuves.

Préparation des échantillons

La viande doit être cuite avant consommation, or la cuisson modifie certaines propriétés de la viande: texture et flaveur notamment. Donc le choix d'un mode de cuisson bien adapté aux muscles est important. Il existe 2 modes de cuisson:

1) cuisson rapide et sèche: le rôti, la grillade, le sauté. Ce mode est adapté aux muscles tendres.

2) cuisson longue en milieu humide: le braisé, le bouilli. Elle est adaptée aux muscles plus durs; elle est généralement moins utilisée.

Tous les modes de cuisson sont effectués sans assaisonnement. Ces derniers pourraient masquer les propriétés de la viande.

Location

Les juges doivent être isolés et ne doivent pas communiquer au cours de la dégustation. Cela nécessite l'utilisation d'une salle spéciale ou de cabines qui permet d'isoler les juges de l'environnement. Il est aussi

utile de pouvoir faire varier l'éclairage pour éventuellement masquer la différence de couleur entre échantillons.

Epreuves

Epreuves de différences

Ces épreuves consistent à chercher si un échantillon est différent de l'autre. Il s'agit donc des épreuves par paire, duo trio, et triangulaire.

L'épreuve par paire est utilisée pour comparer 2 échantillons. Les juges doivent les différencier selon le critère, par exemple "quel est la viande la plus tendre?".

En ce qui concerne l'épreuve duo trio, et l'épreuve triangulaire, elles sont utilisées lorsque nous ne connaissons pas, a priori, le critère sur lequel la différence portera. Dans l'épreuve duo trio, un échantillon témoin est d'abord présenté aux juges, suivi de deux autres échantillons dont l'un est identique au témoin. Les juges doivent reconnaître ce dernier. Dans l'épreuve triangulaire, un échantillon seul et l'autre doublé sont présentés aux juges qui doivent reconnaître l'échantillon seul.

Statistiquement, il y a respectivement une chance sur deux et une sur trois pour l'épreuve par paire ou duo trio et l'épreuve triangulaire pour que les juges puissent donner une bonne réponse au hasard. Il est alors indispensable de tester la signification des réponses par une méthode statistique (loi binômiale). Le tableau IV.1 donne quelques exemples de la signification statistique avec les seuils de confiance à 5% et 1%.

Tableau IV.1

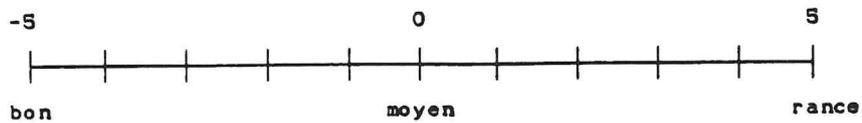
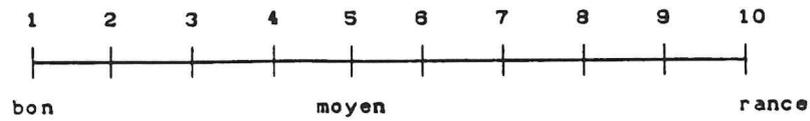
Nombre de réponses	Epreuve par paire ou duo trio		Epreuve triangulaire	
	seuil 5%	seuil 1%	seuil 5%	seuil 1%
5	-	-	4	5
6	6	-	5	6
7	7	-	5	7
8	8	-	6	8
9	8	-	6	8
10	9	-	7	9
11	10	11	7	9
12	10	12	8	10
20	15	18	11	14
50	33	37	24	28
100	66	67	43	49

Epreuves de notations

Ces épreuves sont souvent appliquées lorsque nous voulons obtenir plus d'informations qu'une simple comparaison. Elles permettent d'étudier l'influence des différents traitements sur la qualité du produit et sont bien adaptées aux recherches de cinétique de la qualité du produit au cours du stockage. Nous demandons aux juges de donner une note à chaque échantillon selon leur appréciation de la qualité de ce dernier.

La méthode de notation peut être qualitative (par exemple très rance, moyen, bon). Ces appréciations sont ensuite transformées en note. La notation directe, quantitative, se fait en utilisant une échelle structurée ou non structurée.

Echelle structurée



Echelle non structurée



Pour l'échelle non structurée, la mesure de distance donne une note correspondante que nous avons définie auparavant.

Dans cette épreuve de notation, les notes sont principalement traitées par une analyse de variance (voir annexe V) pour tester les significations des divers paramètres étudiés.

CHAPITRE V

ETUDE CINETIQUE DE LA PERTE DE QUALITE DES PRODUITS SURGELES

ETUDE CINÉTIQUE DE LA PERTE DE QUALITÉ DES PRODUITS SURGELÉS

La modification des qualités organoleptiques et nutritionnelles des produits surgelés détermine les conditions de conservation. Cette modification résulte de réactions chimiques, biochimiques et de certains phénomènes physiques. Les différents paramètres influant sur la perte de qualité au cours du temps ont fait l'objet de recherches intensives dans de nombreux laboratoires. Ces recherches ont montré que la modification de qualité est fonction de la qualité initiale des produits, des conditions de traitements avant la phase de congélation (lavage, hachage, blanchiment, par exemple), du type d'emballage, ainsi que de la stratification des températures.

La prédiction de la perte de qualité des produits surgelés en fonction du temps et des conditions de conservation est primordiale pour les industries agro-alimentaires. Cela permet d'estimer la durée raisonnable de conservation pendant laquelle la qualité est assurée. Pour que cette prédiction soit possible, les informations suivantes sont essentielles:

1. les facteurs dont dépend la qualité initiale ou la valeur nutritionnelle pendant la fabrication
2. les principaux modes de perte de qualité
3. les conditions de conservation, telle que température, humidité, lumière, etc.
4. les modes de conditionnement, par exemple, la perméabilité du film plastique aux gaz (O_2 , CO_2 , vapeur d'eau), la protection contre lumière
5. la cinétique des réactions responsables de la perte

Rappelons que les produits alimentaires sont des systèmes très complexes. Il est pratiquement impossible de distinguer clairement les mécanismes des réactions provoquant la perte de qualité des produits, et de développer un modèle mathématique général (dans lequel les différents

paramètres peuvent tous intervenir) et qui permette de calculer la vitesse des différentes réactions (LABUZA, 1984a).

Etant donné que la perte de qualité des produits alimentaires est principalement due à des réactions chimiques et biochimiques, l'approche cinétique a été proposée par de nombreux chercheurs. Plusieurs étapes doivent alors être considérées

- discerner le mode principal de dégradation de la qualité du produit,
- déterminer les facteurs qui sont en cause dans la dégradation de la qualité,
- suivre l'évolution d'un indice de qualité en fonction des facteurs identifiés et du temps,
- développer un modèle mathématique qui exprime la dégradation de la qualité au cours du temps en fonction des facteurs choisis.

Toutefois, l'approche cinétique est limitée pour les raisons suivantes:

1. la cinétique de la dégradation d'une qualité donnée pour un produit qui subit des traitements déterminés est spécifique. En effet cette cinétique ne peut pas être utilisée pour estimer la perte de qualité du même produit subissant d'autres traitements.

2. l'élévation de température peut provoquer des réactions secondaires ou changer le mode de dégradation de la qualité, ce qui limite l'extrapolation des résultats obtenus à une température plus élevée, ou à une température plus basse si les conséquences de la température sur la nature des réactions et sur leur cinétique ne sont pas connues avec précision.

3. l'effet des fluctuations de température sur la dégradation de la qualité est très mal connu, notamment au plan quantitatif.

V.1 APPROCHE CINETIQUE DE LA PERTE DE QUALITE

Plus généralement, avec les aliments, la perte de qualité peut être décrite par la réaction globale suivante :



où A = indice de qualité désirée
 C = indice de qualité non-désirée
 k = constante de vitesse apparente, et globale

En fait, les réactions responsables de la perte de qualité sont plus complexes. Elles peuvent être réversibles et nécessiter plusieurs réactifs pour donner naissance aux produits de dégradation. Pour simplifier, nous admettons que la perte de qualité obéit à la réaction suivante:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad \dots\dots(2)$$

n = ordre de la réaction considérée

LABUZA (1979) a montré que la modification de la qualité des aliments (basée soit sur les réactions chimiques ou microbiologiques, soit sur l'appréciation sensorielle) suit un modèle d'ordre zéro ou un. Il a noté également qu'une perte de qualité de l'ordre de 20 à 30% de la valeur initiale rend le produit non-acceptable.

ordre 0 : A = A₀ - kt

ordre 1 : A = A₀ exp(-kt)

avec A₀ = indice de qualité initiale

La détermination de l'ordre de la réaction, n, est délicate, notamment pour distinguer entre un ordre zéro et un. En effet, pour une perte de qualité inférieure à 50%, il est difficile d'apprécier entre l'ordre zéro et l'ordre un (Tableau V.1 et Figure V.1).

A = 100 à t = 0 j		
A = 50 à t = 50 j		
qualité calculée		
jours	ordre 0	ordre 1
0	100	100
10	90	87
20	80	75,8
30	70	65,9
40	60	57,4
50	50	50
100	0	25

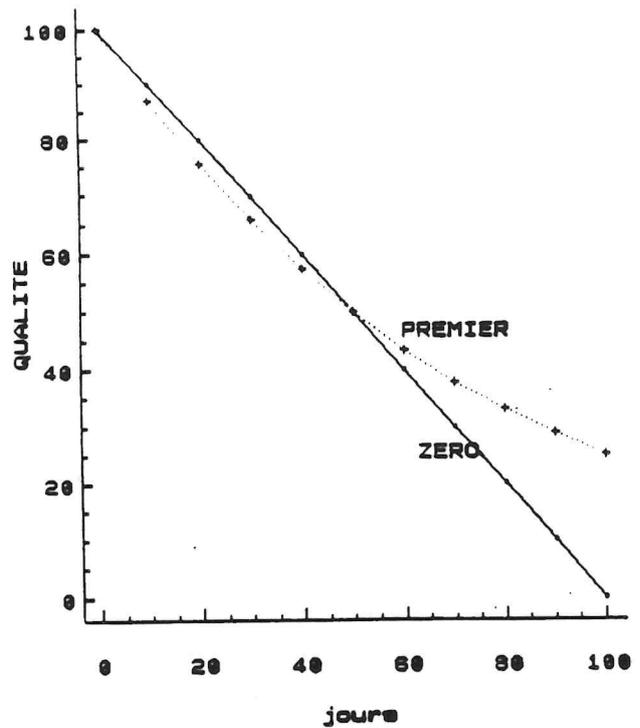


Tableau V.1 Evolution de "A" en fonction du temps selon l'ordre 0 ou 1.

Figure V.1 Différence entre l'ordre 0 et 1 pour l'évolution de "A" en fonction du temps.

V.2 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA CONSTANTE DE VITESSE GLOBALE

● MODELE D'ARRHENIUS

L'effet de la température sur la constante de vitesse globale, k , a été étudié et le modèle d'Arrhenius est le plus souvent proposé:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad \dots (5)$$

- avec k_0 = facteur pré-exponentiel
 E_a = pseudo-énergie d'activation, cal/mole
 R = constante des gaz parfaits (1,987 cal/ K .mole)
 T = température absolue, K

La pseudo-énergie d'activation indique la sensibilité du phénomène aux températures. Elle dépend aussi du phénomène observé

- oxydation radicalaire des lipides (Ea = 15-25 kcal/mole)
- destruction microbienne ou enzymatique (Ea = 50-150 kcal/mole)
- brunissement non-enzymatique (Ea = 20-40 kcal/mole)

Dans le modèle d'Arrhenius, Ea et k₀ sont des constantes (indépendantes de la température).

● LE RAPPORT Q₁₀

L'effet de la température peut être également mesuré par le rapport Q₁₀ qui est défini de la manière suivante:

$$Q_{10} = \frac{k \text{ à } (T+10)}{k \text{ à } T} \quad \dots\dots(6)$$

Par un développement mathématique, le rapport Q₁₀ peut s'écrire alors:

$$\ln Q_{10} = \frac{10 Ea}{RT(T+10)} \quad \dots\dots(7)$$

Si la température de référence est arbitrairement fixée à 0°C, la durée de conservation d'un produit défini peut être évaluée par:

$$t_s = t_0 \exp \left[\frac{-Ea}{RT_s T_0} \theta_s \right] \quad \dots\dots(8)$$

avec t_s = durée de conservation à T_s
 t_0 = durée de conservation à T₀
 T_s, T_0 = températures absolues, K
 θ_s = T_s - 273,15, °C

Cette équation résulte de la transformation mathématique des équations (2) et (5) et est valable pour tous les ordres de réaction. Le tracé de ln t en fonction de 1/T (figure V.2) permet d'estimer directement la durée de

conservation. Plus, la variation de la température des produits alimentaires n'est pas très grande, de l'ordre de 20 à 30°C, nous pouvons tracer $\ln t$ en fonction de la température en °C (figure V.3).

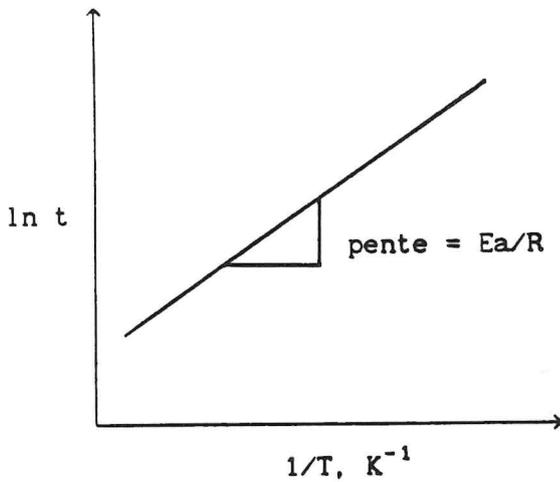


Figure V.2 Evolution de $\ln t$ en fonction de $1/T$ (1/K)

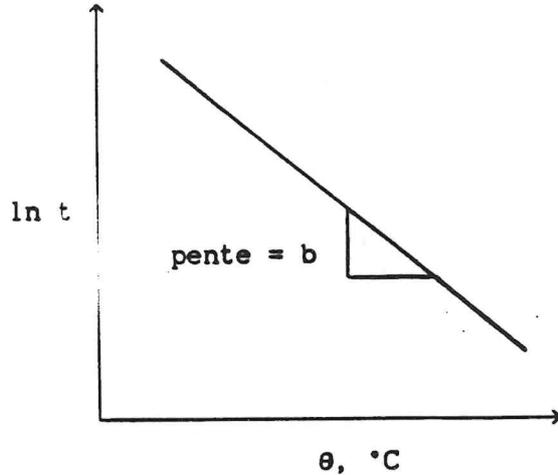


Figure V.3 Evolution de $\ln t$ en fonction de θ (°C)

Si $T_s = T_0 + 10$
 alors $b = Ea / R(T_0)(T+10)$

$$Q_{10} = \exp(10 b) \quad \dots\dots(9)$$

Le rapport Q_{10} dépend donc de la température et de Ea . Comme Ea est constante, le Q_{10} augmente alors que la température décroît. En raison de sa variation avec la température, le Q_{10} sera valable si la limite de température est précisée.

V.3 EFFET DES FLUCTUATIONS REGULIERES DE LA TEMPERATURE

Les premières études sur l'effet des fluctuations cycliques de température ont été effectuées par HICK en 1944 et SCHWIMMER et col. en 1955 (LABUZA, 1979). Ils ont développé les équations pour estimer l'influence de la fluctuation sinusoïdale et en échelon carré de la température sur les réactions. L'équation que HICK a proposée était :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_m e^{bT} \quad \dots\dots(10)$$

où

- d[A]/dt = perte de qualité A en fonction du temps
- K_m = constante de vitesse à T_m
- b = pente de la courbe de ln t en fonction de θ
- T = température en fonction du temps

Il s'agit d'une approche empirique, suivant un ordre zéro.

Pour la fluctuation sinusoïdale:

$$T = T_m + a_0 \sin(2\pi t) \quad \dots\dots(11)$$

avec

- T = température à l'instant t
- T_m = température moyenne
- a_0 = amplitude de fluctuation

Il a donc obtenu:

$$\begin{aligned} -d[A] &= \Delta A_{\sin} \\ &= \int_0^t K_m e^{bT} dt \\ &= \int_0^t K_m e^{b(T_m + a_0 \sin 2\pi t)} dt \quad \dots\dots(12) \end{aligned}$$

HICK a trouvé la solution en utilisant un développement en série:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta A_{\sin}}{\Delta A_{\text{constant}}} &= \Gamma_{\sin} \\ &= 1 + \frac{(a_0 b)^2}{2^2} + \frac{(a_0 b)^4}{2^2 4^2} + \frac{(a_0 b)^6}{2^2 4^2 6^2} + \dots \end{aligned} \quad \dots (13)$$

Dans ce cas, il a noté que la perte de qualité était plus importante que celle à Γ_m , alors $\Gamma_{\sin} > 1$.

Pour la fluctuation en échelon carré:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta A_{\text{carré}}}{\Delta A_{\text{constant}}} &= \Gamma_{\text{carré}} \\ &= \frac{1}{2} \left[\exp(a b_0) + \exp(-a b_0) \right] \quad \dots (14) \end{aligned}$$

POWERS et col. (1965) ont utilisé ces modèles pour estimer la croissance microbienne ainsi que la perte en vitamine C dans les jus de fruits dont les réactions sont du premier ordre. Ils ont trouvé une erreur de prédiction de 15 à 50%. En dépit de plusieurs raisons émises, LABUZA (1979) a noté que la cause principale de cette différence était l'utilisation de l'ordre zéro lorsque la réaction était du premier ordre. Selon le modèle proposé par LABUZA (1979); LABUZA et RIBOH (1982) et LABUZA (1984a), nous pouvons développer les équations pour plusieurs modes de fluctuation quel que soit l'ordre de réaction.

1. Fluctuation sinusoïdale

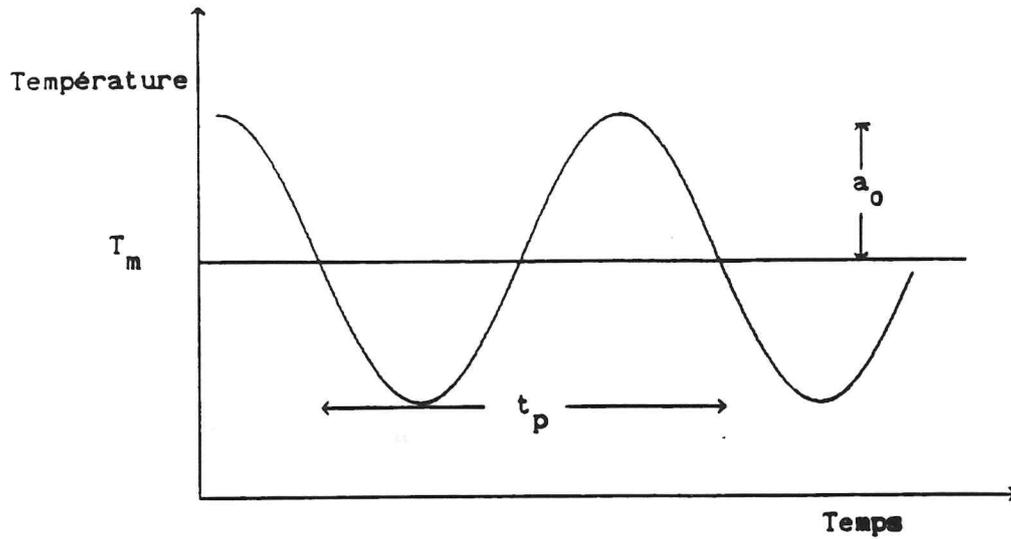


Figure V.4 Fluctuation sinusoïdale de température en fonction du temps

La température s'écrit en fonction du temps:

$$T = T_m + a_0 \sin 2\pi \frac{t}{t_p} \quad \dots (15)$$

avec

T = température à l'instant t
 T_m = température moyenne
 a_0 = amplitude de fluctuation de T
 t_p = période d'un cycle de fluctuation de T
 t = temps

Selon les équations (2) et (5), si nous définissons ΔA = variation de "A" pour une période, alors:

$$\Delta A = \int_{A_0}^A - \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_{t_0}^t k dt$$

$$\Delta A_{\sin} = \int_{t_0}^t k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{R(T_m + a_0 \sin(2\pi t/t_p))}\right) dt \quad \dots\dots(16)$$

De même, si T est constante et égale à T_m, nous avons alors

$$\Delta A_{\text{constant}} = \int_{t_0}^t k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{R T_m}\right) dt$$

Nous définissons le rapport " Γ_{\sin} " de la façon suivante:

$$\Gamma_{\sin} = \frac{\Delta A_{\sin}}{\Delta A_{\text{constant}}}$$

$$\Gamma_{\sin} = \frac{\int_{t_0}^t k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{R(T_m + a_0 \sin(2\pi t/t_p))}\right) dt}{\int_{t_0}^t k_0 \exp(-Ea/RT) dt} \quad \dots\dots(17)$$

Comme il n'existe pas de solution exacte pour l'intégrale, un calcul numérique ou un développement en série (équation 13) peuvent être effectués qui montrent que l'indice Γ_{\sin} est toujours supérieur à 1. La fluctuation de température accélère donc la réaction.

2. Fluctuation en échelon carré

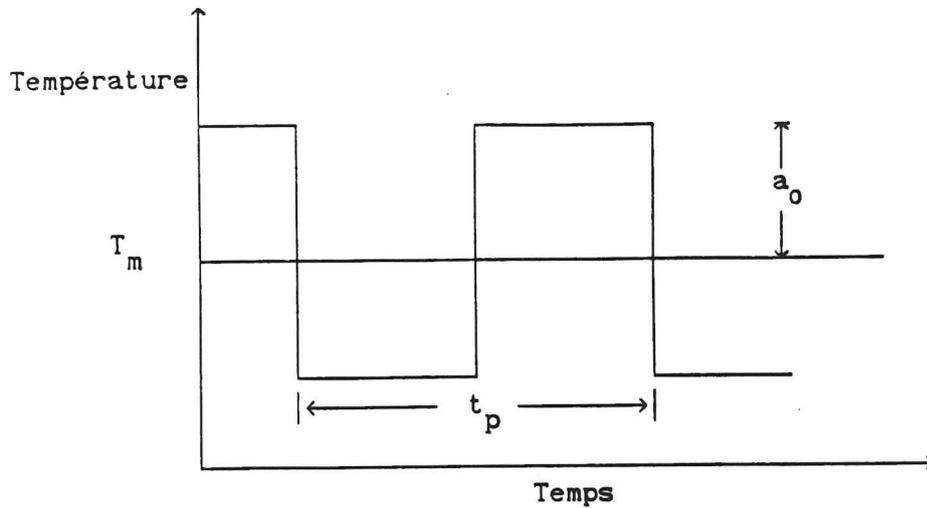


Figure V.5 Fluctuation en échelon carré de température en fonction du temps

Comme précédemment, nous développons l'indice " $\Gamma_{\text{carré}}$ " pour un échelon carré:

$$\Delta A_{\text{carré}} = \int_0^{t_p/2} \left[k (T_m + a_0) \right] dt + \int_{t_p/2}^{t_p} \left[k (T_m - a_0) \right] dt \quad \dots (18)$$

$$\Gamma_{\text{carré}} = \frac{\Delta A_{\text{carré}}}{\Delta A_{\text{constant}}} = 1/2 \left[\exp \frac{a_0 Ea}{R T_m (T_m + a_0)} + \exp \frac{- a_0 Ea}{R T_m (T_m - a_0)} \right] \quad \dots (19)$$

Si $|a_0| \geq 0$, alors $\Gamma_{\text{carré}} \geq 1$. Là encore, la fluctuation de température augmente la vitesse de la perte de "A".

La constante de vitesse, k , pour la température variable est généralement appelée la constante effective de vitesse, k_{eff} qui peut s'écrire selon les équations (17) et (19):

$$k_{eff, sin} = k_{T_m} \Gamma_{sin} \quad \dots\dots(20)$$

$$k_{eff, carré} = k_{T_m} \Gamma_{carré} \quad \dots\dots(21)$$

Nous pouvons alors estimer la qualité "A" à l'instant donné selon l'ordre de la réaction:

ordre 0 $A = A_0 - k_{eff} t \quad \dots\dots(22)$

ordre 1 $A = A_0 \exp(-k_{eff} t) \quad \dots\dots(23)$

Certains chercheurs utilisent le Q_{10} pour calculer les rapports Γ_{sin} et $\Gamma_{carré}$ dont les équations sont données par:

$$\Gamma_{sin} = 1 + \frac{(a_0 b)^2}{2^2} + \frac{(a_0 b)^4}{2^2 4^2} + \frac{(a_0 b)^6}{2^2 4^2 6^2} + \dots \quad \dots\dots(24)$$

avec $Q_{10} = \exp(10 b)$

$$\Gamma_{carré} = 1/2 \left[\exp(a_0 b Z) + \exp(-a_0 b Z') \right] \quad \dots\dots(25)$$

avec $Z = \frac{T_m + 10}{T_m + a_0}$ et $Z' = \frac{T_m + 10}{T_m - a_0}$

L'utilisation de Q_{10} n'est valable que pour de faibles variations de température ($\Delta T \approx 20^\circ C$).

V.4 APPLICATION DE LA CINÉTIQUE AU CALCUL DES PERTES DE QUALITÉ SUR UNE CHAÎNE DE FROID

Malgré l'excellente concordance entre les résultats obtenus à partir des expérimentations et ceux résultant du calcul de la perte de qualité par le modèle cinétique, il existe toujours une faible précision sur la prédiction des modifications réelles de la qualité. Ceci s'explique par le fait que les conditions thermiques de conservation réelles ne sont pas constantes, et sont connues très approximativement. Cette constatation concerne plus particulièrement les conditions (température et temps) d'entreposage et d'exposition des produits surgelés sur une chaîne de froid.

Les étapes de la chaîne de froid

Dès la fabrication, les produits surgelés sont entreposés à différents stades qui sont généralement le fabricant, le grossiste principal et le distributeur régional. De plus, lors de la vente au détail, les produits sont entreposés dans le meuble de vente.

Au point de vue de la température, celle-ci est principalement inférieure à -20°C dans les entrepôts. Les stades les plus critiques dans la chaîne de froid sont le transport et la mise en vente au détail. La température dans les camions frigorifiques pendant le transport est fréquemment supérieure à -18°C . De plus, le chargement et le déchargement entraînent inévitablement des remontées de température. Quant aux meubles de vente, la température est très variable. La température des paquets à la surface du chargement est la plus élevée, et atteint parfois -5°C .

En ce qui concerne la durée d'entreposage à chaque stade, elle est très variable, de quelques semaines à plusieurs mois (SPIESS, 1989) selon le produit et le flux des marchandises.

CALCUL DES PERTES DE QUALITE SUR LA CHAINE DE FROID

VAN ARSDEL et col. (1969) ont décrit une méthode d'estimation des pertes de qualité des produits surgelés soumis successivement à différentes températures. Ils ont appliqué les 2 règles suivantes:

1. Additivité des pertes

La perte totale de qualité d'un produit est la somme des pertes successives de ce dernier. Elles sont calculées indépendamment à chaque stade, défini par un niveau de température auquel le produit a été soumis pendant un temps donné.

2. Commutativité des pertes

La perte totale d'une qualité de produit est indépendante de l'ordre chronologique des températures auxquelles le produit a été soumis, et ceci pendant la même durée.

VAN ARSDEL et col. (1969) ont défini deux termes de qualité organoleptique des produits surgelés:

1. L'indice JND (Just Noticeable Difference, ou High Quality Life, ou Première Perception de Modification) représente la durée de conservation (d'un produit donné) qui s'étend du début de l'entreposage jusqu'au moment où la première différence de qualité est perçue par 70-80% des dégustateurs entraînés. L'indice JND peut être également déterminé par le seuil maximum de note moyenne attribuée au produit par les dégustateurs entraînés.

2. L'indice PSL (Practical Storage Life, ou Durée Pratique de Conservation) est la durée maximale de conservation pendant laquelle le critère de qualité organoleptique du produit est accepté par des consommateurs non entraînés.

Le rapport PSL/JND est variable, voisin de 2, ou franchement supérieur (i.e. 4 ou 5) en raison de la variabilité du jugement des consommateurs.

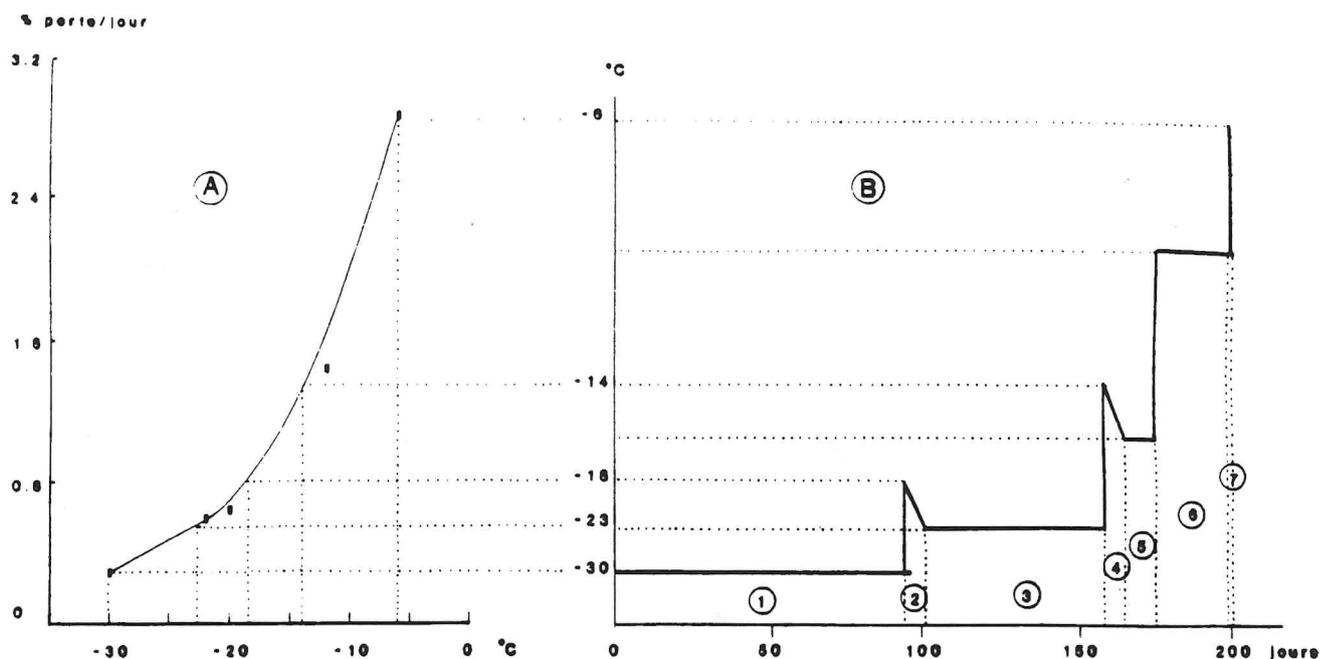


Figure V.6 (A) Relation entre la température et la vitesse de perte de qualité correspondante. (B) Perte de qualité pour chacune des étapes d'une chaîne de froid. (1.entreposage chez le producteur; 2. transport; 3. entreposage chez le grossiste; 4. transport; 5. meuble de vente aux couches inférieures; 6. à la couche supérieure; 7. transport)

Dans la méthode de VAN ARSDEL, la perte de qualité est déterminée à partir de l'indice JND. La figure V.6 synthétise la méthode décrite ci-dessous:

1. la courbe de vitesse de perte (soit $1/JND$) en fonction de la température est établie (figure V.6 (A))

2. à partir de cette courbe, un graphe donnant le temps en fonction de la température est préparé. L'échelle est déterminée par la projection horizontale de l'abscisse du premier graphe par rapport à la courbe de vitesse de perte (figure V.6 (B))

3. Dans le deuxième graphe, le passé thermique du produit est reporté

4. A chaque stade, l'aire (comprise entre la courbe et l'abscisse) qui représente la perte de qualité est déterminée. La somme de chacune de ces pertes donne la perte totale de qualité du produit.

La connaissance de la perte totale permet de prédire la durée de conservation limite du produit du point de vue qualitatif, ou de juger l'acceptabilité du produit pendant les différents stades de la chaîne de froid.

Tableau V.2 Un exemple de calcul des pertes de qualité d'un produit sur la chaîne de froid

Maillons d'une chaîne de froid	Température °C	Séjours jours	Perte totale (%)
1 Production	-30	95	27,82
2 Transport	-18	7	5,78
3 Grossiste	-23	60	32,02
4 Transport	-14	7	9,56
Meuble de vente			
5 -couche inférieure	-16	10	10,66
6 -couche supérieure	-10	24	50,78
7 Transport	-6	1	2,84
			<hr/>
			139,46
			<hr/>

Le résultat montre que le produit n'est pas de bonne qualité (la perte totale dépasse 100%) avant d'arriver chez le consommateur.

CHAPITRE VI

EXPERIMENTATION

EXPERIMENTATION

VI.1 INTRODUCTION

D'une manière générale nous admettons que la dégradation de la qualité des produits surgelés est d'autant plus importante que leur température est élevée. La réglementation française et internationale impose une température inférieure ou égale à -18°C (ou 0°F). Dans la pratique, cette température n'est pas toujours respectée tout au long de la chaîne de distribution. La rupture de la chaîne de froid se produit généralement au cours du transport et, notamment, de la mise en vente. En conséquence, la durée de conservation des produits est réduite.

De plus, la machine frigorifique fonctionne en cycle (état "marche" et état "arrêt"). Cela donne une variation de la température, en amplitude et en fréquence, plus ou moins importante selon la performance de la machine. Plusieurs chercheurs (SINGH, 1976; LABUZA, 1979; ULRICH, 1981; ROSSET, 1984; ROSSET et col., 1988;) ont montré que la variation de la température accélère la détérioration de la qualité des produits surgelés.

Le conditionnement des produits alimentaires est un facteur important dans la conservation de la qualité des produits. Il est donc souhaitable de prendre en compte l'effet de l'emballage sur l'évolution de leur qualité.

Notre étude a été consacrée à l'influence de la température (valeur moyenne, amplitude et fréquence de variation) et au rôle compensateur que pouvait jouer l'emballage sur la dégradation de la qualité d'un produit surgelé au cours du stockage. Le but est de déterminer la durée de conservation du produit connaissant son passé thermique et de chercher une corrélation entre l'analyse subjective (analyse sensorielle) et une analyse objective (par exemple, l'oxydation des lipides par le Test de TBA).

Nous avons donc divisé notre travail expérimental en 3 parties principales:

1. Influence de la température de conservation et de l'amplitude des fluctuations de température

Cette expérience a pour but de préciser l'influence des conditions thermiques de conservation, c'est-à-dire le niveau et l'amplitude de variation de la température de conservation, ainsi que l'influence du mode de conditionnement, sur la dégradation de la qualité du produit surgelé en cours de conservation.

2. Influence de la fréquence de fluctuation de la température de conservation

Cette partie a pour but d'étudier l'influence de la fréquence de fluctuation de la température, (fréquence accélérée). La température de conservation est alors fixée à -10°C et la fréquence est augmentée de 50% par rapport au fonctionnement de référence (à $+20^{\circ}\text{C}$).

3. Simulation en vitrine

Dans ce cas, il s'agit de simuler certaines conditions thermiques d'une chaîne de froid comprenant l'entreposage et la mise en vente, en vue de connaître l'importance de la dégradation de la qualité des produits lorsque la température réglementaire n'est pas respectée tout au long de la chaîne de froid. Cette expérience sera conduite dans des conditions thermiques défavorables pour la conservation, d'ailleurs fréquemment rencontrées dans la pratique.

VI.2 MODE OPERATOIRE

VI.2.1 Préparation des échantillons

VI.2.1.1 Produit modèle

Le choix du produit modèle repose sur les 3 considérations suivantes:-

- Sensibilité à la température et aux variations pour que la dégradation de la qualité soit détectable, au moyen des analyses subjective et objective, au cours de la conservation.

- Facilité de mise en oeuvre du contrôle de la qualité et disponibilité de la matière première en vue de réduire l'incertitude au cours des différentes analyses.

- Aspect économique des expériences et intérêt du choix du produit lié à sa consommation importante.

Dans ces conditions, nous avons choisi d'entreprendre notre étude avec de la viande de boeuf hachée à 15% de matière grasse.

Avec la collaboration de la société "SOCOPA" à CHERRE (Sarthe), des steaks hachés surgelés de 100 grammes à 15% de matière grasse ont été fabriqués de façon industrielle dans le même lot de viande. Leur qualité initiale a été spécialement contrôlée pour qu'elle soit relativement homogène, ce que l'analyse de l'oxydation des lipides (Taux de TBA) a permis de vérifier. Les steaks ont été maintenus à la température ambiante de $-30\pm 3^{\circ}\text{C}$ par de la neige carbonique pendant le transport.

VI.2.1.2 Conditionnement et emballage

A été étudiée l'influence du conditionnement sous air et sous vide sur la dégradation des caractéristiques organoleptiques, sur l'oxydation des lipides et sur la formation de givre dans l'emballage. Aussi, avons-nous examiné l'avantage que peut procurer l'emballage, notamment un carton compact utilisé pour la vente au détail pour amortir la variation de

la température du produit. Nous avons donc retenu les 4 modes de conditionnement suivants :-

- (a) sous air, non-isolé (AN)
- (b) sous air, isolé (AI)
- (c) sous vide, non-isolé (VN)
- (d) sous vide, isolé (VI)

Dans le cas du conditionnement sous air, un film en polyéthylène rétractable de 25 microns a été employé. Ce film à structure multicouches coextrudées se compose de 50% de polyéthylène basse densité et 50% de haute densité. Le conditionnement s'est fait manuellement à l'aide d'une machine à sceller.

En ce qui concerne le conditionnement sous vide , il a été effectué automatiquement au moyen de la machine à conditionner "DARFRESH VS44". Le film utilisé était un complexe à base de copolymère éthylène-alcool polyvinylique (EVOH). Il est constitué de 3 films différente nature coextrudé en 7 couches dont l'une est en EVOH, pour empêcher le transfert des gaz. La pression dans les sachets était de l'ordre de 0 à 10 mm Hg.

Le principe du conditionnement dit "isolé" est de regrouper 4 steaks emballés individuellement dans un carton compact de 0,5 mm d'épaisseur. Ces cartons ont été fournis par la société "MICHELS" (ILE SAINT-DENIS, SEINE SAINT-DENIS).

Le conditionnement a été effectué par la société "GRACE" à EPERNON (Eure). Celle-ci a également fourni les films utilisés dans notre étude.

Notons que ces 2 films sont commercialisés respectivement sous les noms "CRYOVAC MR" et "DARFRESH TL100" . Il est donc impossible de communiquer leurs natures et leurs compositions précises. Les propriétés-barrière aux gaz des films sont présentées dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 Propriétés-barrière aux gaz des films utilisés

PERMEABILITE AUX GAZ	CRYOVAC MR (25 microns)	DARFRESH TL100 (294 microns)
O ₂ (cm ³ /24h/m ² /bar)	6 000	< 1
CO ₂ (cm ³ /24h/m ² /bar)	18 500	< 4
vapeur d'eau (g/24h/m ²)	11	2 à 5

VI.2.2 Description du dispositif expérimental

VI.2.2.1 Congélateur

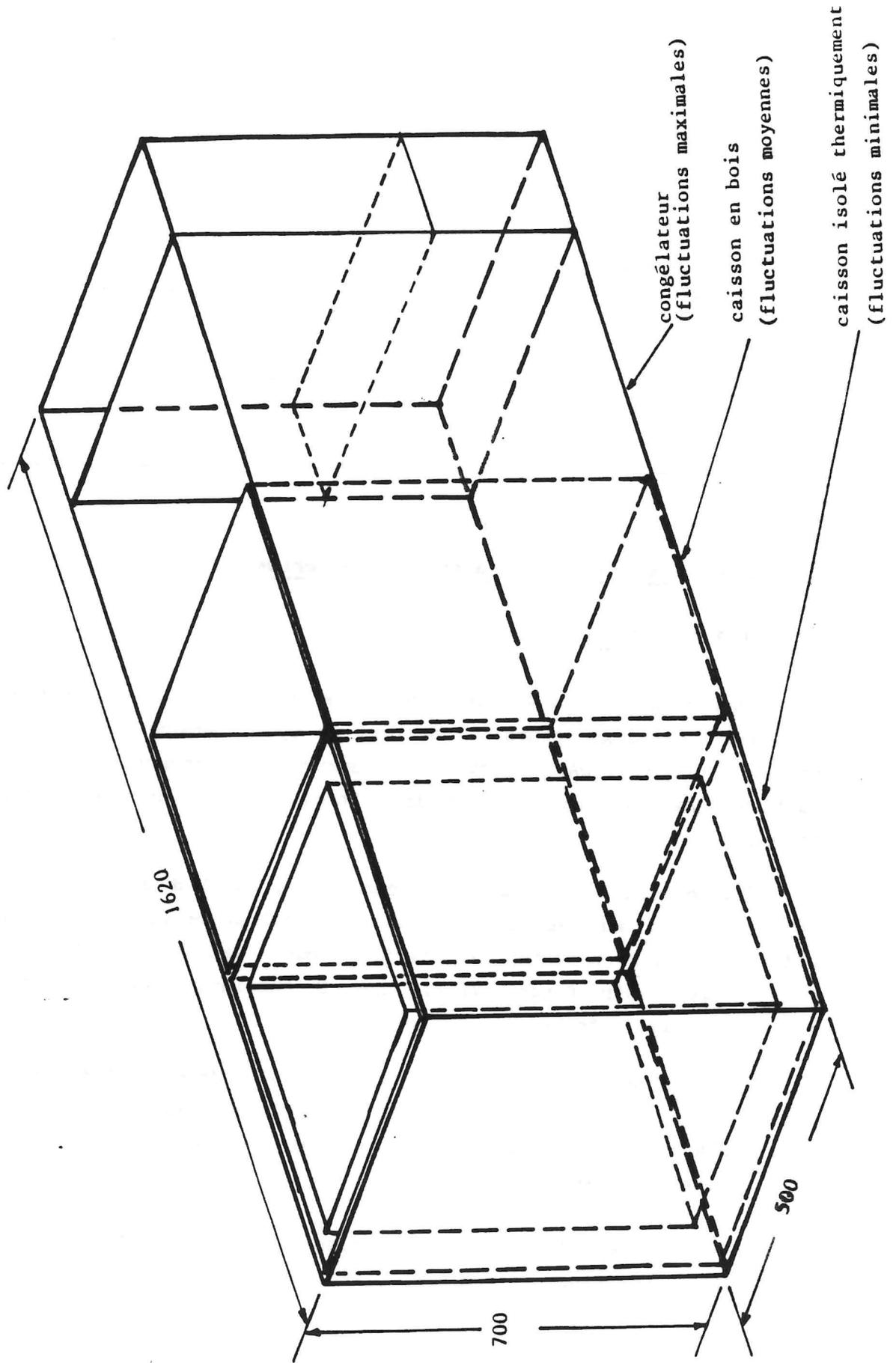
Nous avons réalisé les conditions thermiques de conservation en utilisant des congélateurs, d'une part de type "ménager" de 550 litres de volume brut (FRIGIDAIRE) pour la conservation d'échantillons et d'autre part de type "laboratoire" de 350 litres (FACIS) pour les échantillons témoins.

Chaque congélateur de type "ménager" est muni d'un thermostat adapté de façon à obtenir les différentiels de température voulus. Leur volume a été séparé en 3 enceintes caractérisées par l'amplitude de fluctuation de température (voir figure VI.1). Les 3 enceintes sont construites en matériaux différents, c'est-à-dire :

-la première enceinte : caisson isotherme en contre plaqué doublé d'une plaque de 5 cm de polystyrène expansé et recouverte à l'intérieur d'une planche de 0,5 cm en bois. Dans ce caisson, l'amplitude des fluctuations est minimale.

-la seconde enceinte : caisson en contre plaqué d'un cm d'épaisseur. Les fluctuations sont d'amplitude moyenne.

Figure VI.J SCHEMA DU DISPOSITIF DE CONSERVATION



-la troisième enceinte : volume restant libre dans le congélateur. Les fluctuations y sont d'amplitude maximale.

Tous les congélateurs ont été placés dans des cellules dont les températures ambiantes ont été maintenues à $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Cela permet de maintenir la fréquence de démarrage des compresseurs des congélateurs, et par conséquent la fréquence des fluctuations de la température dans chaque congélateur, à une valeur propre.

VI.2.2.2 Système de mesure

(a) Thermocouples

Les thermocouples principalement utilisés dans la gamme de température de 273 à 73 K sont de type T (cuivre-constantan¹). Ils présentent une bonne linéarité et une bonne sensibilité, et ont de plus l'avantage d'être bon marché (LACROIX, R., 1974).

(b) Montage de thermocouples

Dans notre étude, les températures moyennes ont été prises par plusieurs thermocouples montés en parallèle avec une jonction de référence commune. Ce montage est représenté sur la figure VI.2.

Les jonctions, soudures chaudes et soudures froides, ont été électriquement isolées (à l'aide d'une colle "ARALDITE") du milieu de mesure (méthylcellulose, eau glacée). La température de référence a été assurée soit au moyen d'un mélange d'eau et de glace pour l'enregistreur potentiométrique, soit au moyen de la compensation automatique pour la centrale de mesure.

¹Constantan est un alliage contenant de 40 à 55% de nickel, de 60 à 45% de cuivre et de petites quantités de divers éléments, manganèse, fer, cobalt, etc.

(c) Mesure de la température moyenne dans un espace déterminé

Les thermocouples montés en parallèle (cf. figure VI.2) sont destinés à mesurer des températures moyennes dans un espace déterminé (LACROIX, R., 1974). Si les températures T_1, T_2, T_3, \dots étaient identiques, la force électromotrice (f.e.m.) de l'ensemble serait égale à celle de chacun des couples thermoélectriques. Lorsque les températures T_1, T_2, T_3, \dots sont différentes, la f.e.m. produite est voisine de la moyenne des f.e.m..

Nous avons effectué un essai de mesure de température moyenne dans un espace déterminé afin de comparer la valeur obtenue par le thermocouple à 5 brins avec celle obtenue par 5 thermocouples individuels.

Chacune des extrémités du thermocouple à 5 brins est disposée à des endroits précis (à température présumée différente) dans l'enceinte du congélateur. Là, nous avons mesuré la force électromotrice (f.e.m.) par les thermocouples individuels.

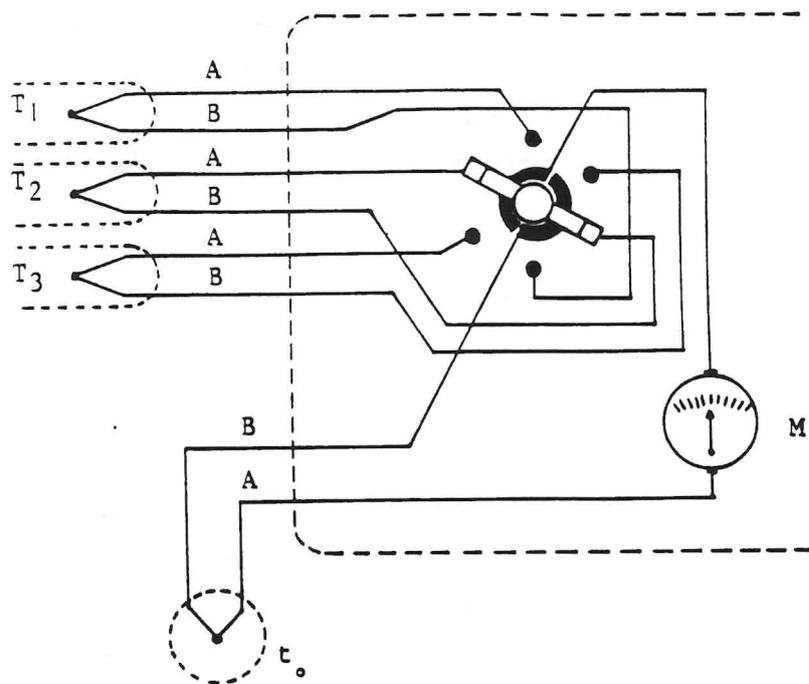
Nous obtenons, par ce biais, 5 f.e.m. ; $FEM_1, FEM_2, FEM_3, FEM_4$ et FEM_5 . Soit

$$\overline{FEM} = \frac{\sum_1^n FEM_i}{n}$$

Nous pouvons lire la température correspondant à \overline{FEM} , soit \bar{T} .

En ce qui concerne le thermocouple à 5 brins, nous obtenons directement une f.e.m. correspondant à la moyenne des f.e.m. des brins, notée FEM . Cette dernière nous permet de connaître la température T correspondante.

Nous avons constaté que la différence entre T et \bar{T} est de l'ordre de 1 à 2% (en°C), ce qui nous permet d'utiliser le montage de thermocouples en parallèle pour la mesure de température moyenne dans un espace déterminé.



- A : cuivre
- B : constantan
- M : appareil de mesure
- T_1 , T_2 , T_3 : températures à mesurer
- t_0 : température de référence

Figure VI.2 Montage de thermocouples en parallèle avec jonction de référence commune

(d) Mesure des températures de conservation

Dans chacune des enceintes sont réparties les extrémités d'un thermocouple à 5 brins, qui mesurent la température moyenne régnant dans l'enceinte, et par conséquent nous pouvons connaître l'amplitude et la fréquence de variation de la température. (voir figure VI.3)

(e) Mesure des températures des produits

Les échantillons de référence utilisés pour la mesure de la température moyenne des produits est à base de méthylcellulose dite "matière de Karlsruhe". Elle est découpée en petites pièces de la dimension du steak et emballée dans un sachet plastique. La température moyenne des produits est mesurée par un thermocouple à 3 brins, dont les extrémités sont fixées sur 3 échantillons de référence placés à différents niveaux dans le caisson de conservation. (voir figure VI.3)

Lorsqu'une pièce de méthylcellulose représente un échantillon de référence, c'est le cas de la mesure de la température du produit dit "non-isolé". Dans le cas du produit dit "isolé", l'échantillon de référence est formé de 4 pièces de méthylcellulose regroupées dans 1 carton compact. Chaque extrémité de thermocouple à 3 brins est fixée à une des pièces de chaque échantillon.

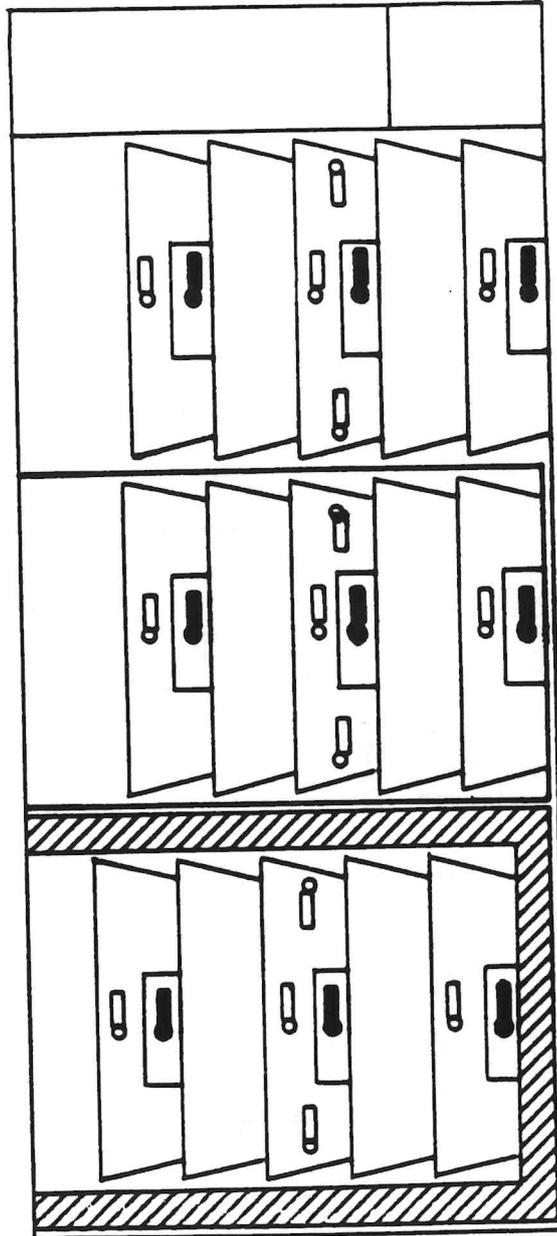
VI.2.2.3 Acquisition et traitement des données pour la mesure des températures

L'ensemble du système d'acquisition et de traitement des données pour la mesure des températures est présenté dans la figure VI.4.

Tous les thermocouples sont reliés, à la fois, aux enregistreurs potentiométriques (MECI), et à la centrale de mesure type "KONTRON MDL1000". Ces premiers permettent la surveillance visuelle de la mesure, alors que la centrale de mesure assure l'acquisition des données de mesure.

Figure VI.3 COUPE LONGITUDINALE DU CONGELATEUR

— Positionnement des points de mesure dans les différents compartiments



-  mesure de la température ambiante
-  mesure de la température du produit

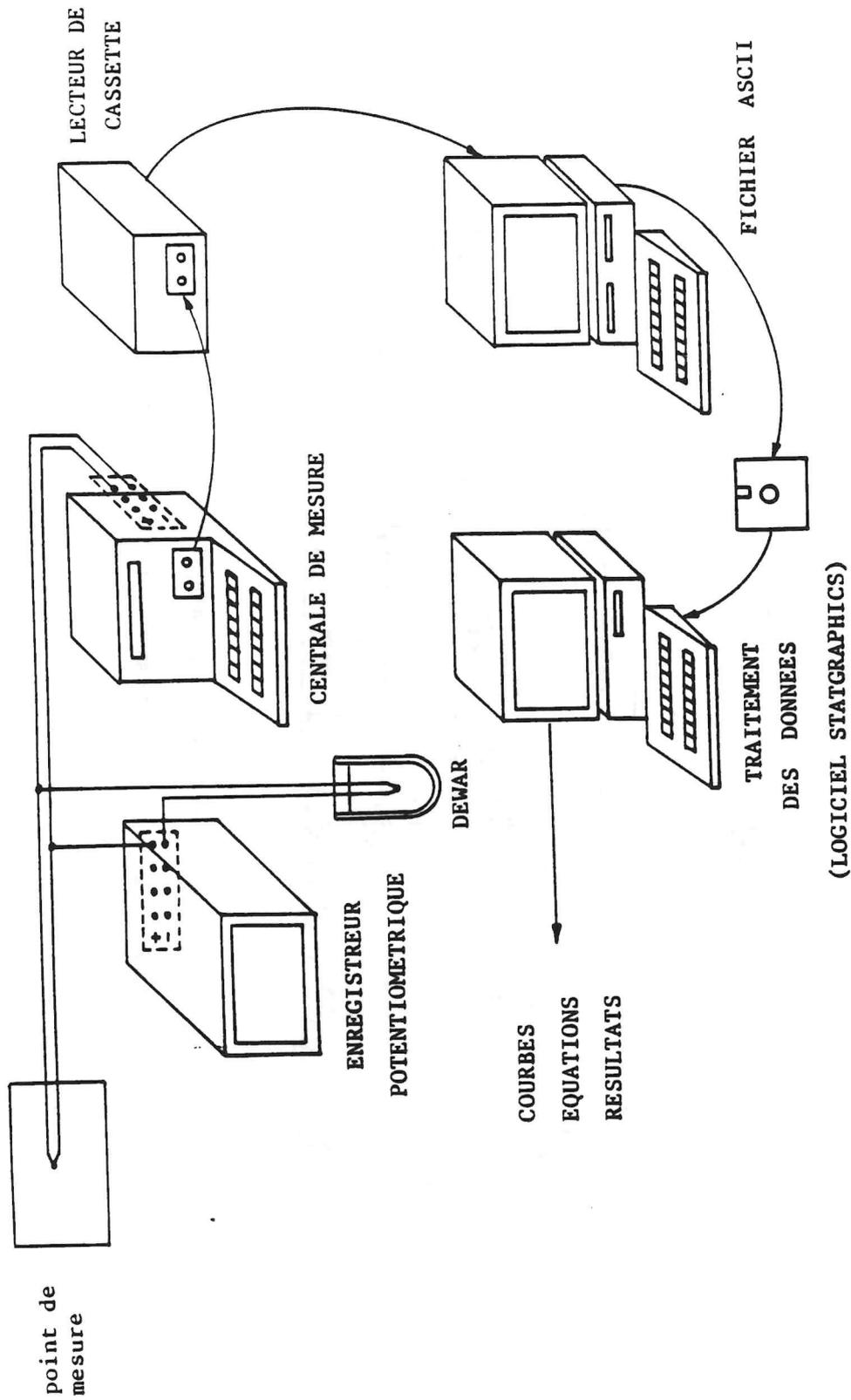


Figure VI.4 ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES POUR LA MESURE DES TEMPERATURES

Les signaux thermoélectriques provenant des thermocouples sont adressés séquentiellement aux circuits de conversion par des scrutations. Un convertisseur analogique-numérique assure le traitement de ces signaux. Les résultats numériques sont enregistrés sur une cassette. A l'aide d'un lecteur de cassette "RS232" relié à un micro-ordinateur, les résultats enregistrés sont transférés sur une disquette sous forme de fichiers ASCII. Le logiciel "STATGRAPHICS" permet l'exploitation statistique et le tracé des courbes caractéristiques.

VI.2.3 Conditions de conservation

VI.2.3.1 Influence de la température de conservation et de l'amplitude des fluctuations

Nous avons retenu 3 températures de conservation, -10, -15 et -20°C. Pour chacune d'elles nous avons réalisé des fluctuations d'amplitude égale à $\pm 0,5$, $\pm 1,5$ et ± 3 °C (cf. § VI.2.2.1 et figure VI.1).

Une étude antérieure (ROSSET, 1984) nous a permis d'estimer la durée maximale de conservation à chaque température. Elle était respectivement de 3, 12, et 15 mois pour -10, -15 et -20°C. Les conditions thermiques et leur durée de conservation sont résumées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 Conditions thermiques et durées maximales de conservation

TEMPERATURE DE CONSERVATION	FLUCTUATIONS DE TEMPERATURE			DUREE MAXIMALE (en mois)
	caisson isolé	caisson en bois	congélateur	
-10°C	-10 \pm 0,5	-10 \pm 1,5	-10 \pm 3	3
-15°C	-15 \pm 0,5	-15 \pm 1,5	-15 \pm 3	12
-20°C	-20 \pm 0,5	-20 \pm 1,5	-20 \pm 3	15

Nous avons procédé à la mesure des températures réelles d'ambiance et des produits modèles comme décrit au § VI.2.2.2. Les températures enregistrées tout au long de la conservation sont présentées dans le tableau VI.3.

Tableau VI.3 Distribution des températures des différentes enceintes

CONGELATEUR		TEMPERATURE ± AMPLITUDE , °C		
		Ambiance	Produit non-isolé	Produit isolé
-10	C	-10,7±3,0	-10,3±1,7	-10,2±0,8
	B	-10,4±1,2	-10,7±0,8	-10,6±0,5
	I	-10,2±0,5	-10,2±0,2	-10,2±0,2
-15	C	-15,1±3,1	-14,8±1,5	-14,7±0,7
	B	-15,3±1,4	-14,5±0,9	-14,6±0,5
	I	-14,0±0,5	-13,8±0,2	-14,1±0,1
-20	C	-21,0±4,0	-19,9±2,9	-20,0±2,5
	B	-20,2±2,7	-20,2±1,8	-20,2±1,6
	I	-19,7±0,9	-19,2±0,7	-19,0±0,5

C = congélateur
 B = caisson en bois
 I = caisson isolé

VI.2.3.2 Influence de la fréquence de fluctuation de la température de conservation

Dans cette étude, nous avons fixé la température moyenne de conservation à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et augmenté la fréquence de fluctuation de température de 50%. Les amplitudes de fluctuation restent identiques à celles des cas précédents.

Augmentation de la fréquence de fluctuation de la température

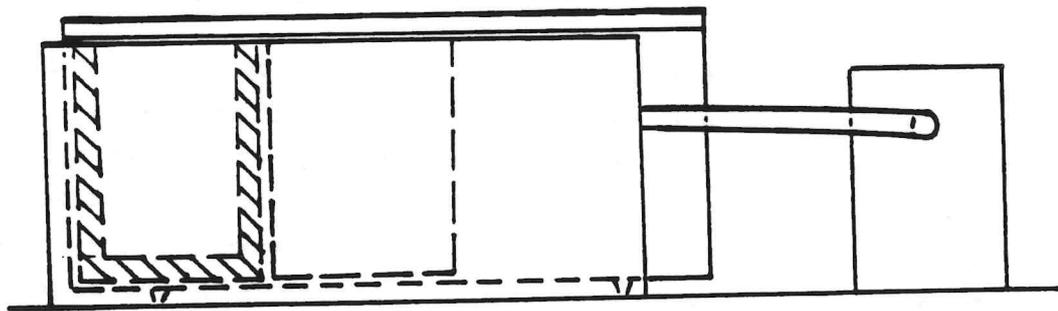
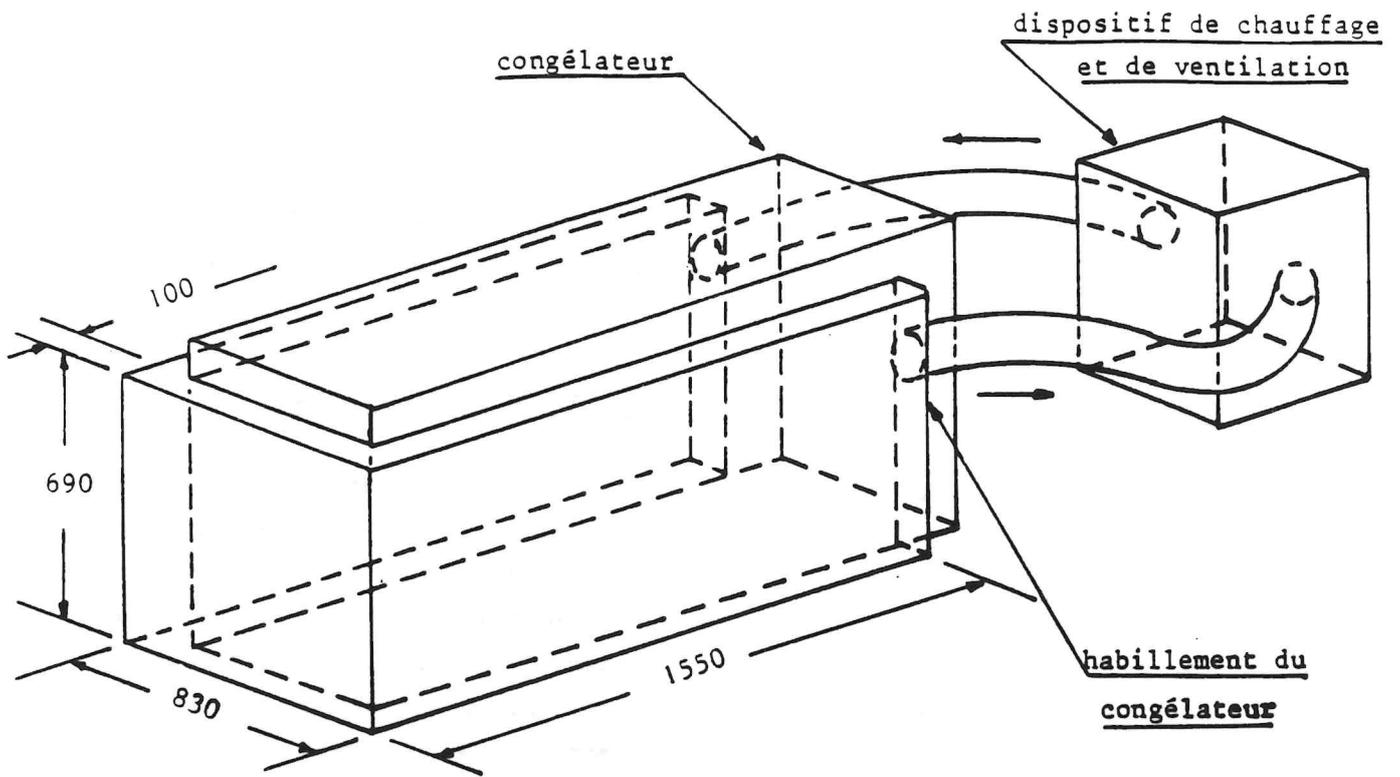
L'augmentation de la fréquence de fluctuation de la température a été réalisée en accélérant la fréquence de fonctionnement du compresseur du congélateur par un apport calorifique par les parois du congélateur. Ce dernier a été placé dans un habillage en matériaux isolants (voir figure VI.5). De l'air chaud était alors soufflé dans l'espace libre laissé par les parois du congélateur et l'habillage. La température autour du congélateur a été réglée à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ par un thermostat électronique. Sous cette température, une augmentation de la fréquence de 47% par rapport à celle du fonctionnement à $+20\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été obtenue.

VI.2.3.3 Simulation en vitrine

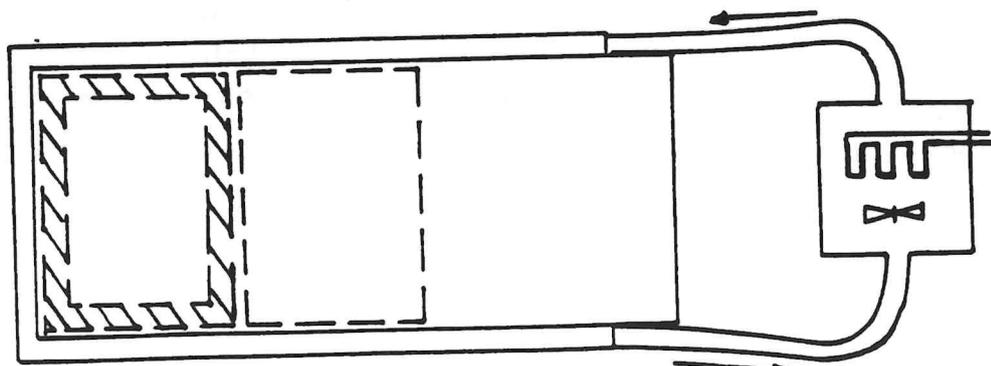
Le déroulement de la manipulation est présenté dans la figure VI.6.

Les steaks ont été emballés soit sous air, soit sous vide dans les mêmes films utilisés que dans l'expérimentation précédente. Le lot de steaks conservés à $-20\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ est également partagé en 2, l'un est destiné à un entreposage de 3 mois et l'autre de 6 mois. A la fin de chaque période d'entreposage dans le congélateur à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, les steaks sont regroupés par 4 dans un carton compact et mis en régime thermique simulant ceux du meuble de vente. Nous avons cherché à étudier des cas défavorables de vente au détail, et fixé donc des températures de meuble de vente à -10 et $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une amplitude de fluctuation de $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant un temps de séjour maximum de 9 semaines. Ces conditions ont été choisies par référence à des travaux faits auparavant (BENGTSSON et col., 1972; SANDERSON-WALKER, 1973; ELLAND et col., 1976; KOZIMA et col., 1976; RACZ et SZABOLCS, 1978).

Figure VI.5 SCHEMA DU CONGELATEUR ET DE SON HABILLEMENT



VUE DE FACE



VUE DE DESSUS

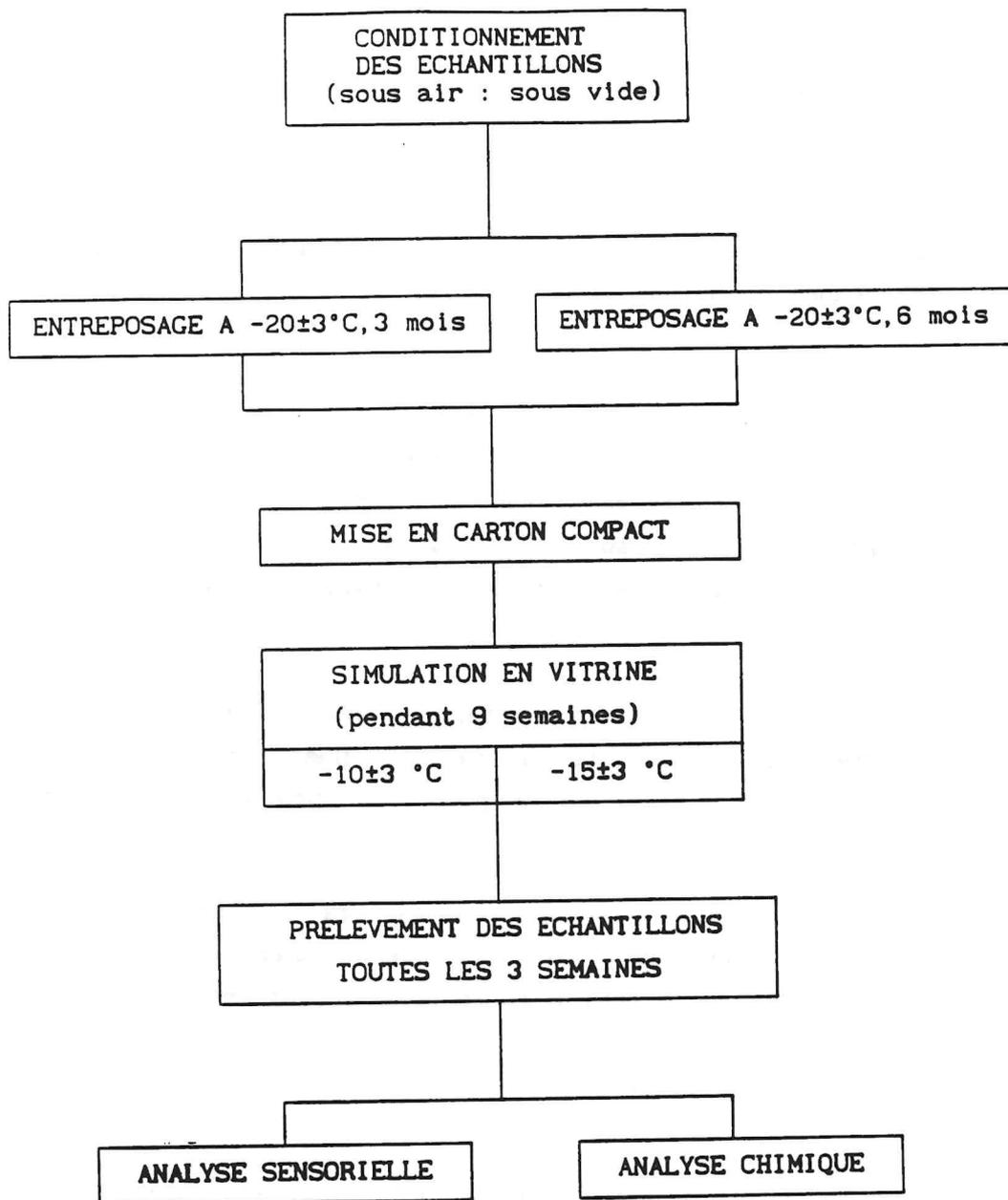


Figure VI.6 Schéma du mode opératoire pour la simulation "VITRINE"

VI.3 ANALYSES

VI.3.1 Analyse organoleptique

VI.3.1.1 Mode de prélèvement des échantillons

Pour chaque condition thermique de conservation, les échantillons prélevés pour une séance d'analyse organoleptique se composent des éléments suivants :

- 4 steaks conditionnés sous air, non-isolé
- 4 steaks conditionnés sous air, isolé
- 4 steaks conditionnés sous vide, non-isolé
- 4 steaks conditionnés sous vide, isolé
- 4 steaks conditionnés sous vide, conservés à -40°C
(échantillons témoins)

La méthode d'analyse sensorielle retenue dans notre étude est la méthode de NOTATION. Les dégustateurs donnent une note pour chaque échantillon selon leur appréciation de la qualité du produit par rapport à un échantillon témoin.

Les prélèvements ont été effectués toutes les 3 semaines pour la conservation à -10°C et tous les 3 mois pour les conservations à -15 et -20°C. Le tableau VI.4 résume le nombre et la périodicité des prélèvements.

Tableau VI.4 Le nombre et la périodicité des prélèvements

TEMPERATURE °C	TEMPS DE CONSERVATION POUR CHAQUE PRELEVEMENT				
	1	2	3	4	5
-10	3s	6s	9s	12s	-
-15	3m	6m	9m	12m	-
-20	3m	6m	9m	12m	15m

s = semaines

m = mois

VI.3.1.2 Analyses organoleptiques

Les analyses organoleptiques ont été réalisées par un jury de 8 dégustateurs entraînés du laboratoire CNEVA. Ces analyses sont conformes à la norme : "ANALYSE SENSORIELLE - METHODOLOGIE DIRECTIVES GENERALES".

L'évaluation de la qualité des échantillons a été faite par référence à un témoin conditionné sous vide et conservé à -40 °C, température constante.

(a) Cuisson des steaks

Les 5 steaks (4 essais et 1 témoin) sont cuits simultanément sur un grill professionnel "GARLAND" sans adjonction de sel ni de graisse. Le grill est préchauffé jusqu'à ce que la température de la plaque chauffante atteigne 230 °C (voyant de thermostat éteint). La plaque chauffante est préalablement huilée (huile d'arachide). Le temps de cuisson est de 8 minutes (les steaks sont retournés à mi-cuisson, soit après 4 minutes). La température des steaks à coeur en fin de cuisson est de 55 °C à 65 °C.

(b) Modalités de la dégustation

-Jury de dégustateurs :

Le jury est composé de 8 personnes sélectionnées et participant régulièrement aux séances d'analyse sensorielle.

-Conditions d'ambiance :

Les tests d'évaluation sensorielle se sont déroulés le matin entre 11 heures et 12 heures. Les dégustateurs sont placés dans des boxes individuels normalisés, situés dans une salle d'analyse sensorielle, ventilée, insonorisée et isolée des odeurs extérieures. La température d'ambiance est de 22 °C environ; chaque dégustateur dispose d'eau de source et de pain.

-Mode de présentation des steaks aux dégustateurs:

Les 5 steaks sont présentés dans un ordre aléatoire aux dégustateurs sur des assiettes en porcelaine préchauffées. Un témoin est identifié par

la lettre T et les 4 steaks-essais par un numéro à 3 chiffres, pris au hasard dans un table et inscrit sur l'assiette.

(c) Questionnaire

Le questionnaire est subdivisé en 2 parties (voir figure VI.7)

-Analyse des caractéristiques:

GOUT :- Ensemble des sensations gustatives, olfactives et de sensibilité chimique commune perçue lorsque l'aliment ou la boisson est dans la bouche.

- Propriété des produits qui provoquent ces sensations.

ODEUR :- Sensation perçue par l'organe olfactif en flairant certaines substances volatiles.

CARACTERE RANCE :- La flaveur de rance est définie par analogie avec la flaveur caractéristique et typique de l'acide butyrique.

Pour chaque caractéristique, le dégustateur place les 4 échantillons par leur numéro sur une échelle non structurée. L'évaluation est réalisée par rapport au témoin placé arbitrairement au milieu d'une échelle non structurée. La partie droite de l'échelle correspond à une appréciation de la caractéristique moins bonne que le témoin, la partie gauche à une appréciation meilleure.

-Classement global par rang:

Les 5 échantillons (y compris le témoin) sont classés par ordre de préférence.

(d) Interprétation des résultats

Analyse des caractéristiques : Les échelles non structurées ont 10 cm. de long. Nous attribuons la valeur 50 au témoin placé arbitrairement au centre de l'échelle, la valeur 0 à l'origine et la valeur 100 à

l'extrémité. La mesure de la distance du point, où figure l'échantillon, à l'origine donne une note de 0 à 100. Pour chaque caractéristique et chaque échantillon, les notes moyennes sont calculées.

Une analyse de variance (LA PLUS PETITE DIFFERENCE SIGNIFICATIVE, LSD) permet d'évaluer l'influence des facteurs (dégustateur, amplitude, conditionnement et durée de conservation) pris séparément ou l'interaction de ceux-ci sur les notes moyennes. Les différences significatives de ces notes sont également testées par la méthode LSD.

ANALYSE SENSORIELLE DE STEAK HACHE

Nom :

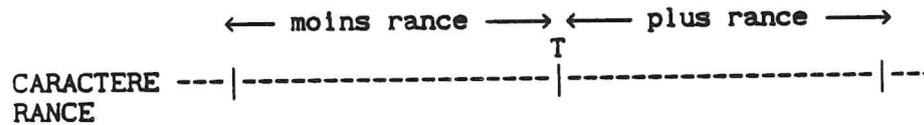
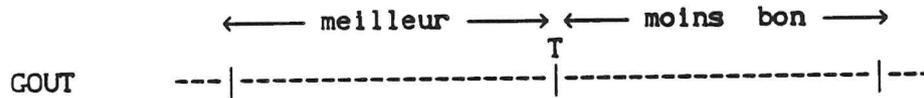
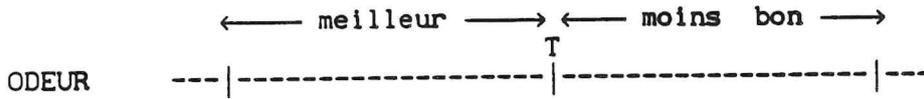
Prénom :

Date :

Codes des échantillons :

1. ANALYSE DES CARACTERISTIQUES

Vous disposez d'un témoin noté T et 4 échantillons codés. Vous devez déguster chaque échantillon par rapport au témoin. Le témoin est placé arbitrairement au milieu d'une échelle non structurée. La partie droite de l'échelle correspond à une appréciation de la caractéristique moins bonne que le témoin, la partie gauche à une appréciation meilleure.



2. CLASSEMENT GLOBAL PAR RANG

Classez les produits dans l'ordre de vos préférences, y compris le témoin.

n°1	n°2	n°3	n°4	n°5

Figure VI.7 Questionnaire-type d'analyse sensorielle des steaks hachés

VI.3.2 Analyse microbiologique

VI.3.2.1 Mode de prélèvement des échantillons

Dans notre étude les analyses microbiologiques ont été faites pour vérifier la qualité hygiénique des échantillons au début et à la fin d'une période de conservation. Les échantillons prélevés sont ceux des 4 cas du conditionnement qui ont subi la fluctuation maximale et minimale de la température de conservation.

Quant aux échantillons témoins, ils sont prélevés pour les analyses microbiologiques après 3, 12 et 15 mois de conservation (i.e. fin de la conservation pour respectivement les cas -10, -15 et -20°C).

VI.3.2.2 Modalités des analyses microbiologiques

Les analyses microbiologiques ont été réalisées sur 3 échantillons correspondant à chaque cas d'étude. Les techniques utilisées sont décrites dans la norme AFNOR NF V04 501 et dans l'annexe 2 de l'arrêté du 21 décembre 1979, elles sont résumées ci-après.

(a) Mode de prélèvement

Les steaks sont décongelés individuellement dans leur emballage d'origine. La décongélation a lieu à l'air ambiant, à une température de 23 ± 2 °C dans un temps inférieur à 2 heures. Les unités sont prélevées avant le stade de l'exsudation (température voisine de 0 °C)

Les steaks sont dégagés de leur emballage dans des conditions aseptiques, sous hotte à flux laminaire. Au moyen d'une cuiller stérile, deux prises d'essai d'environ 10 grammes et 25 grammes (pour la recherche de salmonelles) sont réalisées et disposées dans deux sacs plastiques stériles préalablement tarés.

(b) Suspension mère et dilutions décimales

Avant d'effectuer les dilutions décimales, la suspension mère est laissée 30 minutes à 25 °C de manière à revivifier les microorganismes sensibles à la congélation.

Un volume de diluant égal à 9 fois, en millilitre, la masse en gramme de la prise d'essai est ajouté dans les sacs stériles (dilution au 1/10). Les suspensions sont homogénéisées au moyen d'un homogénéisateur à pale.

La dilution au 1/100 est réalisée en transférant à l'aide d'une pipette stérile 1 millilitre de la suspension mère au 1/10 (10 g/ 90 ml) dans 9 millilitres de diluant stérile. Les dilutions suivantes sont effectuées en transférant 1 millilitre de la dilution au 1/100 dans 9 millilitres de diluant stérile afin d'obtenir la dilution au 1/1000 et ainsi de suite jusqu'à la dilution au 1/100 000.

(c) Techniques de recherche

Les germes dénombrés sont les suivants :

- micro-organismes mésophiles aérobies (30 °C)
- *Salmonella*
- Anaérobies sulfito-réducteurs
- Coliformes fécaux
- *Staphylococcus aureus*

Les techniques utilisées sont résumées dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5 Techniques de recherche microbiologique

Germe recherché ou dénombré	Milieu	Incubation		Lecture
		°C	Temps	
<i>Salmonella</i>	préenrichissement: EPT [*]	37	18h	colonies transparentes sur milieu rouge colonies transparentes ou à centre noir
	enrichissement: 2 milieux	2 températures	} 24 et 48 h	
	-bouillon au sélénite -bouillon au tétrathionate	37 43		
	isolement: 2 milieux - gélose au vert brillant et au rouge de phénol - gélose SS ^{**}	37	18 à 24 h idem	
identification				
<i>S. aureus</i>	- gélose Baird-Parker	37	48	colonies noires avec auréole transparente (24h) et auréole opaque (48h) (épreuve de la coagulase)
Anaérobies sulfite-réducteurs	- gélose TSN ^{**}	46	18 à 24 h	colonies noires de diamètre supérieur à 1 mm
Coliformes fécaux	- gélose désoxycholate lactose	44	24 h	colonies rouges de diamètre supérieur à 0,5 mm
Micro-organismes aérobies à 30 °C	- gélose standard pour dénombrement	30	72 h	toutes les colonies

(d) **Interprétation des résultats**

Les résultats sont interprétés conformément à l'arrêté du 21 décembre 1979.

Le lot est considéré "satisfaisant" lorsque les trois unités analysées sont dans la classe 1.

Le lot est considéré "non satisfaisant" lorsqu' une unité sur les trois analysées est dans la classe 3 ou lorsque les trois unités sont dans la classe 2.

Dans les autres cas, c'est-à-dire lorsque 1 ou 2 unités sont dans la classe 1 et que 1 ou 2 unités sont dans la classe 2, le lot est jugé "acceptable".

CLASSE 1 : signifie absence de *Salmonella* et autres résultats inférieurs à 3 fois le critère.

CLASSE 2 : signifie absence de *Salmonella* et au moins 1 autre résultat compris entre 3 fois et 10 fois le critère.

CLASSE 3 : signifie présence de *Salmonella* et/ou au moins 1 résultat supérieur à 10 fois le critère.

Tableau VI.6 Critères du dénombrement des germes pour les analyses microbiologiques des steaks hachés

GERMES	CRITERE
<i>Salmonella</i>	absence (25 grammes du prélèvement)
<i>Staphylococcus aureus</i>	< 100 / gramme
Anaérobies sulfito-réducteurs	< 30 / gramme
Coliformes fécaux	< 100 / gramme
Micro-organismes aérobies	< 5×10^5 / gramme

VI.3.3 Oxydation des lipides

VI.3.3.1 Généralités

Pour suivre l'évolution de l'oxydation des lipides dans les aliments, il serait préférable de réaliser le test sur les aliments plutôt que sur les matières grasses extraites (TARLADGIS et col., 1960); il permet en effet la mesure des produits d'oxydation des lipides ainsi que celle des phospholipides et des lipides liés aux protéines (lipoprotéines). Les 2 dernières ne sont pas extraites par les solvants des lipides.

Le test de TBA est la méthode la plus utilisée et se réalise directement sur les aliments. Il a été effectué par plusieurs chercheurs (TARLADGIS et col., 1960; IGENE et col., 1979; GREEN et CUMUZE, 1981); il est reconnu comme une méthode objective pour suivre la dégradation de la qualité des produits pendant leur conservation, en parallèle avec l'analyse organoleptique, méthode subjective. Ils ont noté une corrélation relativement bonne des résultats entre les 2 méthodes.

TEST DE TBA

Le principe du test de TBA est d'extraire les produits d'oxydation des acides gras insaturés, et de les faire réagir avec l'acide thio-2-barbiturique (TBA), qui donne un complexe coloré en rose. Le dosage spectrophotométrique de ce complexe permet de déterminer l'oxydation des lipides. SINNHUBER et YU (1958) ont identifié ce complexe. Il résulte de la condensation de 2 molécules de TBA et d'une molécule d'aldéhyde malonique (autrement dit "malonaldéhyde" ou MA), produit secondaire de l'oxydation des acides gras insaturés possédant 3, ou plus, doubles liaisons. Par ce test, le degré d'oxydation des lipides est exprimé en milligramme de MA par kilogramme de produit, Taux de TBA.

Le test de TBA peut être réalisé suivant 3 méthodes :

- 1) Réalisation directe sur le produit (SINNHUBER et YU, 1958)
- 2) Méthode d'extraction (WITTE et col., 1970)
- 3) Méthode de distillation (TARLADGIS et col., 1960)

1. Réalisation directe sur le produit

Cette méthode se fait en chauffant le produit avec l'acide thio-2-barbiturique (TBA) en présence des acides chlorhydrique et trichloracétique, et en extrayant le complexe coloré à l'éther de pétrole pour le dosage spectrophotométrique.

Etant donné que dans cette méthode le produit est chauffé sur un temps relativement long, dans un milieu très acide, des réactions secondaires (notamment l'oxydation des lipides) peuvent se produire, donnant aussi un taux de TBA plus élevé. Cette méthode n'est donc pas couramment utilisée.

2. Méthode d'extraction

WITTE et col. (1970) ont proposé une méthode pour éviter les effets secondaires de la méthode précédente en travaillant à basse température (4°C). Elle consiste à extraire le MA du produit à l'aide des acides, par exemple acides chlorhydrique et trichloracétique. L'obtention de l'extrait de MA se fait par filtration sous vide.

Cette méthode semblait bien adaptée à la nature de nos échantillons. Mais elle n'a pas pu être retenue car le filtrat était trouble, en raison de la teneur élevée en matière grasse dans la viande.

3. Méthode de distillation

Cette méthode consiste à distiller dans un bref délai le produit, préalablement homogénéisé avec de l'eau distillée, dans l'appareil de KJELDAHL. Le distillat obtenu réagit avec le réactif TBA pour la mesure spectrophotométrique du complexe coloré.

TARLADGIS et col. (1960) ont recommandé de distiller le produit dans le plus bref délai possible (10 minutes) pour éviter les réactions secondaires constatées dans la première méthode. Dans ce cas, RHEE (1978) a montré que la distillation de la viande de boeuf ne conduit pas à davantage d'oxydation des lipides.

D'autre part cette méthode élimine le problème de l'extrait trouble, trouvé dans la deuxième méthode. Elle est donc adaptée à l'analyse des

produits carnés dont la teneur en matière grasse est importante. Toutefois, elle doit être modifiée dans le cas des produits de charcuterie, tels que le jambon, et le bacon, car les nitrates empêchent la réaction entre le MA et le TBA.

Nous avons donc adopté cette méthode dans notre étude pour suivre l'évolution de l'oxydation des lipides dans les steaks hachés surgelés au cours de leur stockage.

VI.3.2.2 Matériels et méthodes

(a) Réactifs

1 TBA réactif : Préparer la solution de 0,02 M acide thio-2-barbiturique avec l'eau distillée en la chauffant modérément dans un bain-marie pour dissoudre complètement l'acide. Cette préparation doit se faire juste avant usage.

2 Solution de HCl 4N : diluer l'acide HCl concentré (37%) à l'aide de l'eau distillée pour obtenir la solution de la concentration de 4N.

3 TEP standard : Préparer la solution de tétra-1,1,3,3-éthoxypropane (TEP) 1×10^{-3} M en diluant 0,220 grammes de TEP standard avec l'eau distillée dans une fiole jaugée d'un litre.

(b) Appareils

- Un ensemble de distillation Kjeldahl, type vertical "KJELTEC SYSTEM 1002 DISTILLING UNIT", dont la vitesse de distillation peut être modifiée, est utilisé pour séparer le MA de la viande. L'obtention de 50 ml de distillat ne se fait qu'en 2 minutes à vitesse maximale.

- Un homogénéisateur "Turrax" avec régulateur de vitesse électronique intégré 8 000 à 24 000 t/mn en continu.

- Un spectrophotomètre "VARIAN TECHTRON UV-VIS model 635"

(c) Préparation de la courbe d'étalonnage de MA

Le taux de TBA était arbitrairement exprimé par l'unité de l'absorbance du spectrophotomètre. Du fait des diversités des méthodes employées, il était impossible de communiquer ou de comparer les résultats d'un laboratoire à l'autre. Comme le MA à l'état pur est instable, il se détruit rapidement. SINNHUBER et YU (1958) ont proposé d'utiliser le TEP comme réactif d'étalonnage. L'hydrolyse acide de ce réactif donne le MA. Le taux de TBA est exprimé en milligramme de MA/kilogramme de viande.

Nous avons préparé la courbe d'étalonnage de MA par absorbance en faisant les dilutions convenables de solution TEP $10^{-3}M$ pour obtenir les concentrations de 10^{-8} à 10^{-7} mole de MA par 5 ml. Ces dilutions ont été réalisées en transférant à l'aide d'une pipette 2 à 20 ml de solution TEP $10^{-4}M$ dans la fiole jaugée de 100 ml. Nous y avons ajouté 2,5 ml de HCl 4N et complété le volume par de l'eau distillée.

Nous avons prélevé 5 ml de chaque dilution et mélangé avec 5 ml de réactif TBA 0,02 M dans un tube à essai. Ce mélange a été chauffé dans un bain-marie à 100 °C pendant 35 minutes et refroidi pendant 10 minutes avec l'eau du robinet. La mesure d'absorbance au spectrophotomètre du complexe coloré a été faite à la longueur d'onde 538 nm (cf Figure VI.8).

(d) Détermination du taux de MA par distillation

Le taux de MA représente la fraction mesurable de MA dans le produit sur le total. Ce taux doit être déterminé dans chaque laboratoire car il dépend du processus utilisé, de la vitesse de distillation et de la nature des produits. Il prend en compte l'effet de la distillation elle-même ainsi que celui de la réaction probable entre le MA et le produit pendant la manipulation. SUI et DRAPER (1978) ont constaté que le taux de MA en présence de la viande est inférieur à celui obtenu sans viande. Ils ont noté qu'il y avait rétention de MA par les protéines ou d'autres composés de la viande. TOMAS et FUNES (1987) ont également constaté une baisse de ce taux lorsque soit la viande, soit l'exudat de viande est inclu dans le processus.

Nous avons déterminé le taux de MA avec ou sans viande. Sans viande, les dilutions ont été préparées de la même façon que pour l'étalonnage. Dans le cas contraire, nous avons ajouté, dans la viande préalablement

homogénéisée avec l'eau distillée, du MA de manière à obtenir un mélange de concentration finale de 10^{-8} à 10^{-7} mole de MA par 5 ml de mélange. Nous avons suivi ensuite les étapes décrites dans la Figure VI.8, pour la détermination de l'absorbance.

(e) Détermination du TAUX de TBA des steaks hachés surgelés

Le test de TBA se fait sur 4 échantillons dans chaque cas d'étude. Deux prises d'environ 10 grammes de viande pour chaque échantillon sont réalisées. La figure VI.8 présente le déroulement du processus de ce test.

(f) Expression des résultats

Pour exprimer le Taux de TBA en mg de MA dans un kilogramme de viande, nous multiplions l'absorbance par la valeur K. Cette valeur est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de MA et du taux de MA.

$$\text{TAUX de TBA} = A \times K$$

$$K = \frac{S}{A_0} \times M_w \times \frac{10^7}{W_t} \times \frac{100}{\%R}$$

A = absorbance

$\frac{S}{A_0}$ = mole de MA/absorbance de la courbe d'étalonnage

Mw = poids moléculaire de MA, soit 72 g/mole

Wt = poids de viande, g

%R = Taux de rendement de MA

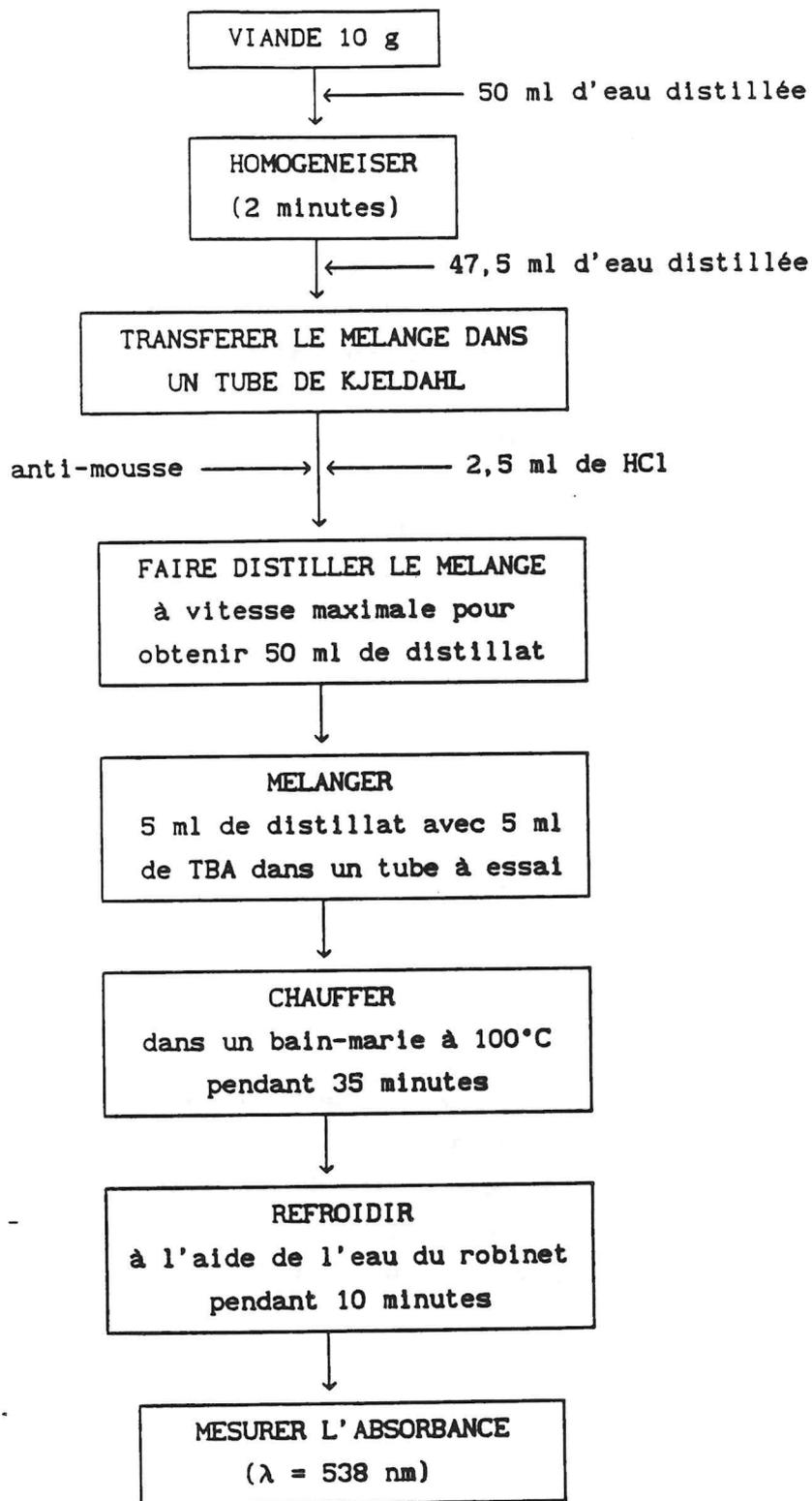


Figure VI.8 Test de TBA par distillation (d'après TARLADGIS et col., 1960 et 1964)

VI.3.4 Evaluation de la perte de masse

La perte de masse des produits surgelés se traduit par la formation de givre. Pour évaluer cette perte au cours du stockage, le givre formé dans l'emballage (sachet plastique) est oté de l'échantillon par un grattage manuel. La différence entre le poids initial de l'échantillon et celui après grattage donne la quantité de givre formé, et donc, la perte de masse de l'échantillon. La figure VI.9 donne les différentes opérations.

Les échantillons servant à l'évaluation de la perte de masse sont ceux destinés aux analyses sensorielles. La détermination de la perte de masse des échantillons a été réalisée juste avant l'analyse sensorielle. La périodicité des prélèvements reste donc identique à celle de l'analyse sensorielle dans chaque cas d'étude (cf. tableau VI.4).

VI.4 ANALYSES STATISTIQUES DES DONNEES

Les données obtenues à partir des analyses décrites § VI.3 sont traitées par l'analyse de la variance (multifacteurs) pour tester la signification des facteurs intervenant dans chaque cas, ainsi que la différence significative des moyennes. L'analyse de la variance s'effectue au moyen du programme ANOVA du logiciel STATGRAPHICS. Le modèle mathématique et le détail des calculs se trouvent dans l'annexe V.

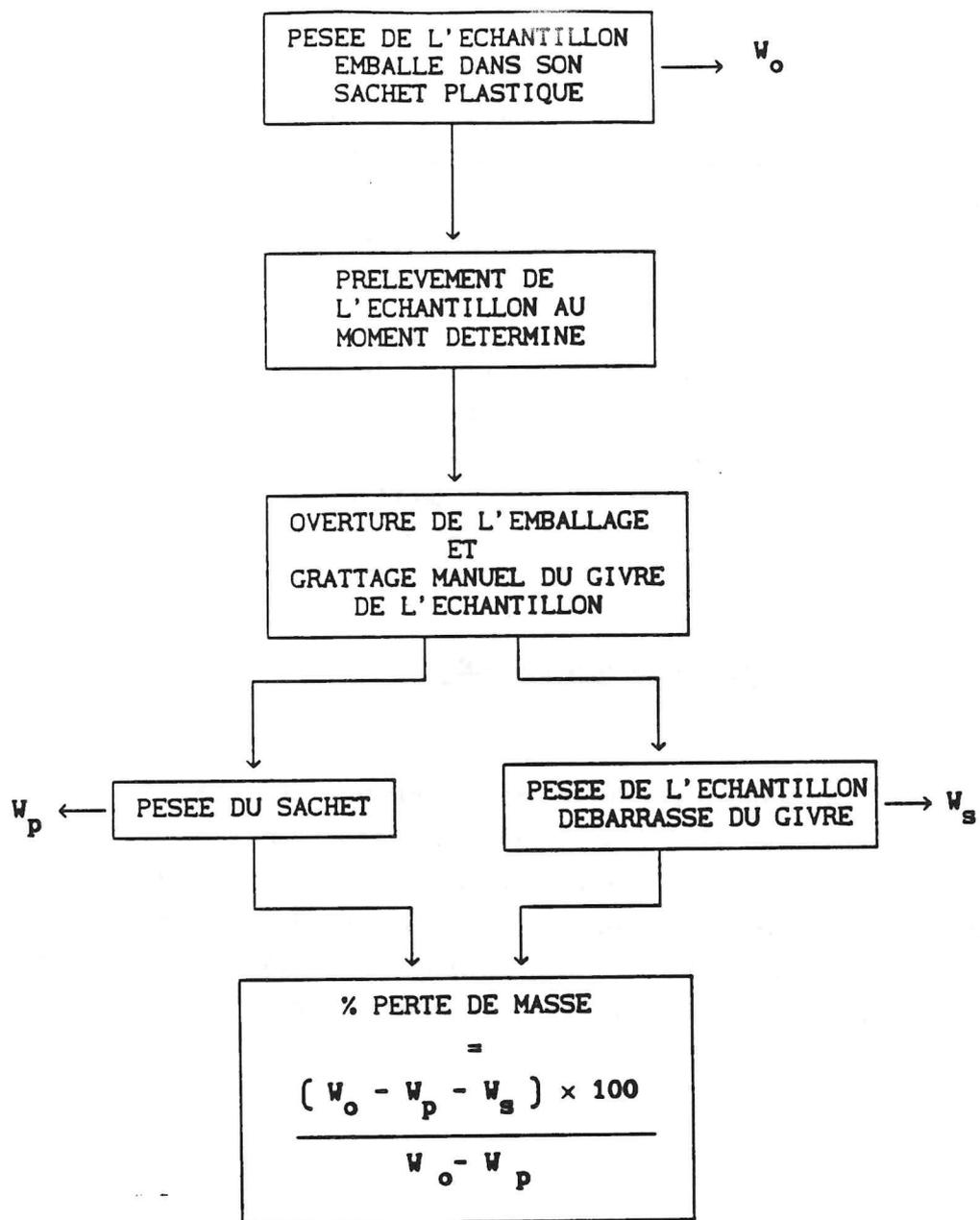


Figure VI.9 Détermination de la perte de masse

CHAPITRE V II

RESULTATS ET DISCUSSIONS

RESULTATS ET DISCUSSIONS

VII.1 ANALYSE ORGANOLEPTIQUE

En effectuant les analyses organoleptiques dans notre étude, les dégustateurs ont attribué une note de 60 à 65 aux produits dès la première perception de modification de leur qualité organoleptique. Les produits sont considérés comme mauvais (totalement rejetés) lorsque leur note est supérieure à 70.

VII.1.1 Conservation à -10°C

Les résultats sont reportés dans les tableaux I.1.1 à I.1.7 et figures I.1.1 à I.1.3 en annexe I.

Tableau VII.1 Analyse globale de la variance des notes

CARACTERISTIQUES	ODEUR	GOUT	RANCE
Facteurs			
Dégustateur (D)	ns	ns	ns
Amplitude (A)	ns	*	ns
Conditionnement (C)	**	**	**
Temps (T)	ns	**	**
Interactions			
D x A	ns	ns	ns
D x C	ns	ns	ns
D x T	ns	*	ns
A x C	ns	ns	ns
A x T	ns	ns	ns
C x T	**	ns	**

ns : non significative
* : significative à $p < 0,05$
** : significative à $p < 0,01$

Tableau VII.2 Analyse de la variance des notes pour chaque séance de l'analyse sensorielle

SEANCE	1	2	3	4
SEMAINES	3	6	9	12
ODEUR				
Dégustateur (D)	ns	ns	ns	ns
Amplitude (A)	ns	ns	ns	ns
Conditionnemnt (C)	ns	**	ns	**
D × A	ns	ns	ns	ns
D × C	ns	ns	ns	ns
A × C	ns	ns	ns	ns
GOUT				
Dégustateur (D)	ns	ns	ns	ns
Amplitude (A)	ns	ns	*	ns
Conditionnemnt (C)	**	**	**	**
D × A	ns	ns	ns	ns
D × C	ns	ns	ns	ns
A × C	ns	ns	ns	ns
RANCE				
Dégustateur (D)	ns	ns	ns	ns
Amplitude (A)	ns	ns	*	ns
Conditionnemnt (C)	**	**	**	**
D × A	ns	ns	ns	ns
D × C	ns	ns	ns	ns
A × C	ns	ns	ns	ns

a) Influence du facteur "dégustateur"

Selon les tableaux VII.1 et VII.2, le facteur "dégustateur" n'est jamais significatif quelles que soient la caractéristique (odeur, goût, caractère rance) et la durée de conservation. Nous notons une bonne concordance de notation entre tous les dégustateurs.

b) Influence du facteur "amplitude"

Statistiquement, ce facteur n'est significatif que pour la caractéristique "goût", d'après le tableau VII.1. Néanmoins, pour les 3 caractéristiques, les notes sont généralement d'autant plus élevées (le produit est d'autant moins apprécié) que l'amplitude de variation de la température est plus grande (cf tableau I.1.3). La différence n'est cependant significative qu'entre les amplitudes $\pm 0,5$ et $\pm 3^{\circ}\text{C}$ et seulement après 9 semaines de conservation, sauf pour la caractéristique "odeur" pour laquelle la différence n'est jamais significative (voir tableau VII.2)

c) Influence du facteur "conditionnement"

Quelle que soit la caractéristique, le facteur "conditionnement" est toujours significatif à $p < 0,01$. Les produits conditionnés sous vide sont mieux appréciés que ceux conditionnés sous air. La différence entre ces 2 modes de conditionnement est significative dès la 3^{ème} semaine de conservation sauf pour la caractéristique "odeur" (significative à la 6^{ème} et 12^{ème} semaine).

Bien que la différence ne soit pas significative, les produits dit "isolés", soit sous air, soit sous vide, sont généralement mieux notés que les non-isolés du même conditionnement.

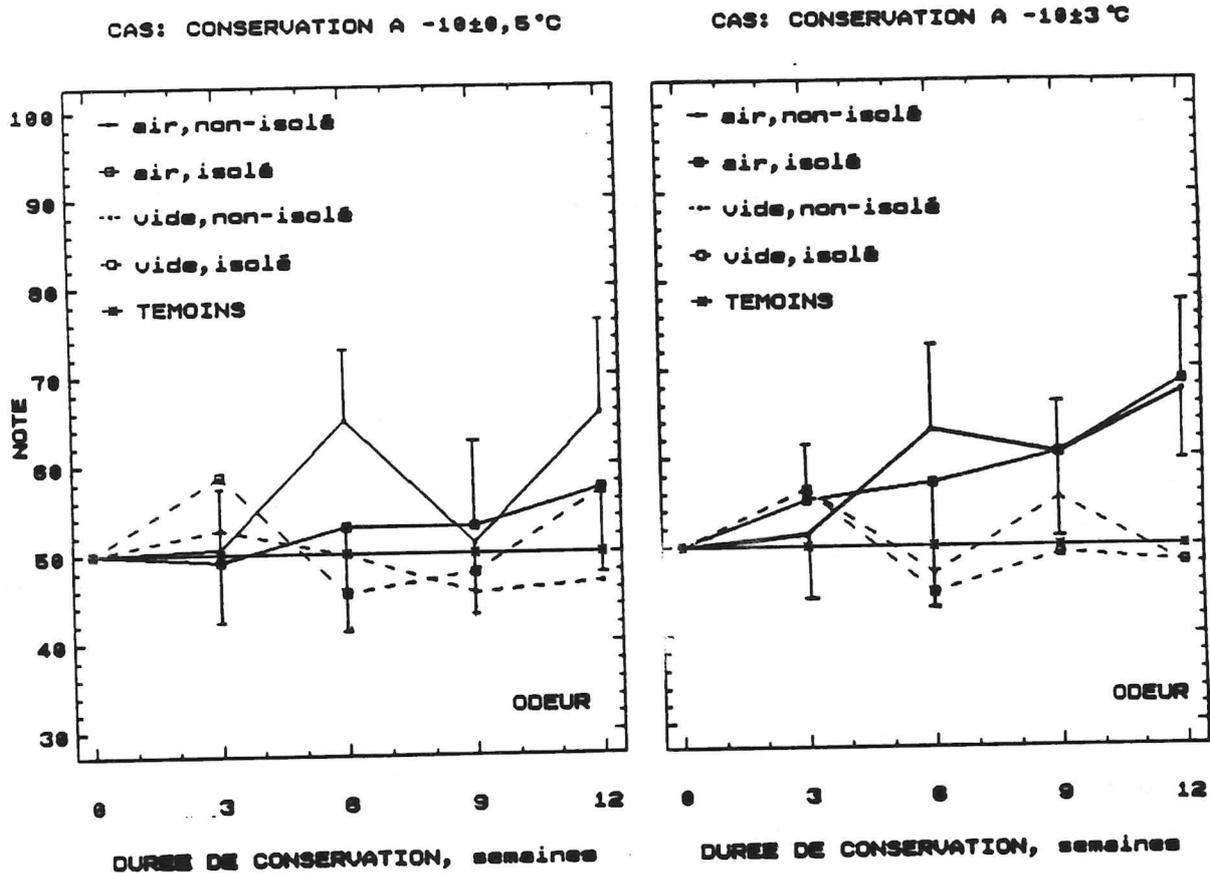
d) Influence du facteur "temps"

Au cours de la conservation, les notes pour la caractéristique "odeur" sont variables. Cela rend le facteur "temps" non significatif. La seule différence significative apparaît après 12 semaines de conservation dans le cas de l'amplitude $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Nous pouvons noter a priori que la dégradation de la caractéristique "odeur" au cours du stockage n'est pas significative quels que soient le

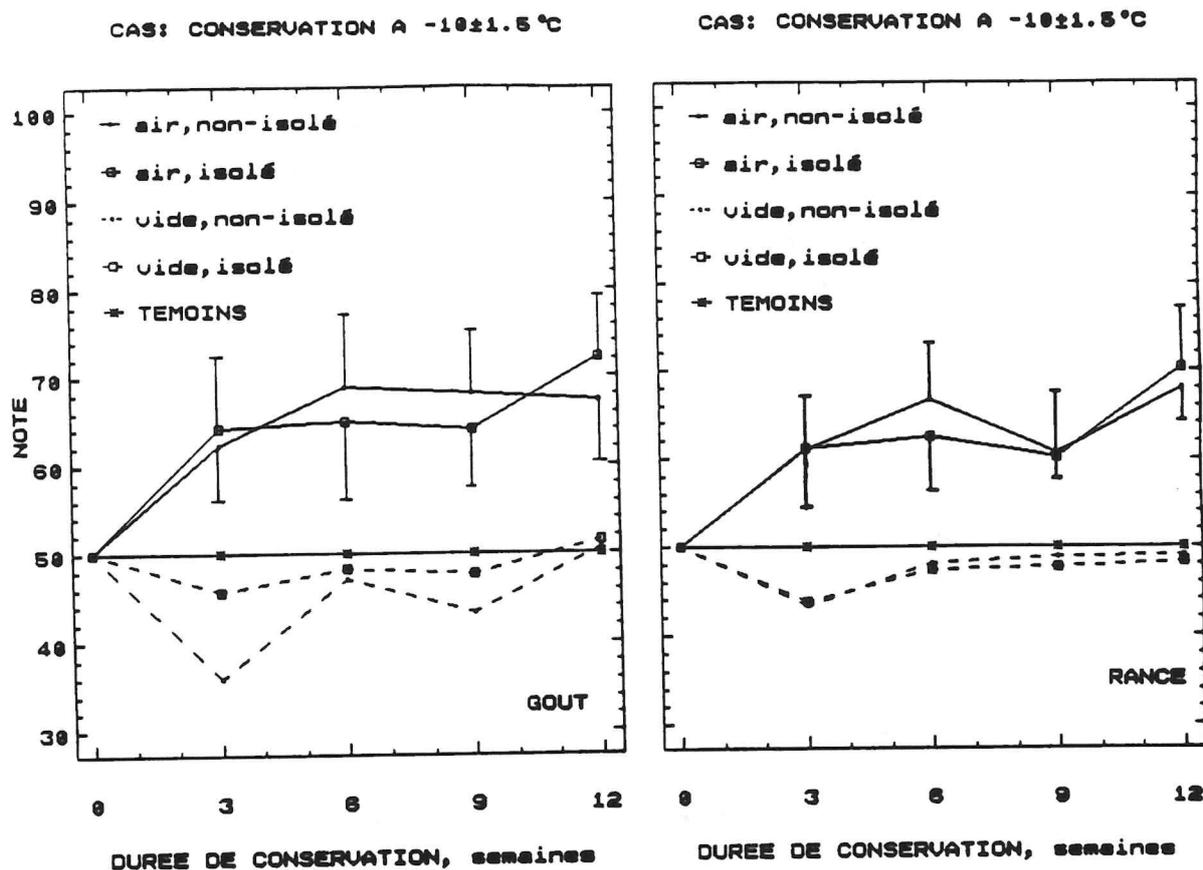
conditionnement et l'amplitude. Cela est dû à l'odeur de cuisson qui masque l'odeur de la viande. Toutefois, lorsque le produit est considéré comme mauvais, nous avons constaté que l'odeur de la viande est dominante et est perçue par les dégustateurs (cas de l'amplitude $\pm 3^{\circ}\text{C}$, à la 12ème semaine). Il est donc évident que la caractéristique "odeur" ne peut pas être un indice de modification de la qualité des produits au cours du stockage.

Figure VII.1 Evolution de la caractéristique ODEUR des steaks hachés au cours du stockage



En ce qui concerne les caractéristiques "goût" et "rance", nous avons observé une dégradation progressive au cours du temps seulement dans le cas du conditionnement sous air. Cette dégradation est pratiquement nulle pour les échantillons conditionnés sous vide. La modification de ces 2 caractéristiques permet donc d'évaluer la qualité des produits au cours de la conservation.

Figure VII.2 Evolutions des caractéristiques GOUT et RANCE des steaks hachés au cours du stockage

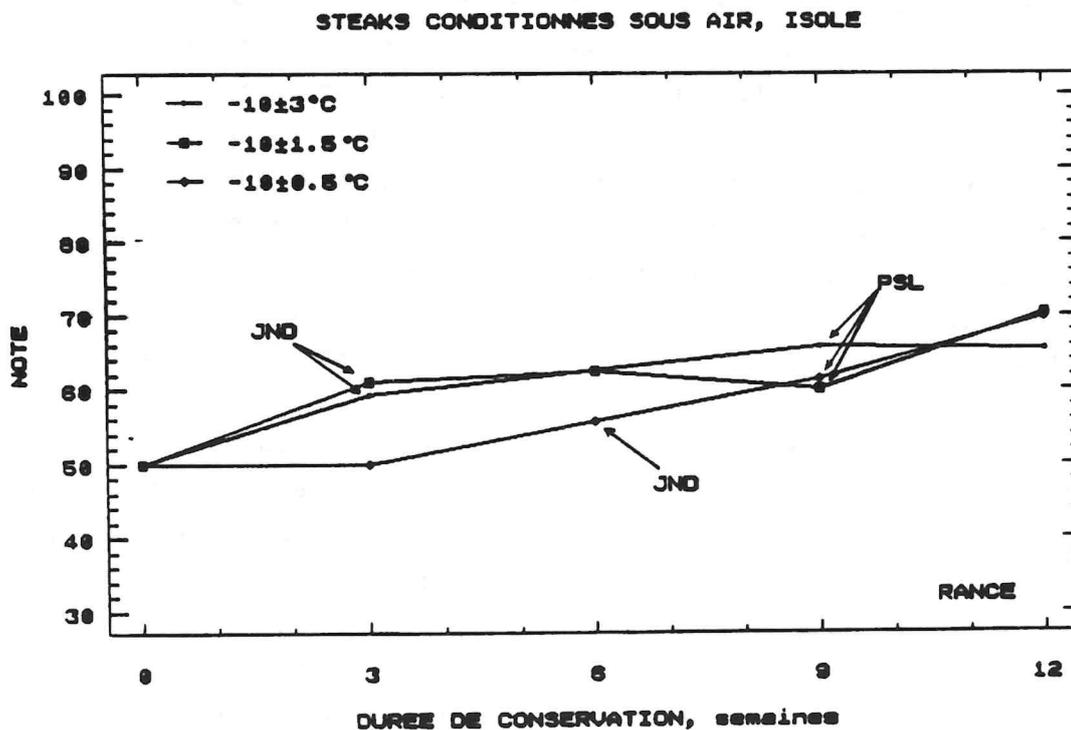
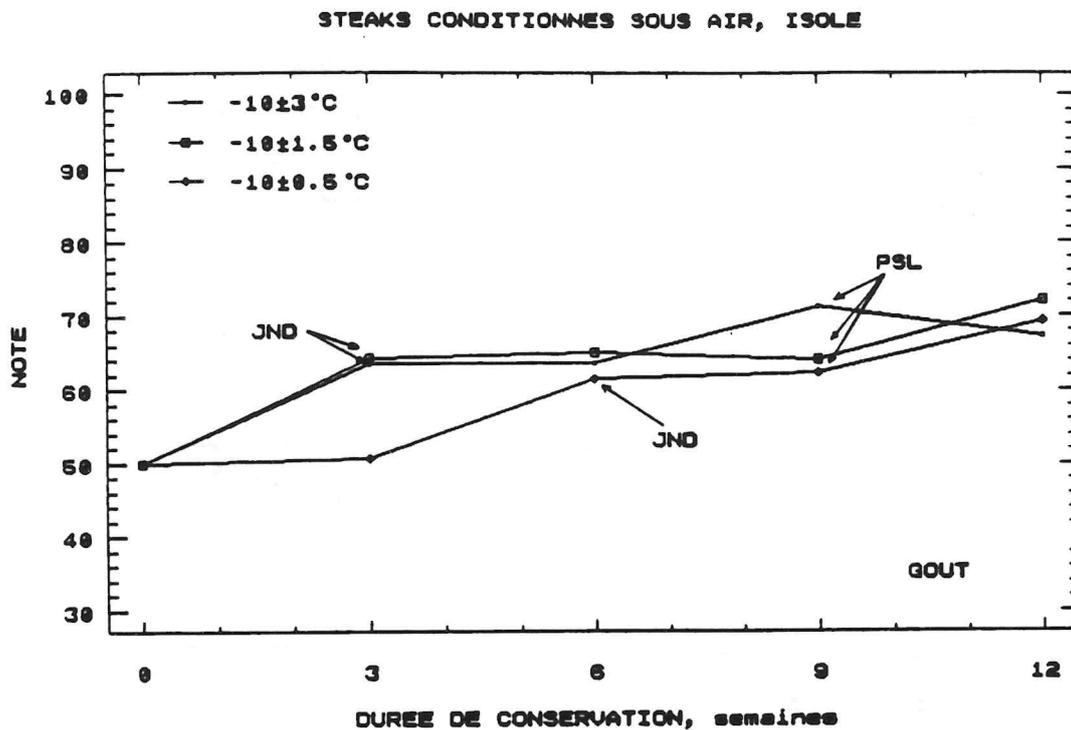


Nous pouvons conclure à partir des résultats obtenus que l'influence du conditionnement (sous air ou sous vide) joue un rôle important dans la dégradation de la qualité des steaks hachés surgelés au cours du stockage (12 semaines). La qualité des produits conditionnés sous vide n'est pas modifiée au cours du stockage de 12 semaines, bien que la température de conservation soit variable (avec l'amplitude maximale de variation $\pm 3^\circ\text{C}$) et plus élevée (-10°C) que celle de la réglementation (-18°C). Cela met en valeur l'avantage du conditionnement sous vide pour la préservation de la qualité des produits sensibles à la température et à sa variation.

Quant à l'amplitude de variation de la température, son influence est moins remarquable que dans le cas précédent. Toutefois, compte-tenu d'une bonne concordance entre les dégustateurs, la première perception de modification de la qualité (JND) des produits conditionnés sous air est observée dès la 3^{ème} semaine pour les amplitudes $\pm 1,5$ et $\pm 3^\circ\text{C}$. Par contre, avec l'amplitude $\pm 0,5^\circ\text{C}$, l'indice JND est de 6 semaines. Dans tous les cas, les produits sont tous rejetés après 9 semaines de conservation, autrement

dit l'indice PSL est de 9 semaines (voir figure VII.3).

Figure VII.3 JND et PSL des steaks hachés à la température de -10°C



VII.1.2 Conservation à -15°C

Les résultats sont présentés dans les tableaux I.2.1 à I.2.7 et figures I.2.1 à I.2.3 en annexe I.

a) Influence du facteur "dégustateur"

Comme dans le cas précédent, nous constatons une bonne concordance de notation entre les dégustateurs, car le facteur "dégustateur" n'est jamais statistiquement significatif quelles que soient la caractéristique organoleptique et la durée de conservation (cf. tableaux I.2.1 et I.2.2).

b) Influence du facteur "amplitude"

Pour la caractéristique "odeur", ce facteur n'est jamais significatif quelle que soit la durée de conservation. Par contre, il est globalement significatif à $p < 0,01$ pour les caractéristiques "goût" et "rance". Nous constatons (tableau I.2.3) que la différence est généralement significative entre les amplitudes $\pm 0,5$ et $\pm 3^\circ\text{C}$, mais elle est peu évidente entre $\pm 0,5$ et $\pm 1,5^\circ\text{C}$, ainsi qu'entre $\pm 1,5$ et $\pm 3^\circ\text{C}$. Ce facteur influe plus particulièrement sur l'indice PSL, ce qui n'est pas observé dans le cas de -10°C .

c) Influence du facteur "conditionnement"

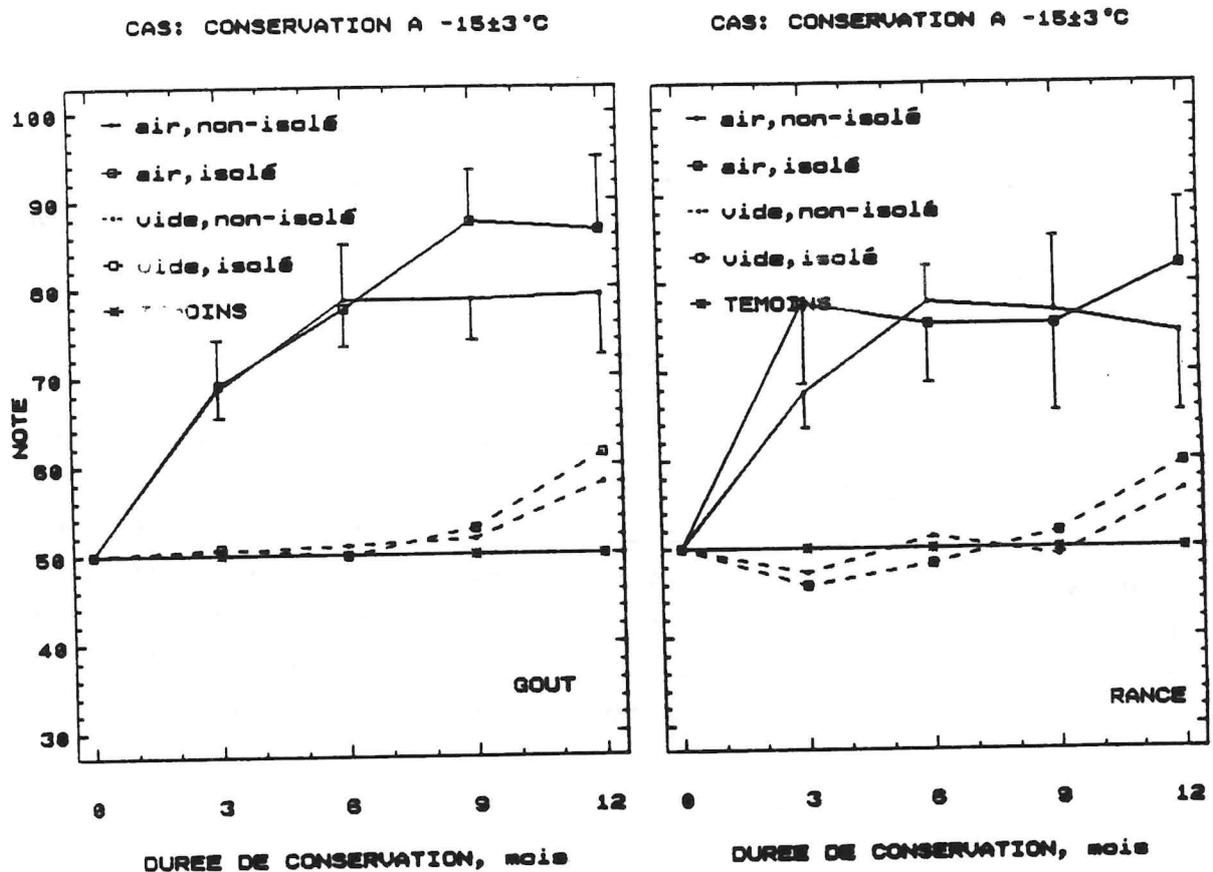
Il est statistiquement significatif à $p < 0,01$ pour toutes les caractéristiques organoleptiques quelle que soit la durée de conservation. La différence est considérable entre le conditionnement sous air et sous vide, ce qui n'est pas toujours le cas entre le cas "isolé" et "non-isolé", pour un même conditionnement. Les produits conditionnés sous vide sont mieux appréciés que les produits conditionnés sous air.

d) Influence du facteur "temps"

Ce facteur est significatif à $p < 0,01$ pour toutes les caractéristiques organoleptiques. Cependant, pour la caractéristique "odeur", l'évolution des notes au cours du temps est peu consistante. Cela est dû à l'influence de l'odeur de cuisson. Nous avons observé une dégradation progressive des caractéristiques "goût" et "rance" dans le cas du conditionnement sous air, quelle que soit l'amplitude de la variation de température. Cette

dégradation est cependant négligeable sous vide.

Figure VII.4 Evolutions des caractéristiques GOUT et RANCE des steaks hachés au cours du stockage

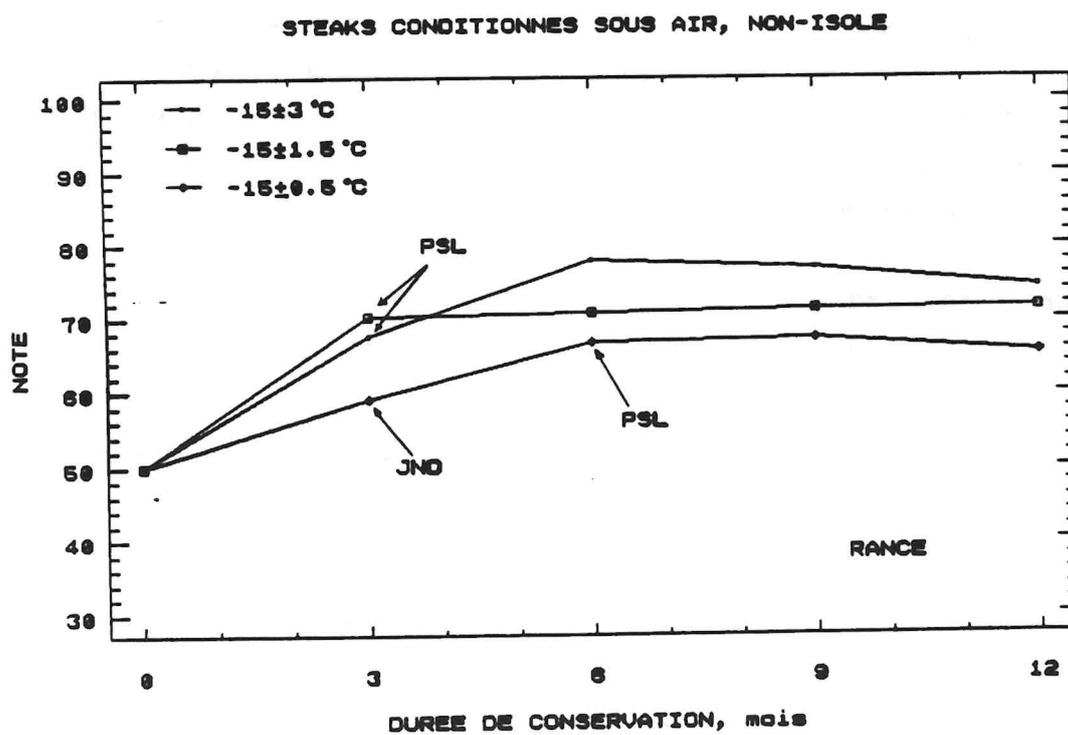
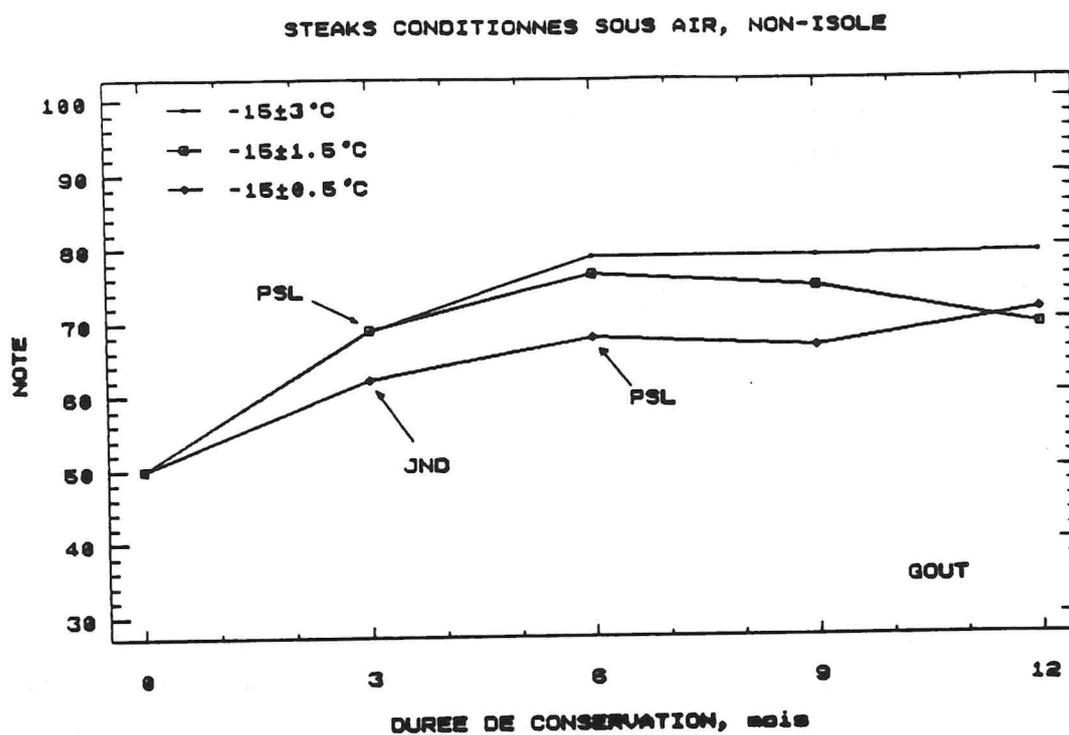


Les résultats dans cette expérimentation confirment ceux que nous avons observés pour la température -10°C . Le conditionnement sous vide possède un grand avantage pour préserver la qualité des produits. Il est utile de noter également que les produits conditionnés sous vide sont toujours jugés bons après 12 mois de conservation quelle que soit l'amplitude de la variation. (La durée de conservation à -18°C étant généralement de 9 mois)

Dans cette expérience, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

1. la durée maximale (PSL) pour conserver les steaks hachés surgelés et conditionnés sous air est de 6 mois, et l'indice JND de 3 mois, si la température de conservation est de $-15\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (figure VII.5).

Figure VII.5 JND et PSL des steaks hachés à la température de -15°C



2. lorsque l'amplitude de la variation est plus grande ($\pm 1,5$ et $\pm 3^{\circ}\text{C}$), l'indice PSL est réduit de façon considérable, soit 3 mois.

3. les produits conditionnés sous vide peuvent être conservés au moins 12 mois (sans dégradation perçue de leur qualité) quelle que soit l'amplitude de la variation ($\pm 0,5$, $\pm 1,5$, $\pm 3^{\circ}\text{C}$). Autrement dit, l'indice JND est supérieur à 12 semaines.

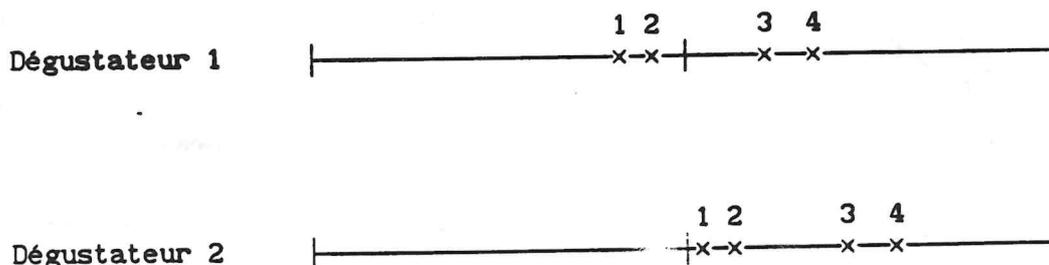
VII.1.3 Conservation à -20°C

Les résultats sont reportés dans les tableaux I.3.1 à I.3.7 et figures I.3.1 à I.3.3 en annexe I.

a) Influence du facteur "dégustateur"

Ce facteur est globalement non-significatif pour toutes les caractéristiques organoleptiques (cf. Tableau I.3.1). Cependant, le tableau I.3.2 donne la signification à $p < 0,01$ pour les caractéristiques "goût" et "rance" au 6ème mois de conservation et pour "odeur" au 15ème mois. Cela nous amène à vérifier l'aptitude des dégustateurs à évaluer la modification de la qualité des produits en fonction des traitements. Pour cela, il suffit d'examiner les interactions entre le facteur "dégustateur" et les autres. Comme aucune interaction n'est statistiquement significative, les dégustateurs ont donc la même appréciation sur la qualité des produits, mais l'importance de la notation est différente.

Observons les 2 notations réalisées par 2 dégustateurs pour une caractéristique organoleptique:



Les 2 dégustateurs ont perçu la modification de la qualité des 4

échantillons de la même façon. C'est-à-dire que les produits "1" et "2" sont mieux appréciés que les "3" et "4" par les 2 dégustateurs. Néanmoins, le dégustateur 1 a donné une note pour chaque produit moins élevée que l'autre. Cela rend le facteur "dégustateur" significatif, mais ce n'est pas le cas pour leurs interactions avec les autres facteurs (amplitude, conditionnement). Là, nous pouvons considérer que l'appréciation de la qualité du produit n'est pas théoriquement influencée par les dégustateurs, et leur notation est fiable.

b) Influence du facteur "amplitude"

Ce facteur n'est globalement significatif que pour la caractéristique "rance". Il n'a pas d'influence sur la caractéristique "odeur" pour une durée de conservation de 15 mois. La signification à $p < 0,05$ n'est apparue qu'au 9ème mois pour la caractéristique "goût"; elle peut donc être négligée.

c) Influence du facteur "conditionnement"

Comme précédemment, ce facteur est significatif pour toutes les caractéristiques organoleptiques. La différence n'est statistiquement importante qu'entre le conditionnement sous air et sous vide, elle est négligeable si nous comparons les cas dits "isolé" et "non-isolé", pour un même conditionnement. Ce facteur n'a pas d'influence sur la dégradation de la qualité des produits pendant les 3 premiers mois de conservation. A partir du 6ème mois de stockage, les produits conditionnés sous vide sont meilleurs que ceux conditionnés sous air au point de vue organoleptique.

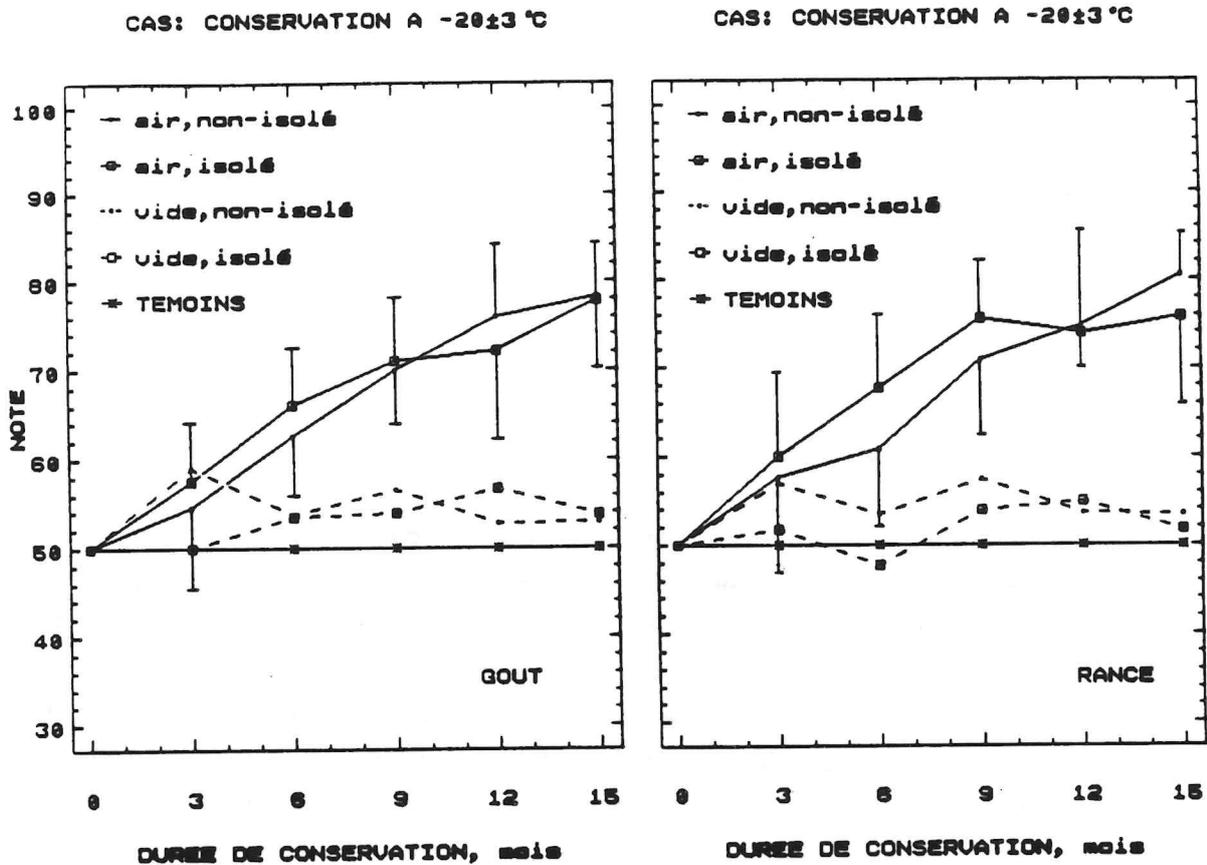
c) Influence du facteur "temps"

Le tableau I.3.1 donne la signification statistique à $p < 0,01$ pour toutes les caractéristiques organoleptiques. Dans les 2 cas précédents, nous avons trouvé une fluctuation de notes pour la caractéristique "odeur" au cours du stockage à cause de l'odeur de cuisson. Tandis que dans ce cas, nous constatons leur évolution progressive dès que les produits sont totalement mauvais (après 9 mois de conservation). Cela est lié à l'odeur désagréable des produits qui devient dominante sur l'odeur de cuisson.

Quelle que soit la caractéristique organoleptique, le facteur "temps" n'a jamais d'influence sur la dégradation de la qualité des produits

conditionnés sous vide. Cette dégradation est progressive pour les produits conditionnés sous air (notamment les caractéristiques "goût" et "rance").

Figure VII.6 Evolutions des caractéristiques GOUT et RANCE des steaks hachés au cours du stockage

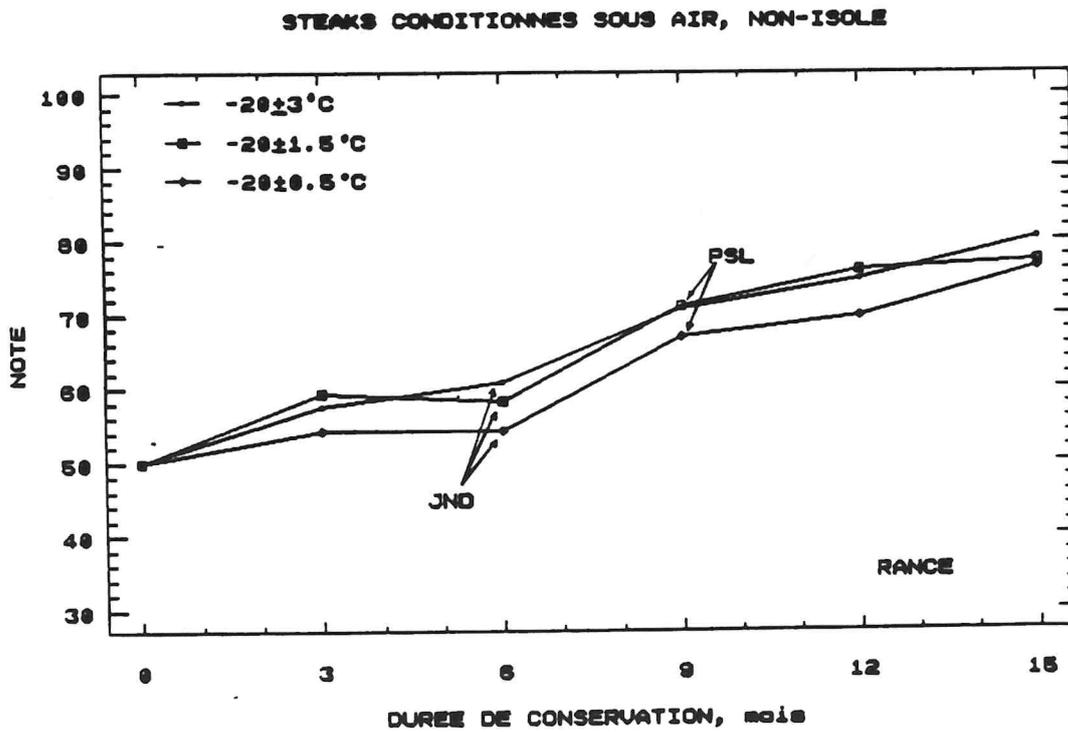
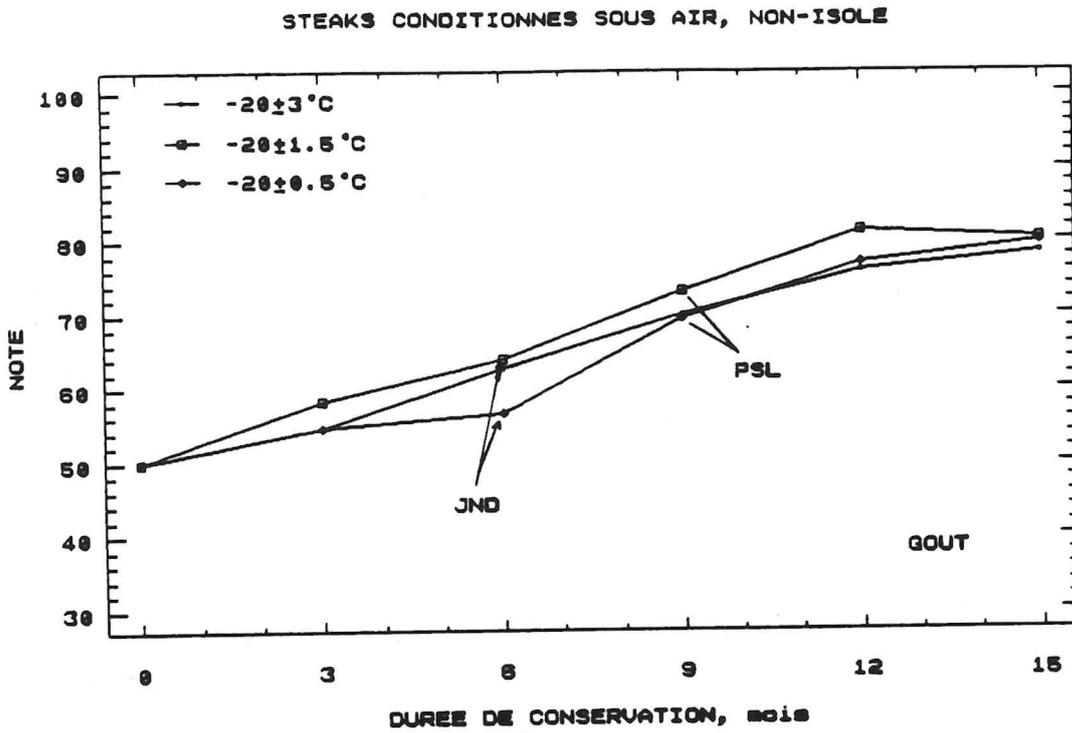


Ces résultats confirment les résultats précédents. Nous avons mis en évidence l'avantage remarquable du conditionnement sous vide pour préserver la qualité des steaks hachés surgelés. Ces produits sont toujours de bonne qualité après respectivement 12 semaines, 12 mois et 15 mois de conservation à -10 , -15 et -20°C (température constante ou variable)

En conclusion, nous remarquons que :

1. quelle que soit l'amplitude de la variation de température, l'indice PSL des steaks hachés surgelés conditionnés sous air est de 9 mois, et l'indice JND est de 6 mois (voir figure VII.7).

Figure VII.7 JND et PSL des steaks hachés à la température de -20°C



2. les steaks conditionnés sous vide peuvent être conservés à -20°C au moins 15 mois sans perception de modification de leur qualité, quelle que soit l'amplitude de la variation de température.

VII.1.4 Conservation à -10°C avec la fréquence accélérée

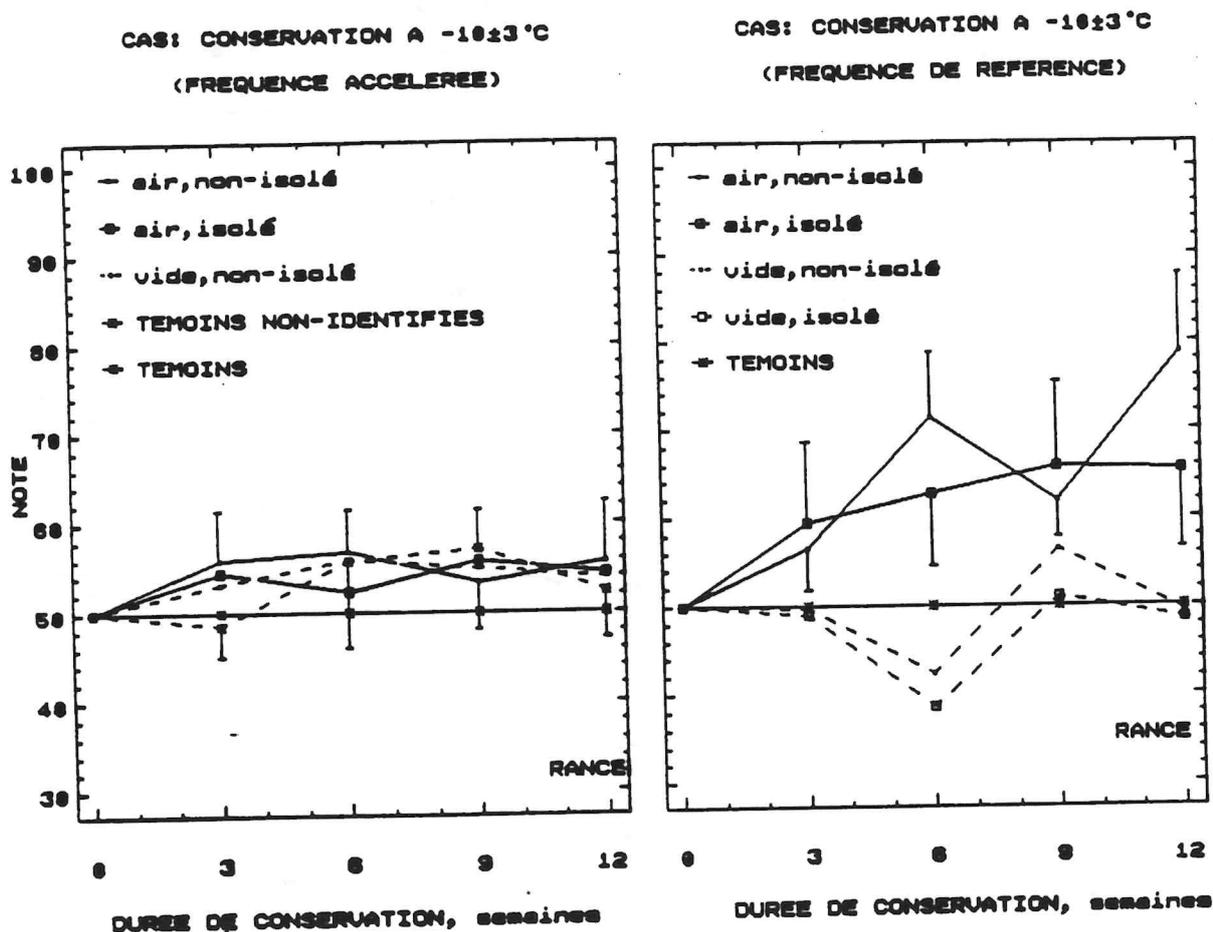
La procédure de dégustation a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, à la seule différence que les échantillons conditionnés sous vide, isolé, ont été supprimés et remplacés par d'autres échantillons témoins. Ces derniers n'ont pas été identifiés pendant la dégustation et les dégustateurs leur ont donné une note d'échantillons-test. Cela a pour but d'évaluer la fiabilité de la notation des dégustateurs. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux I.4.1 à I.4.7 et figures I.4.1 à I.4.3 en annexe I.

Aucun facteur n'est significatif. Les échantillons-test ne sont pas statistiquement différents des témoins non-identifiés, quels que soient la caractéristique, la durée de conservation, le conditionnement et l'amplitude de variation de la température. De plus, la note moyenne attribuée aux échantillons et aux témoins non-identifiés est généralement inférieure à 60, ce qui signifie que la modification de la qualité des produits n'est pas perçue sur toute la durée de conservation (12 semaines). Rappelons que la durée maximale de conservation est de 9 semaines pour une conservation à -10°C avec la fréquence de référence (cf. § I.1).

Cette expérience a permis d'élucider l'influence de la fréquence des fluctuations de température, et nous notons que :

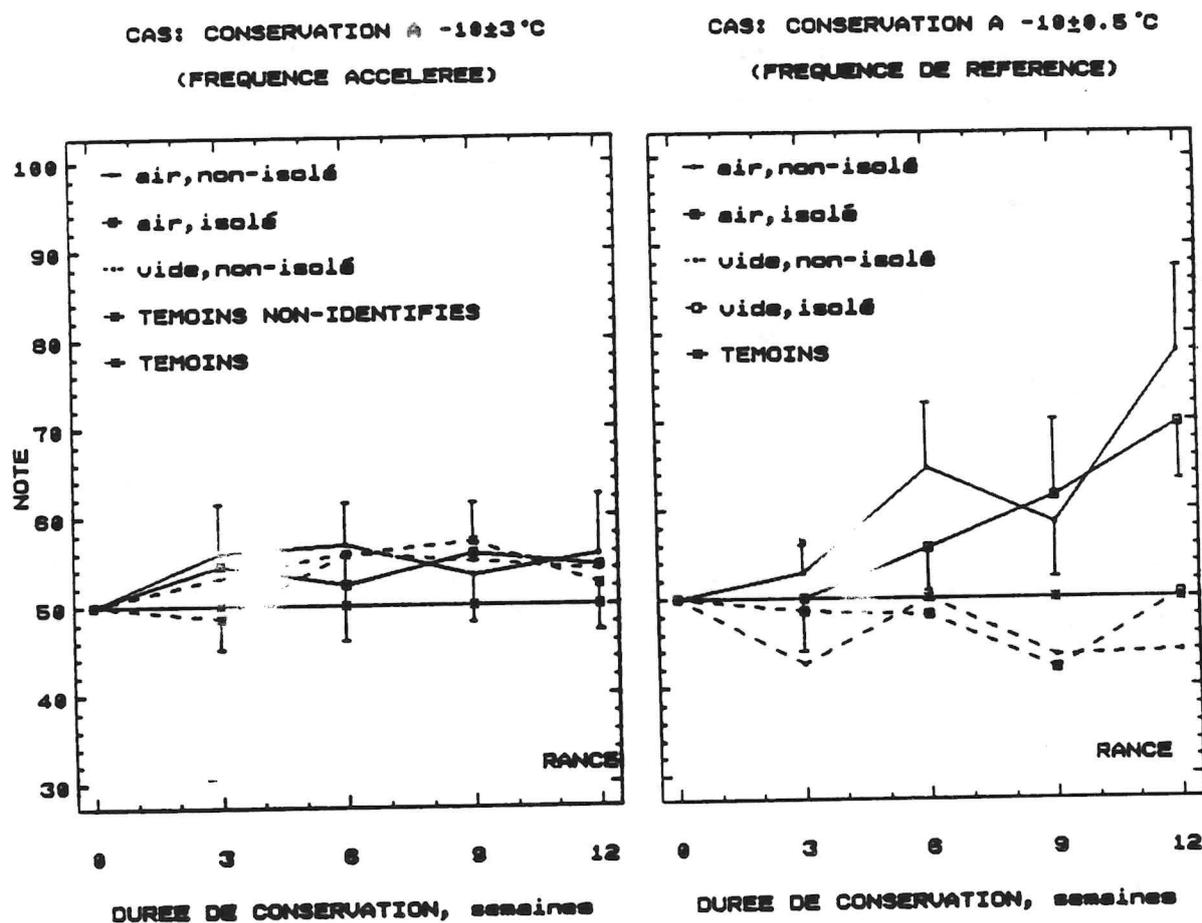
1. pour une température moyenne donnée (-10°C et cf. § I.1), quelle que soit l'amplitude de fluctuation, une fréquence accélérée présente de meilleurs résultats, au plan organoleptique, par rapport à une fréquence faible (voir figure VII.8). Par conséquent, la durée de conservation est d'autant plus longue (au moins 12 semaines pour $F = 12$ cycles/jour et 9 semaines maximum pour $F = 8$ cycles/jour).

Figure VII.8 Effet de la fréquence des fluctuations de la température sur l'évolution de la caractéristique RANCE



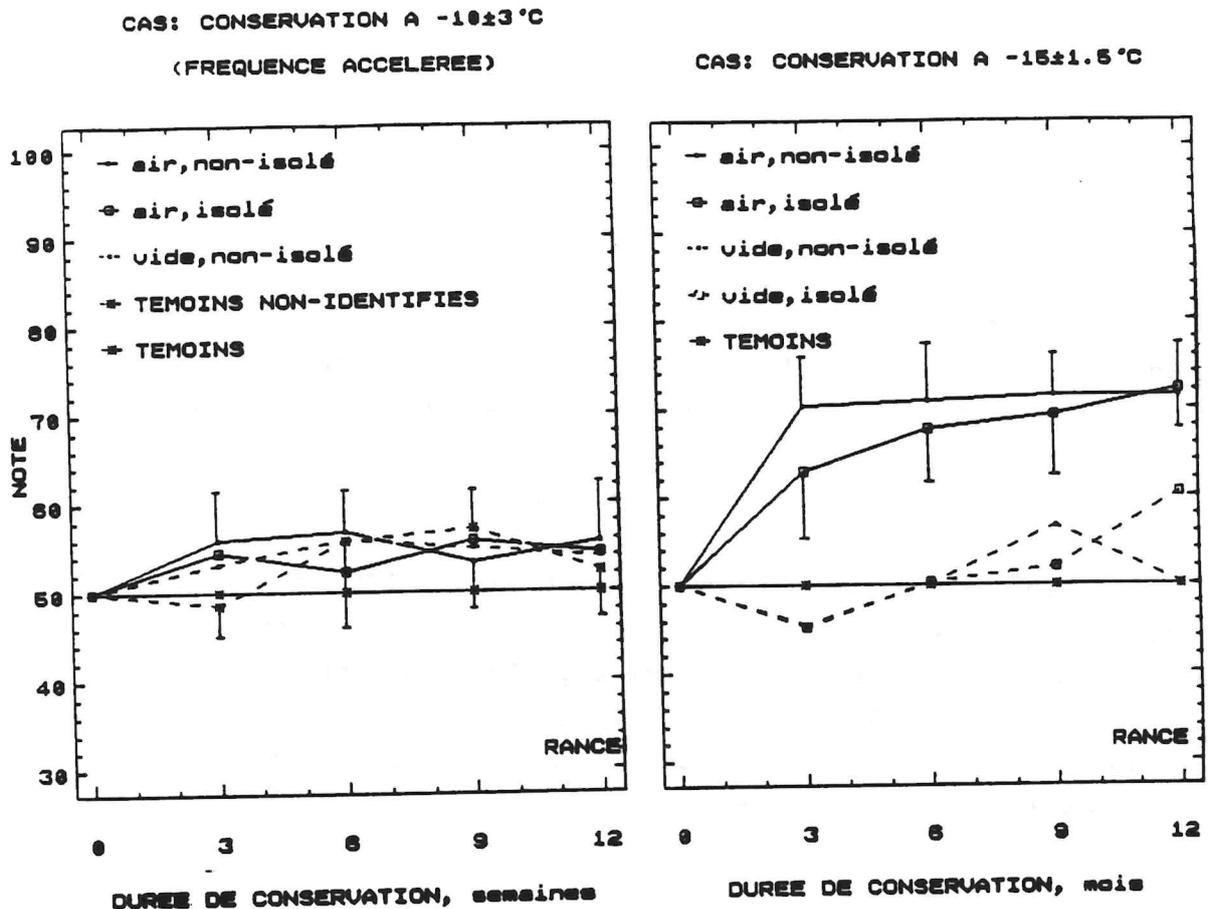
2. pour une même température (-10°C), malgré une amplitude de fluctuation de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, une fréquence élevée permet une meilleure conservation des produits surgelés par rapport à une amplitude de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (soit relativement constante) combinée à une fréquence faible (figure VII.9).

Figure VII.9 Effet de la fréquence des fluctuations de la température sur l'évolution de la caractéristique RANCE



3. pour une amplitude supérieure à $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$, une température de conservation de -10°C avec une fréquence de 12 cycles/jour entraîne une meilleure qualité organoleptique des produits par rapport à une température moyenne de -15°C combinée à une fréquence de 8 cycles/jour (figure VII.10).

Figure VII.10 Effet de la fréquence des fluctuations de la température sur l'évolution de la caractéristique RANCE



Le paramètre "fréquence" est donc déterminant pour le maintien des qualités organoleptiques des steaks hachés surgelés. Il serait souhaitable de poursuivre plus précisément cette étude afin de déterminer un optimum "Température-Amplitude-Fréquence", et donc de définir les conditions thermiques idéales de stockage des produits surgelés, quant à la préservation des qualités organoleptique et nutritionnelle. De telles conditions de

conservation des steaks hachés surgelés pourraient être proposées aux organismes de normalisation; notons que la norme actuelle stipule une température moyenne de conservation inférieure ou égale à -18°C .

VII.1.5 Simulation en vitrine

Nous présentons les résultats dans les tableaux I.5.1.1 à I.5.2.3 et figures I.5.1 à I.5.2 en annexe I.

VII.1.5.1 Entreposage à $-20\pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant 3 mois

a) Influence du facteur "dégustateur"

Notons une bonne concordance de notation entre tous les dégustateurs, puisque ce facteur n'est jamais statistiquement significatif quelles que soient la caractéristique organoleptique et la durée de conservation.

b) Influence du facteur "température"

Les températures de vitrine ($-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ et $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$) n'ont généralement d'influence que sur la modification de la caractéristique "rance" (cf. Tableau I.5.1.1). Cette influence est significative respectivement à $p < 0,05$ et $p < 0,01$ après 3 et 9 semaines en vitrine. Toutefois, elle l'est également pour la caractéristique "goût" après 9 semaines où les produits sont tous considérés de mauvaise qualité.

c) Influence du facteur "conditionnement"

Là encore, le conditionnement sous vide est très performant pour la conservation des produits par rapport au conditionnement sous air. La modification des 3 caractéristiques organoleptiques est pratiquement nulle pendant les séjours en entreposage et en vitrine. La qualité des produits conditionnés sous air se dégrade de façon importante pendant la mise en vitrine, notamment pour la température de $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$.

d) Influence du facteur "temps"

La caractéristique "odeur" n'évolue pas au cours du stockage de façon significative. En revanche, nous notons une dégradation considérable au cours du temps des caractéristiques "goût" et "rance" des produits conditionnés sous air. A partir de l'évolution des 2 caractéristiques ("goût" et "rance"), nous déterminons l'indice PSL des produits après 3 mois d'entreposage qui sont respectivement de 6 semaines et de 9 semaines pour la température de $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ et $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$. Alors que l'indice JND est de 3 semaines à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ et de 6 semaines à $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$.

VII.1.5.2 Entreposage à $-20\pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant 6 mois

Les résultats sont identiques aux précédents à l'exception du facteur "température" qui accentue la dégradation des 3 caractéristiques organoleptiques. Celles-ci se dégradent rapidement pendant le séjour en vitrine. Dès la 3^{ème} semaine dans la vitrine à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$, les produits conditionnés sous air sont tous de très mauvaise qualité et inconsommables, tandis que les produits placés dans la vitrine à $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$ sont rejetés après 6 semaines. Par contre, les produits conditionnés sous vide sont toujours jugés bons et ne sont pas différents de leurs témoins (conservés à -40°C) pendant 9 semaines en vitrine.

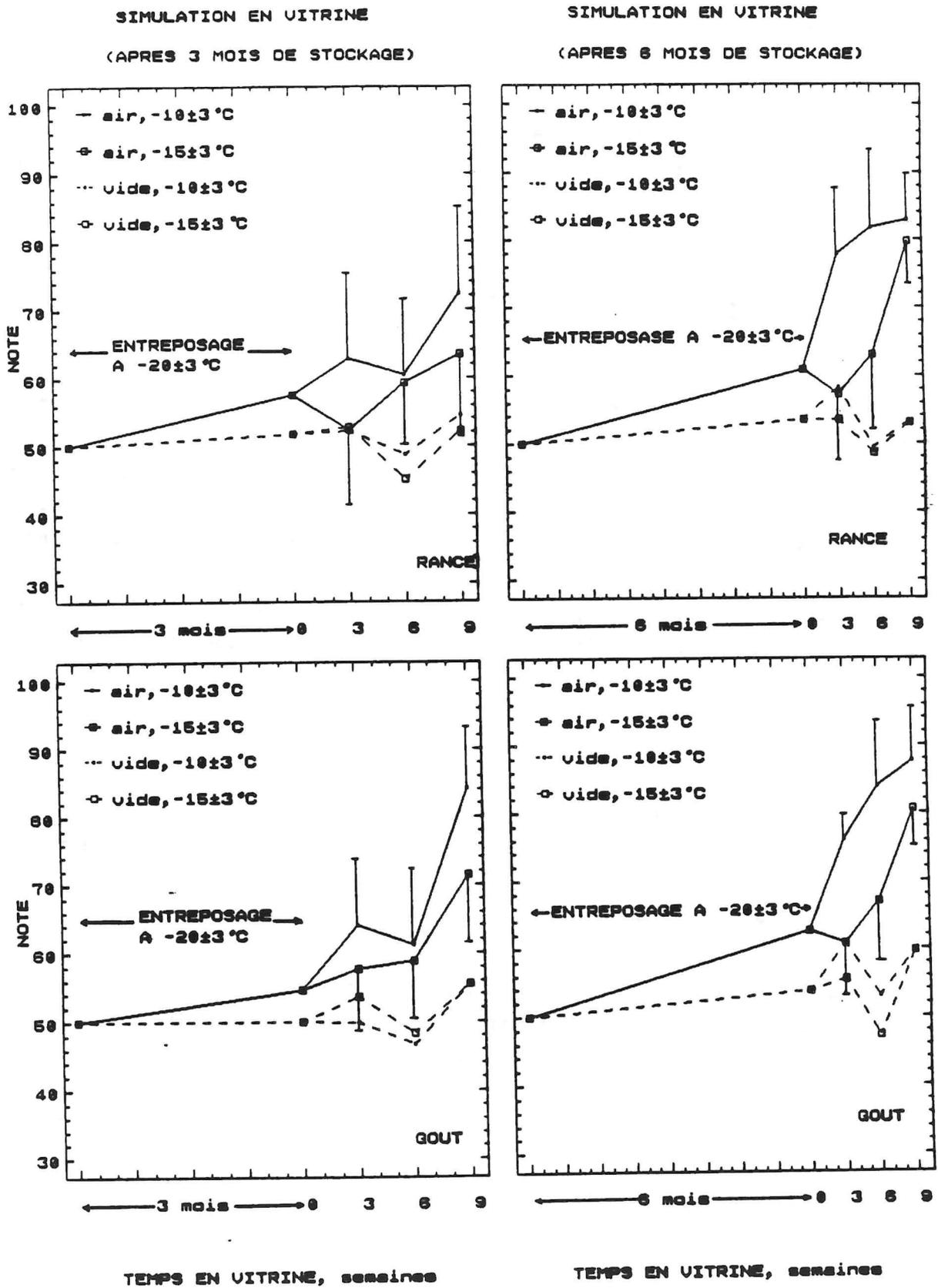
Il ressort de cette expérience que :

1. après 3 mois d'entreposage à $-20\pm 3^{\circ}\text{C}$, les séjours en vitrine des steaks hachés surgelés et conditionnés sous air sont de 6 et de 9 semaines respectivement à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ et à $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$. Les premières perceptions, JND, sont de 3 et de 6 semaines respectivement à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ et à $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$

2. si la durée d'entreposage est prolongée, soit 6 mois au total, le séjour en vitrine à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ doit être raccourci, soit moins de 3 semaines; mais il est de 6 semaines pour la température en vitrine de $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$.

3. L'élévation de la température de vitrine n'accélère pas la dégradation de la qualité des steaks conditionnés sous vide. Malgré une durée d'entreposage de 6 mois, suivi d'un séjour en vitrine de 9 semaines, ces produits sont toujours de bonne qualité.

Figure VII.11 Effet de la durée d'entreposage sur l'évolution des caractéristiques RANCE et GOUT des steaks hachés



CONCLUSION GENERALE DE L'ANALYSE ORGANOLEPTIQUE

CRITERES DE QUALITE DES STEAKS HACHES SURGELES

La modification des caractéristiques organoleptiques des steaks au cours du temps est déterminante pour fixer la durée de conservation. Les caractéristiques "goût" et "rance" sont les meilleurs indices de qualité des steaks à un moment donné, l'odeur étant peu significative à cause de l'interférence avec l'odeur de cuisson.

Selon la méthode de notation utilisée et la concordance entre les dégustateurs, une légère modification de la qualité (première perception) est notée lorsque la note moyenne, soit du "goût", soit du "rance", est de l'ordre de 60 à 65, ce qui correspond à une perte de qualité de 20 à 30%. L'acceptabilité des steaks est limitée à la note moyenne de 70. La note est un paramètre dont dépend la durée maximale de conservation.

EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DUREE DE CONSERVATION

L'effet de la température sur la durée de conservation est présenté dans le tableau VII.3 et la figure VII.12.

Figure VII.12 Effet de la température sur la durée de conservation des steaks hachés

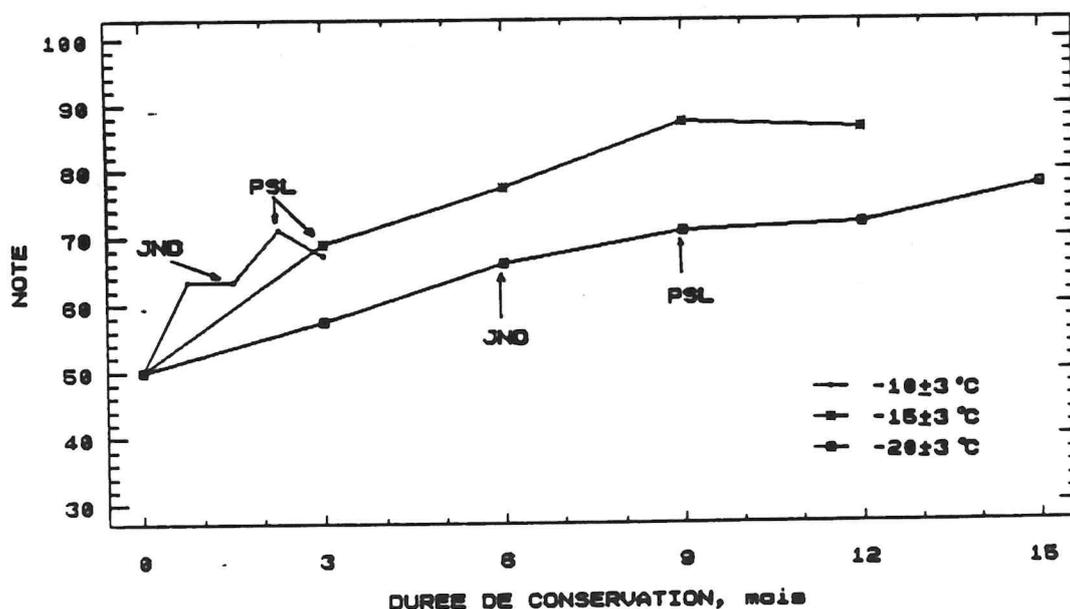


Tableau VII.3 JND et PSL des steaks hachés selon les conditions de conservation

CAS	DUREE DE CONSERVATION			
	SOUS AIR		SOUS VIDE	
	Première perception, JND	durée maximale, PSL		
-10	±0,5	6 semaines	9 semaines	>12 semaines
	±1,5	3 semaines	9 semaines	
	±3	3 semaines	9 semaines	
-15	±0,5	3 mois	6 mois	>12 mois
	±1,5	<3 mois	3 mois	
	±3	<3 mois	3 mois	
-20	±0,5	6 mois	9 mois	>15 mois
	±1,5	6 mois	9 mois	
	±3	6 mois	9 mois	
-10*	±0,5	>12 semaines	>12 semaines	>12 semaines
	±1,5	>12 semaines	>12 semaines	
	±3	>12 semaines	>12 semaines	
SM3 ^a	-10±3	3 ^c semaines	6 ^c semaines	>9 ^c semaines
	-15±3	6 ^c semaines	9 ^c semaines	
SM6 ^b	-10±3	0 ^c semaines	<3 ^c semaines	>9 ^c semaines
	-15±3	0 ^c semaines	6 ^c semaines	

* : cas de la fréquence accélérée

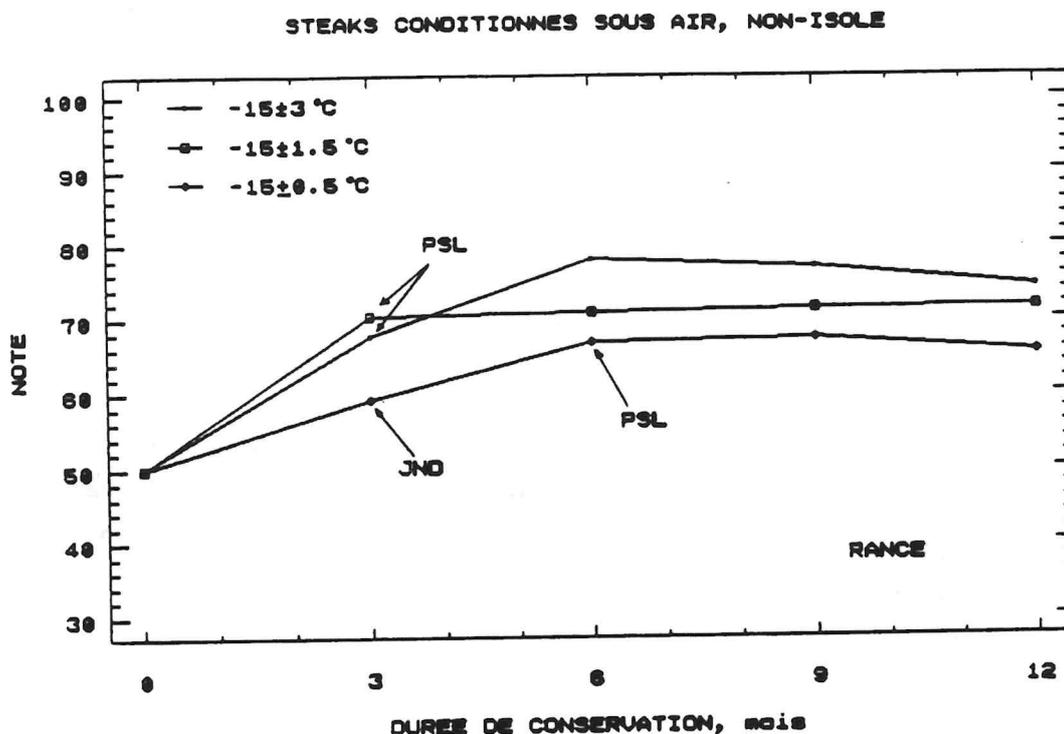
a : simulation en vitrine après 3 mois d'entreposage à -20±3°C

b : simulation en vitrine après 6 mois d'entreposage à -20±3°C

c : durée dans la vitrine

EFFET DE L'AMPLITUDE DE LA VARIATION DE TEMPERATURE

Généralement, plus l'amplitude est faible, moins la modification de la qualité des produits est importante. Son effet est plus marqué pour l'indice JND que pour l'indice PSL, sauf dans le cas de -15°C . Là, l'indice PSL est influencé par ce facteur; il est 6 mois à $-15 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ par rapport à 3 mois à $-15 \pm 1,5$ ou à $-15 \pm 3^{\circ}\text{C}$.



EFFET DU CONDITIONNEMENT

Le conditionnement sous vide donne des résultats nettement supérieurs, comparés à ceux du conditionnement sous air, quelles que soient les conditions thermiques de conservation. Malgré une température élevée de stockage, comme à -10°C et la simulation en vitrine, la qualité des steaks conditionnés sous vide ne change pratiquement pas sur toute la durée de conservation. Nous pouvons conserver ces steaks pendant plus de 12 semaines à -10°C , plus d'un an à -15°C ou plus de 15 mois à -20°C sans nuire à leur qualité. C'est l'intérêt considérable de ce mode de conditionnement, qui non seulement permet une durée de conservation plus longue, mais aussi réduit le risque de dégradation des produits en cas de rupture de la chaîne de froid.

Malgré un investissement relativement important, son utilisation est très recommandée notamment pour les produits sensibles aux variations de température afin d'assurer des produits de qualité pour les consommateurs.

EFFET DE LA FREQUENCE DES FLUCTUATIONS DE TEMPERATURE

La fréquence des fluctuations de température détermine aussi la qualité des steaks. Plus la fréquence est élevée, meilleure est la qualité des produits. Pour une température donnée (-10°C), quelle que soit l'amplitude, une fréquence de 12 cycles/jour donne une durée de conservation plus longue (au moins 12 semaines) par rapport à 8 cycles/jour (9 semaines maximum).

Il est important de noter que les steaks conservés à -10°C (quelle que soit l'amplitude) et $F = 12$ cycles/jour, sont de meilleure qualité que ceux conservés à -15°C (amplitude supérieure à $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$) et $F = 8$ cycles/jour, après 3 mois de stockage.

Il serait utile de déterminer un optimum "Température - Amplitude - Fréquence" pour définir les conditions thermiques de conservation des produits surgelés. Ces conditions pourraient permettre de prolonger la durée de conservation sans abaisser la température, ce qui pourrait être intéressant au plan technique et économique.

VII.2 OXYDATION DES LIPIDES

VII.2.1 Etalonnage et taux de MA

Les résultats sont présentés dans la figure II.1.1 en annexe II. Nous avons obtenu à partir de la courbe d'étalonnage le nombre de moles de MA par unité d'absorbance spectrophotométrique ($\lambda = 538 \text{ nm}$), soit $7,35 \times 10^{-8}$ (S/A.). Les taux de MA avec et sans viande sont respectivement de 74,86% et de 81,24%. Pour calculer la valeur K, nous avons pris un taux de MA de 74,86% (celui avec viande), et obtenu la valeur K = 7,069.

VII.2.2 Conservation à -10°C

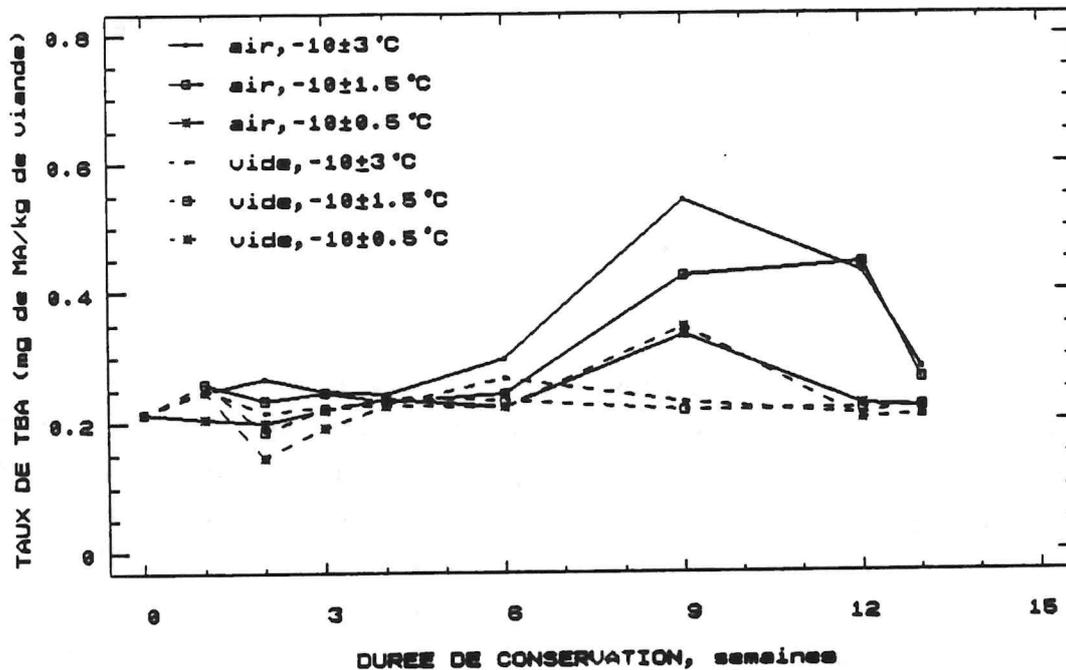
Les résultats sont reportés dans les tableaux II.2.1 à II.2.3 et figures II.2.1 en annexe II. D'après l'analyse de la variance multifactorielle, les 3 facteurs principaux, "amplitude" de variation de la température, "conditionnement" et "temps", sont significatifs à $p < 0,01$. Les interactions entre les facteurs (particulièrement entre "temps" et "amplitude", puis entre "temps" et "conditionnement") sont également significatives à $p < 0,01$. Cela signifie que le facteur "amplitude" ou "conditionnement" influe différemment sur le Taux de TBA des échantillons au cours du stockage.

Sur les figures VII.13, nous observons que pendant les 4 premières semaines le taux de TBA dans tous les cas reste pratiquement stable. Donc, aucun facteur n'est significatif. Cela représente la période de latence où les radicaux sont produits lentement. Dès que la quantité de radicaux est suffisante pour déclencher les réactions oxydantes (soit à la 6ème semaine dans notre étude) nous obtenons une croissance importante du taux de TBA qui, ensuite, atteint un maximum à la 9ème semaine. Au delà, ce taux diminue.

Lorsque les réactions oxydantes se poursuivent, les facteurs "amplitude" et "conditionnement" deviennent significatifs. C'est-à-dire que le taux de TBA des steaks conditionnés sous air est globalement différent (plus élevé) de celui obtenu avec le conditionnement sous vide. Aussi, ce

taux est d'autant plus élevé que l'amplitude est plus importante. Toutefois, nous constatons que dans le cas du conditionnement sous vide avec les amplitudes de $\pm 0,5$ et de $\pm 1,5$ °C, le taux de TBA ne change guère au cours du temps (13 semaines).

Figure VII.13 Evolution du taux de TBA des steaks hachés au cours de la conservation



La diminution du taux de TBA après une certaine durée de conservation des produits surgelés a été constatée par plusieurs chercheurs. GOKALP et col. (1978) ont observé que le taux de TBA de la viande de boeuf conservée à $-22,3^{\circ}\text{C}$ a baissé au 6ème mois quel que soit le conditionnement (sous air, sous vide, sous atmosphère de gaz carbonique et produit non emballé). Ils ont constaté que le MA et d'autres produits de poids moléculaire faible ne sont pas stables pour une longue période. L'oxydation secondaire de ces produits, résultant des acides et des alcools organiques qui ne sont pas déterminés par le test de TBA, est responsable de la diminution du taux de TBA.

Cette équipe de chercheurs (GOKALP et col., 1983) a travaillé ensuite sur la viande hachée à 7,5% de matière grasse. Ils ont trouvé que le taux de TBA de viande hachée conservée à $-22,3^{\circ}\text{C}$ a baissé au 3ème mois de

conservation .Ils ont noté que le hachage de la viande accélérât l'oxydation des phospholipides. Par conséquent, le taux de TBA atteint un maximum dans un délai plus court. Le hachage augmente la surface de contact et libère vraisemblablement les phospholipides liés aux lipides qui pourraient être oxydés davantage. De plus, ils ont trouvé que la composition en acides gras a considérablement chuté pendant les 3 premiers mois de conservation, qui indique une faible quantité d'acides gras disponibles pour l'oxydation. En corrolaire, il se produit moins de MA.

Parallèlement, IGENE et col. (1979) ont aussi trouvé une baisse du taux de TBA de la viande de boeuf lors du 13ème mois de conservation à -18°C. Ils ont émis l'hypothèse de l'existence d'une réaction entre le MA et la myosine pendant le stockage, ce qui entrainerait une diminution du taux de TBA.

VII.2.3 Conservation à -15°C

Les tableaux II.3.1 à II.3.3 et figure II.3.1 en annexe II présentent les résultats. Le tableau II.3.1 montre l'influence statistique des 3 facteurs principaux sur le taux de TBA, ainsi que leurs interactions, sauf celle de "amplitude-conditionnement". Cela signifie que l'influence de "amplitude" ou de "conditionnement" sur l'évolution du taux de TBA n'est pas identique au cours du temps. Selon le tableau II.3.2, nous constatons que les facteurs "amplitude", "conditionnement", et leur interaction, sont en général significatifs à $p < 0,01$; les seules exceptions étant le facteur "amplitude" à la 8ème semaine, le facteur "conditionnement" à la 4ème semaine et leur interaction à la 30ème semaine.

Sur la figure II.3.1 nous observons que dans le cas du conditionnement sous air, le taux de TBA a progressivement augmenté au cours du temps (52 semaines) et le maximum n'est pas nettement apparu. En ce qui concerne le conditionnement sous vide, le taux de TBA évolue très peu et ne dépasse pas 0,3, sauf pour l'amplitude $\pm 3^\circ\text{C}$, où il atteint un maximum de 0,337.

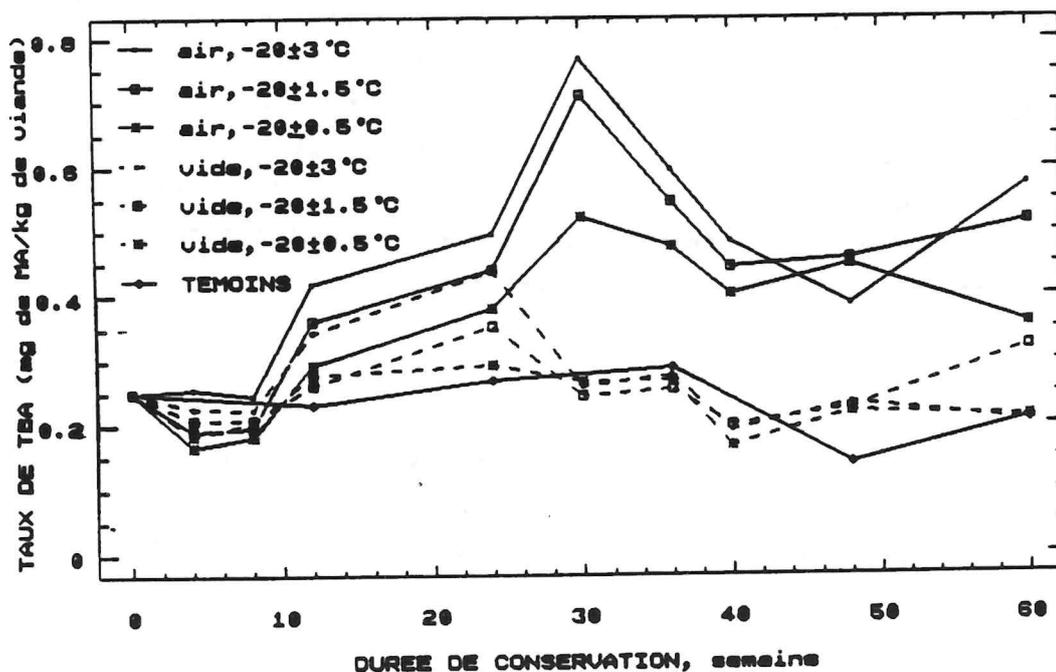
En conclusion, l'exclusion de l'oxygène par le conditionnement sous vide peut efficacement empêcher l'oxydation des lipides malgré une température variable; l'amplitude de variation maximale étant de $\pm 3^\circ\text{C}$. Dans le cas du conditionnement sous air, les réactions d'oxydation se produisent

d'autant plus rapidement que l'amplitude est plus élevée.

VII.2.4 Conservation à -20°C

Selon les tableaux II.4.1 à II.4.3 en annexe II, les 3 facteurs principaux et leurs interactions sont généralement significatifs à $p < 0,01$. Dans ce cas d'étude, nous avons un maximum très net du taux de TBA des steaks conditionnés sous air dès la 30ème semaine. Les maximums sont supérieurs à 0,5, quelle que soit l'amplitude de variation de la température. Ce maximum est moins élevé pour le conditionnement sous vide et apparaît plus tôt, soit à la 24ème semaine. De plus, nous remarquons que le taux de TBA des steaks conservés sous vide, pour l'amplitude minimale ($\pm 0,5^\circ\text{C}$), n'est pas statistiquement différent de celui des témoins.

Figure VII.14 Evolution du taux de TBA des steaks hachés au cours de la conservation



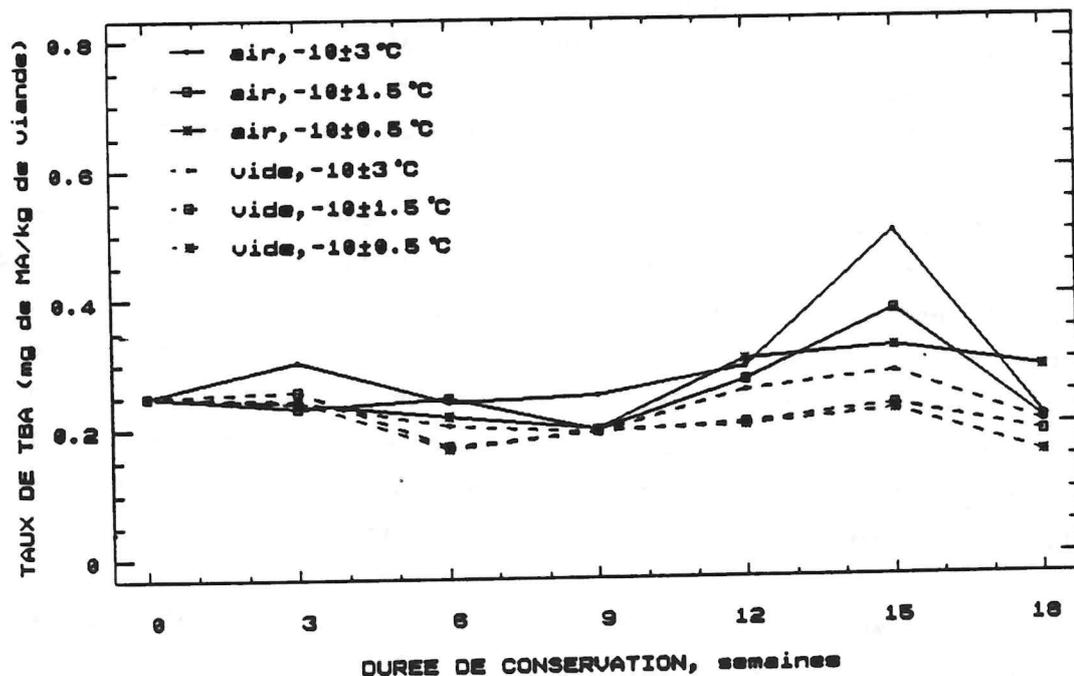
Le maximum du taux de TBA dans ce cas apparaît plus tôt et plus nettement que dans le cas précédent (-15°C); ceci peut être expliqué par l'effet de la température sur la vitesse de formation et de destruction de MA et par l'effet dit "d'autocatalyse". L'explication en détail de ces effets est donnée ci-après (page 127-128).

VII.2.5 Conservation à -10°C avec la fréquence accélérée

Les résultats sont résumés dans les tableaux II.5.1 à II.5.3 et figure II.5.1 en annexe II.

Les 3 facteurs principaux et les interactions entre "amplitude" et "temps", et entre "conditionnement" et "temps", sont significatifs à $p < 0,01$, comme dans le cas de la conservation à -10°C avec la fréquence de référence (20°C).

Figure VII.15 Evolution du taux de TBA des steaks hachés au cours de la conservation



Sur les figures VII.15 nous constatons que le taux de TBA est relativement constant pendant 12 semaines; puis il augmente et atteint un maximum lors de la 15ème semaine quels que soient l'amplitude et le conditionnement. Pour la conservation à -10°C , fréquence de référence, (cf § II.2), les maximums obtenus apparaissent plus tôt (9ème semaine au lieu de la 15ème semaine).

Ceci montre que l'évolution du taux de TBA reflète bien les résultats de l'analyse sensorielle. A -10°C , avec une fréquence de référence, les qualités organoleptiques se dégradent progressivement, alors que le taux de TBA évolue. Parallèlement, à -10°C , combinée à une fréquence accélérée, aucune modification de la qualité organoleptique n'est perçue par les dégustateurs pendant 12 semaines, le taux de TBA restant relativement constant.

VII.2.6 Simulation en vitrine

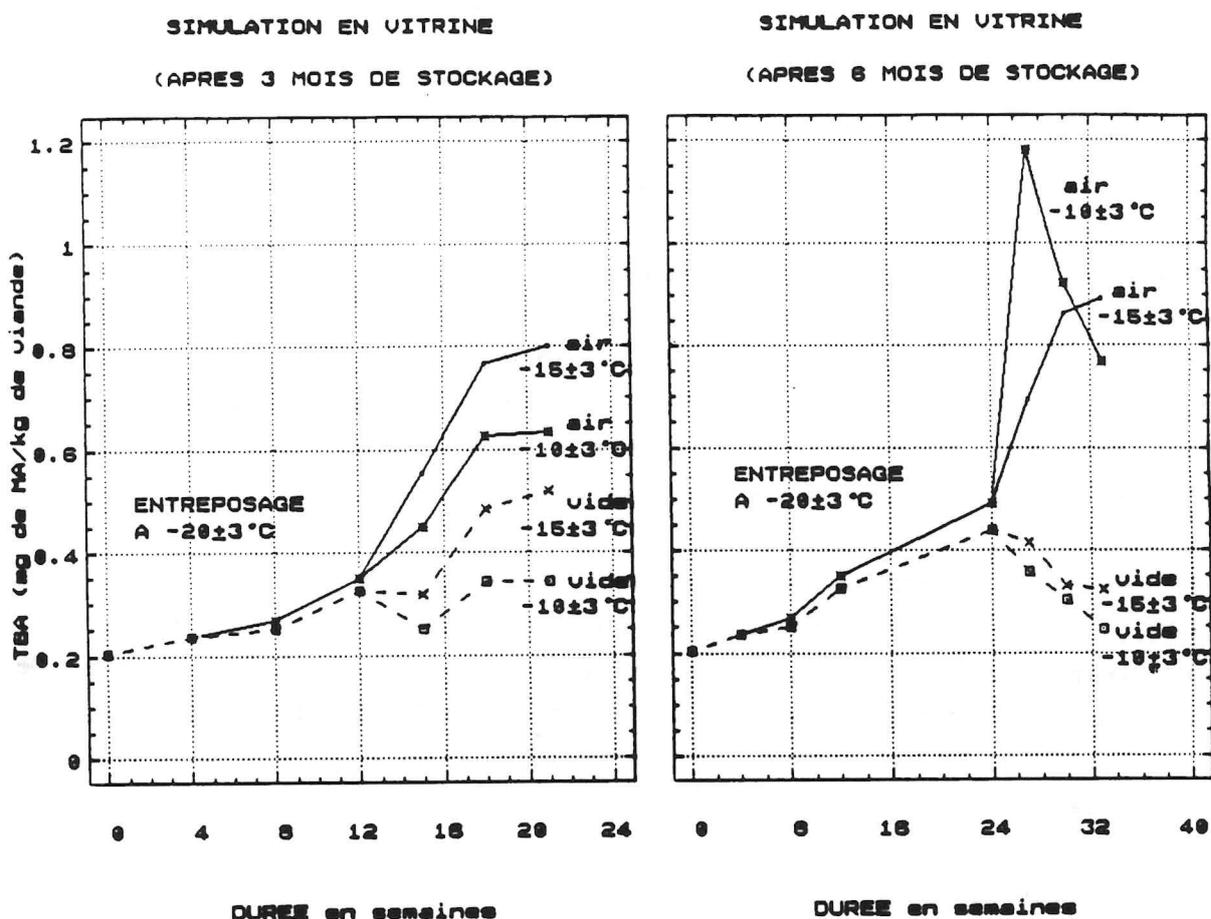
Les résultats sont présentés dans les tableaux II.6.1 à II.6.4 et figures II.6.1 à II.6.2 en annexe II.

Pendant 3 mois d'entreposage à $-20\pm 3^{\circ}\text{C}$, le taux de TBA a peu augmenté pour les 2 modes de conditionnement (sous air, et sous vide). Lorsque la durée d'entreposage est prolongée jusqu'à 6 mois, le taux de TBA du cas sous air est significativement plus élevé que dans le cas sous vide.

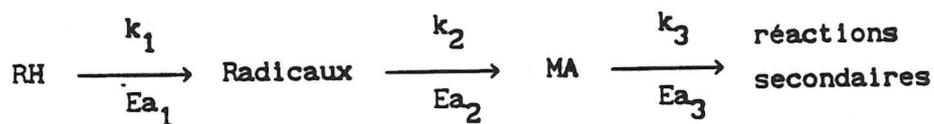
Après 3 mois d'entreposage, quels que soient le conditionnement et la température de simulation en vitrine, le taux de TBA a considérablement augmenté pendant les 6 premières semaines; puis il est resté stable. Par contre, après 6 mois d'entreposage, le taux de TBA n'a augmenté que pour le conditionnement sous air. Cette augmentation est beaucoup plus sensible et les valeurs de ce taux sont les plus élevées par rapport à celles de tous les cas précédents. Par exemple les taux maximaux sont respectivement de 1,18 et 0,892 pour la température -10°C et -15°C .

Il est important de noter qu'après 3 mois d'entreposage, le taux de TBA des steaks mis à $-15\pm 3^{\circ}\text{C}$ est plus élevé que celui mis à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$. Contrairement, après 6 mois d'entreposage, le taux de TBA des steaks mis à $-10\pm 3^{\circ}\text{C}$ est plus élevé.

Figure VII.16 Evolution du taux de TBA des steaks hachés au cours de la simulation en vitrine



Selon le mécanisme réactionnel de l'oxydation des lipides et la stabilité du MA (cf. chapitre III; § III.3 et § III.4), nous pouvons simplifier le mécanisme global des réactions par l'équation suivante:



Pour expliquer les différentes évolutions du taux de TBA trouvées dans ce cas, nous proposons les hypothèses suivantes ;

1. lorsque la quantité de radicaux est faible, l'effet de la température sur la vitesse de formation et de destruction de MA est déterminant.

2. si les radicaux sont nombreux, leur effet dit "d'autocatalyse" sur la formation de MA deviennent dominants.

La formation des radicaux nécessite une énergie d'activation (E_{a_1}) relativement importante de l'ordre de 35-65 kcal/mole (LABUZA, 1971). Etant donné que la température d'entreposage est basse (-20°C), l'excitation des molécules d'acides gras insaturés pour atteindre le niveau d'énergie suffisant s'effectue très lentement. La constante de vitesse, k_1 est donc faible; peu de radicaux sont formés, et donc peu de MA. Le taux de TBA reste pratiquement stable pendant les 3 mois. Mais, nous avons trouvé qu'après 6 mois, ce taux avait beaucoup augmenté.

Dès que la température augmente brutalement (de -20°C à -15°C ou à -10°C), les molécules d'acide gras sont considérablement excitées et E_{a_1} est atteinte plus facilement. La formation des radicaux est conséquente. De plus, E_{a_2} est beaucoup plus petite que E_{a_1} (de l'ordre de 5-8 kcal/mole). La formation de MA est presque spontanée. Nous observons donc la croissance importante du taux de TBA pendant la simulation en vitrine.

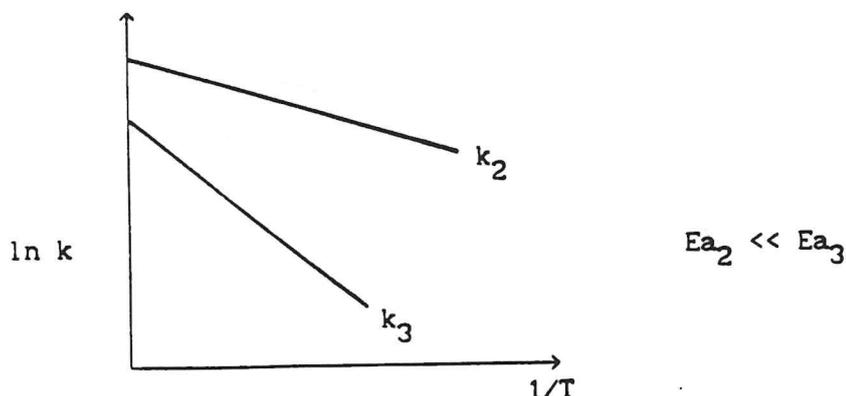
Le bilan de la formation de MA s'écrit :

$$\frac{d(\text{MA})}{dt} = k_2 [\text{Radicaux}]^n - k_3 [\text{MA}]^m$$

La quantité de MA mesurée par le test de TBA est le résultat de cette équation. Si la formation de MA est plus importante que sa destruction, nous obtenons l'augmentation du taux de TBA. Dans le cas contraire, le taux s'abaisse. D'après la loi d'ARRHENIUS, plus la température est basse, plus la constante de vitesse de la réaction est faible. Le taux de TBA des steaks mis à $-10 \pm 3^{\circ}\text{C}$ devrait être plus élevé que celui à $-15 \pm 3^{\circ}\text{C}$, ce qui est le cas pour la simulation après 6 mois d'entreposage, mais ce n'est pas le cas pour la simulation après 3 mois d'entreposage.

Les résultats de ce dernier cas peuvent être expliqués par la première hypothèse: l'effet de l'énergie d'activation.

Considérons les constantes de vitesse k_2 et k_3 en fonction de la température



L'énergie d'activation de la réaction de formation de MA est beaucoup plus petite que celle de sa destruction. Cela signifie que la formation de MA dépend de la température de façon moins sensible que sa destruction. Le rapport de k_2 et k_3 à -10°C est plus petit que celui à -15°C . Donc, le MA restant à mesurer par le test de TBA est moindre à -10°C .

Quant au cas de 6 mois d'entreposage, les radicaux sont pour la plupart formés avant la mise en régime de la simulation. La 2ème hypothèse est introduite. Comme l'oxydation des lipides est une réaction en chaîne, dès que les radicaux sont produits, la réaction se développe rapidement. De plus, la formation des radicaux à -10°C est plus rapide que celle à -15°C . Il en résulte donc le taux de TBA à -10°C est plus élevé que celui à -15°C .

En ce qui concerne le maximum du taux de TBA à -20°C qui apparaît plus tôt et plus nettement qu'à -15°C , nous pouvons l'expliquer par ces 2 hypothèses.

Selon la première hypothèse, au début du stockage les formations de MA à -20°C et à -15°C sont peu différentes. Or, à -20°C la destruction de MA est beaucoup moins importante qu'à -15°C , donc, l'évolution du taux de TBA est plus importante. Au fur et à mesure, les radicaux sont de plus en plus nombreux, selon la seconde hypothèse la formation de MA est accélérée. Nous avons donc une augmentation considérable du taux de TBA. Cette augmentation est plus brutale à -20°C qu'à -15°C . Ceci peut être expliqué par l'influence de la fréquence des fluctuations de température ($F = 4$ cycles/

jour à -20°C et F = 8 cycles/jour à -15°C). A -20°C, le passage d'un niveau de température à l'autre est lent, il favorise la formation des radicaux. Par conséquent, il se produit plus de radicaux en réduisant la quantité d'acide gras disponible.

Dans notre cas, au but de 30 semaines, la quantité d'acide gras et la formation de MA sont réduites, alors que la destruction de MA est toujours importante; ceci entraîne une chute brutale du taux de TBA à -20°C. Cette chute n'est pas observée à -15°C, car la formation de MA est partiellement compensée par la destruction en donnant une augmentation progressive du taux de TBA.

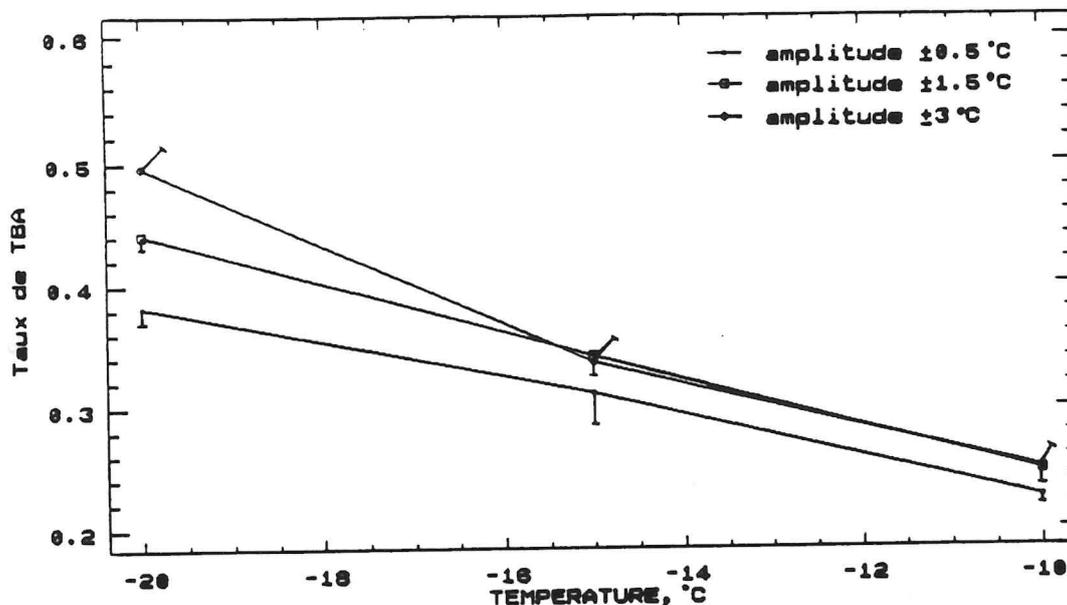
VII.2.7 Corrélation entre le taux de TBA et l'analyse organoleptique

Nous avons essayé de déterminer la corrélation entre la note obtenue à partir de l'analyse organoleptique et le taux de TBA des steaks. Cette corrélation est faible (de l'ordre de 0.5) et n'est pas statistiquement significative. Cela est dû à la différence importante entre les évolutions de ces 2 valeurs. L'évolution du taux de TBA présente un abaissement après une certaine période de conservation selon la température, alors que les notes augmentent progressivement au cours du temps. Le fait que le taux de TBA diminue ne signifie pas que la qualité des steaks devient acceptable. Les réactions secondaires génèrent en effet des produits qui tentent également à dégrader la qualité.

Ce résultat nous amène à étudier les valeurs du taux de TBA correspondant aux indices JND et PSL. Nous remarquons que le taux de TBA relatif à l'indice PSL semble moins significatif que celui relatif à l'indice JND, car l'indice PSL peut se trouver au maximum ou dans la phase d'augmentation ou de diminution du taux de TBA. Cela entraîne une fluctuation de la valeur du taux de TBA qui lui correspond.

La figure VII.17 montre que le taux de TBA pour l'indice JND est d'autant plus élevé que la température est plus basse et que l'amplitude de variation de la température est plus grande.

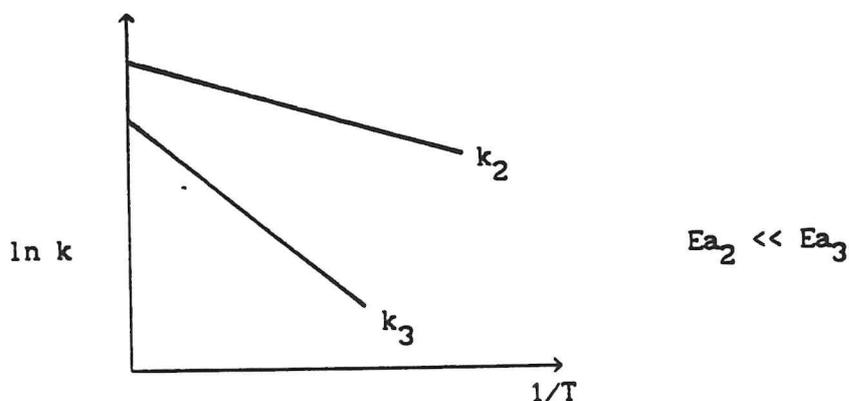
Figure VII.17 Evolution du taux de TBA correspondant à l'indice JND en fonction de la température et de l'amplitude de variation de la température.



Cette évolution confirme notre première hypothèse et les grandeurs relatives de E_{a_2} et E_{a_3} données précédemment (cf. § VII.2.6).

Le bilan de formation de MA est donné par:

$$\frac{d(\text{MA})}{dt} = k_2 [\text{Radicaux}]^n - k_3 [\text{MA}]^m$$



Lors d'un abaissement de température, la formation de MA varie peu (E_{a_2} étant faible), tandis que sa destruction décroît sensiblement (E_{a_3} étant importante). Selon le bilan de formation de MA, le taux de TBA pour un seuil qualitatif donné (l'indice JND par exemple) croît donc avec la diminution de température.

Nous avons trouvé que le taux de TBA correspondant à l'indice JND est une fonction linéaire de la température selon l'équation suivante:

$$\text{pour l'amplitude } \pm 0,5^\circ\text{C: } TBA_{JND} = 0.0705 - 0.0157 \times T \quad (R^2 = 0.93)$$

$$\text{pour l'amplitude } \pm 1,5^\circ\text{C: } TBA_{JND} = 0.050 - 0.0195 \times T \quad (R^2 = 0.99)$$

$$\text{pour l'amplitude } \pm 3^\circ\text{C: } TBA_{JND} = -0.0247 \times T \quad (R^2 = 0.93)$$

avec $T = \text{température, } ^\circ\text{C}$

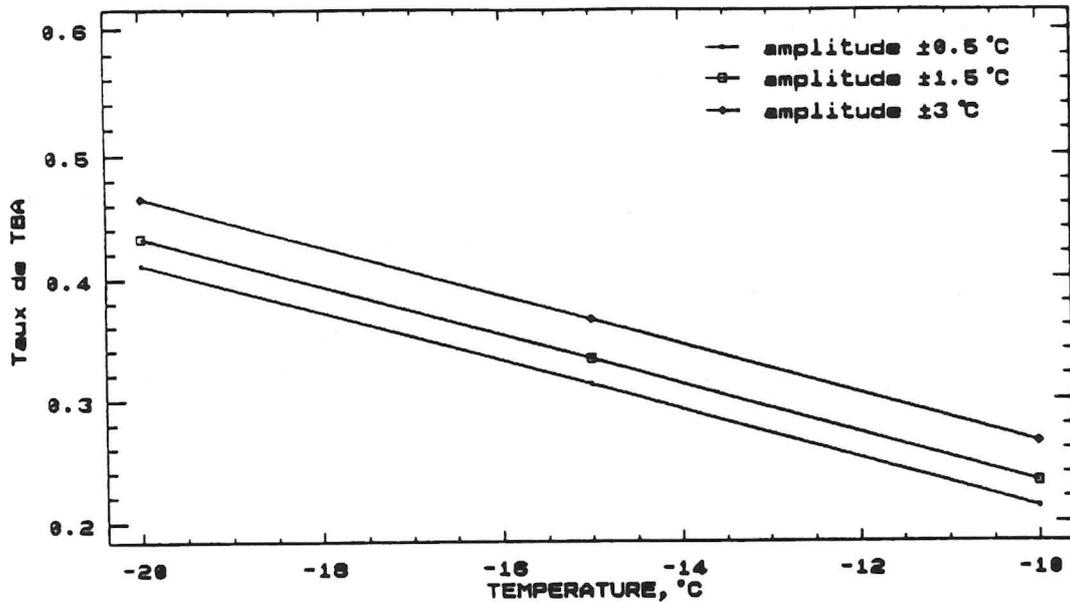
Si l'amplitude de variation de la température intervient dans la régression, nous obtenons:

$$TBA_{JND} = 0.0019 - 0.02 \times T + 0.0209 \times a_0 \quad (R^2 = 0.93)$$

$T = \text{température, } ^\circ\text{C}$

$a_0 = \text{amplitude de variation de la température}$

Figure VII.18 Taux de TBA_{JND} résultant de la régression



En ce qui concerne le taux de TBA dans le cas de la simulation en vitrine, nous avons observé que l'augmentation brutale de température entraîne plus d'accroissement de ce taux relatif à l'indice JND. Ceci est vraisemblablement dû à la modification de la cinétique de réactions, car la formation de MA est plus sensible aux variations de température que sa destruction. Autrement dit, le MA est beaucoup plus créé qu'il n'est détruit. En corrolaire, le taux de TBA est plus élevé dans ce cas.

En faisant une synthèse des résultats, nous pouvons noter les conclusions suivantes:

1) Dans tous les cas d'étude, le taux de TBA des steaks hachés surgelés conditionnés sous vide varie peu au cours du stockage, ce qui présente une bonne concordance avec les résultats de l'analyse sensorielle.

2) La fréquence accélérée de la fluctuation de température ralentit l'oxydation des lipides (faible taux de TBA). Là encore, nous notons une bonne concordance entre les résultats de ces 2 analyses.

3) Comme l'évolution du taux de TBA au cours du stockage présente un maximum dont la valeur et le moment d'apparition varient selon la température, la détermination de ce taux à un moment donné ne peut pas représenter l'avancement de l'oxydation des lipides dans le produit. Le test de TBA sera plus significatif pour évaluer la qualité des produits sujets à l'oxydation des lipides, si ce test est effectué régulièrement pour suivre l'évolution du taux de TBA au cours du stockage.

4) La corrélation entre le taux de TBA et les notes obtenues à partir de l'analyse sensorielle n'est pas statistiquement significative en raison de l'abaissement de ce taux après une certaine période de conservation. Par contre, le taux de TBA qui correspond à l'indice JND (déterminé par l'analyse sensorielle) est une fonction linéaire de la température et de l'amplitude de la variation de température dont l'équation est la suivante:

$$TBA_{JND} = 0.0019 - 0.02 \times T + 0.0209 \times a_0 \quad (R^2 = 0.93)$$

Le test de TBA est donc plutôt adapté pour déterminer la durée de conservation des steaks hachés surgelés (JND) que la qualité du produit à un moment donné. Ce test doit être effectué régulièrement au cours de la conservation.

VII.3 ANALYSE MICROBIOLOGIQUE

Les analyses microbiologiques sont effectuées de manière à vérifier la qualité hygiénique des produits au début et à la fin d'une période de conservation. Les germes dénombrés doivent être conformes à la norme française.

Les résultats des dénombrements pour chaque cas d'étude sont reportés dans les tableaux III.1.1 à III.4.1 en annexe III. Nous constatons que le développement des micro-organismes est pratiquement nul quels que soient la température de conservation et le conditionnement: à l'exception des micro-organismes aérobies cultivant à 30°C. Ces micro-organismes se sont multipliés pendant les stockages à -10°C (pour les 2 fréquences) et à -40°C (témoins). Cependant, cette multiplication est faible et négligeable. Dans tous les cas, la qualité hygiénique du lot de steaks est généralement jugée satisfaisante.

Nous pouvons faire une synthèse des résultats des analyses microbiologiques :

1. La modification de la qualité organoleptique des steaks ne résulte pas des actions microbiennes.
2. Malgré une température de conservation de -10°C (constante ou variable en cycle avec l'amplitude maximale de $\pm 3^\circ\text{C}$), nous ne notons pas un développement accru des micro-organismes.
3. Le conditionnement, soit sous air, soit sous vide, n'a pas d'influence sur le développement microbien lorsque la température de conservation est basse (inférieure à -10°C).

VII.4 PERTE DE MASSE

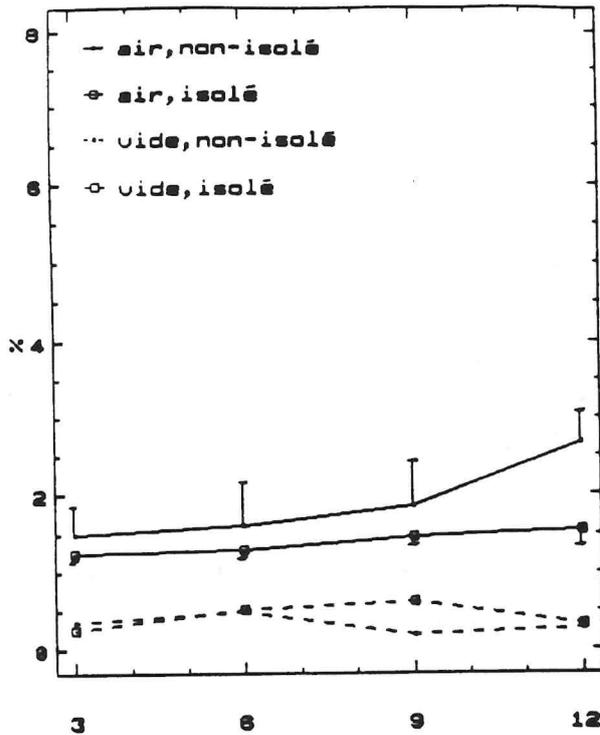
Les résultats sont présentés dans les tableaux IV.1.1 à IV.4.1 et figure IV.1.1 en annexe IV.

VII.4.1 Conservation à -10°C

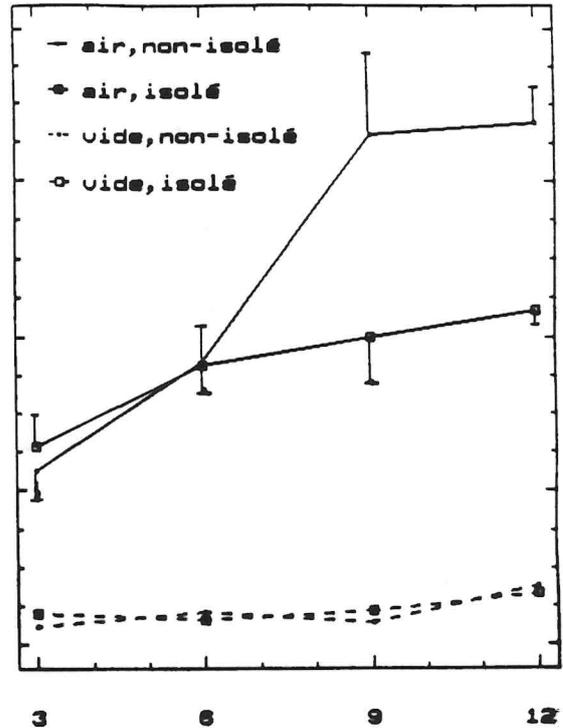
Sur la figure IV.1.1, il est bien évident que le conditionnement sous vide empêche la formation de givre dans les paquets. Donc, la perte de masse des produits est minime; elle est inférieure à 1% pour toutes les amplitudes de variation de température. Cela est dû à la faible perméabilité à la vapeur d'eau du film utilisé, d'une part, et à l'absence de lame d'air entre le produit et le film, d'autre part. Dans le cas du conditionnement sous air, cette perte évolue au cours du temps de façon plus importante dans le cas non-isolé que dans le cas isolé. Cela peut être expliqué par l'influence de l'amplitude et de l'épaisseur de la lame d'air dans les paquets.

GAC et col. (1972) ont montré que plus l'amplitude est importante, plus le givre se forme, et la formation de givre croît avec l'épaisseur de la lame d'air dans le paquet. Dans notre cas, l'amplitude de la variation de température du cas "isolé" est moins grande que celle du cas "non-isolé", de l'ordre de 0,5°C. De plus, dans le cas "isolé", les 4 steaks sont superposés en 2 couches dans un carton compact, cela diminue l'épaisseur de la lame d'air et par conséquent diminue les pertes de masse. Nous avons trouvé que la perte maximale est de 2,66% dans le cas "non-isolé" après 12 semaines de conservation à $-10 \pm 3^\circ\text{C}$.

Nous avons également observé pendant le grattage du givre que plus l'amplitude est importante, plus les cristaux de glace sont fins. De plus, le givre se forme d'abord à la partie inférieure des steaks, en raison probablement de la pesanteur. La perte de masse entraîne une grave modification de la couleur des steaks. Dans notre étude, une perte en eau de l'ordre de 2% provoque une modification de couleur (pâle) sur environ 50% de la surface du steak.

CAS: CONSERVATION A $-10 \pm 3^\circ\text{C}$ 

DUREE DE CONSERVATION, semaines

CAS: CONSERVATION A $-15 \pm 3^\circ\text{C}$ 

DUREE DE CONSERVATION, mois

VII.4.2 Conservation à -15°C

Sur la figure IV.2.1 et le tableau IV.2.1, nous avons trouvé, comme précédemment, que le conditionnement sous vide est favorable pour protéger les produits de la déshydratation et qu'une grande amplitude de fluctuation des températures génère une perte de masse plus importante.

Observons la figure IV.2.1 après 9 mois de conservation. La perte en eau devient constante. Nous avons remarqué que la perte de masse au 9ème mois est élevée (de 4 à 7%), et le steak est entièrement couvert de givre. Il en résulte une barrière autour du steak qui empêche la sublimation de la glace du steak vers l'extérieur. Ce phénomène est appelé "panné" ("glacing"). La technique "panné" est fréquemment utilisée pour réduire la perte de masse des produits surgelés. Il se fait en enrobant les produits d'une couche fine de glace, de sirop ou de pâte.

Nous trouvons qu'au 12ème mois, la perte de masse reste relativement identique à celle du 9ème mois. Nous avons constaté que les steaks perdent totalement leur couleur rouge sur la surface dès que la perte dépasse 4%.

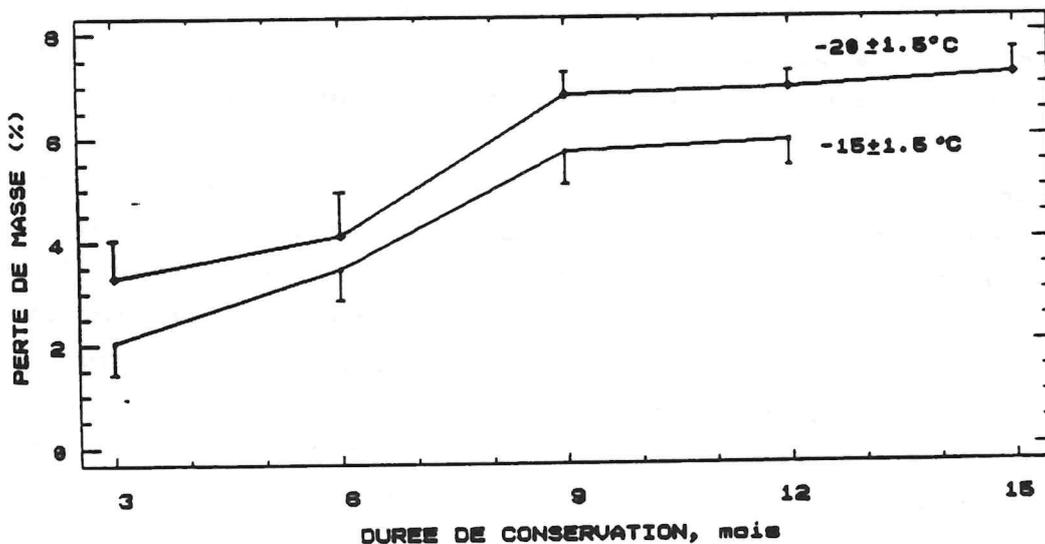
VII.4.3 Conservation à -20°C

Les résultats trouvés (cf. tableaux IV.3.1 et figure IV.3.1) ont encore confirmé l'avantage du conditionnement sous vide pour empêcher la déshydratation des produits.

Pour l'amplitude de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, la perte de masse des steaks est plus faible à -20°C qu'à -15°C . En effet, nous pouvons considérer qu'une petite amplitude donne une température quasiment constante, de plus la pression de saturation de la vapeur d'eau décroît avec l'abaissement de température. La différence entre la pression de vapeur d'eau du produit et celle de l'ambiance est moins importante à -20°C qu'à -15°C . Par conséquent, la sublimation est moins grande, et la perte de masse est moindre à -20°C .

En revanche, pour les amplitudes plus grandes, la perte de masse à -20°C est plus importante qu'à -15°C . Il s'agit là de l'influence de la fréquence des fluctuations de température.

Figure VII.19 Evolution de la perte en masse des steaks hachés stockés à $-15\pm 1,5$ et à $-20\pm 1,5^\circ\text{C}$



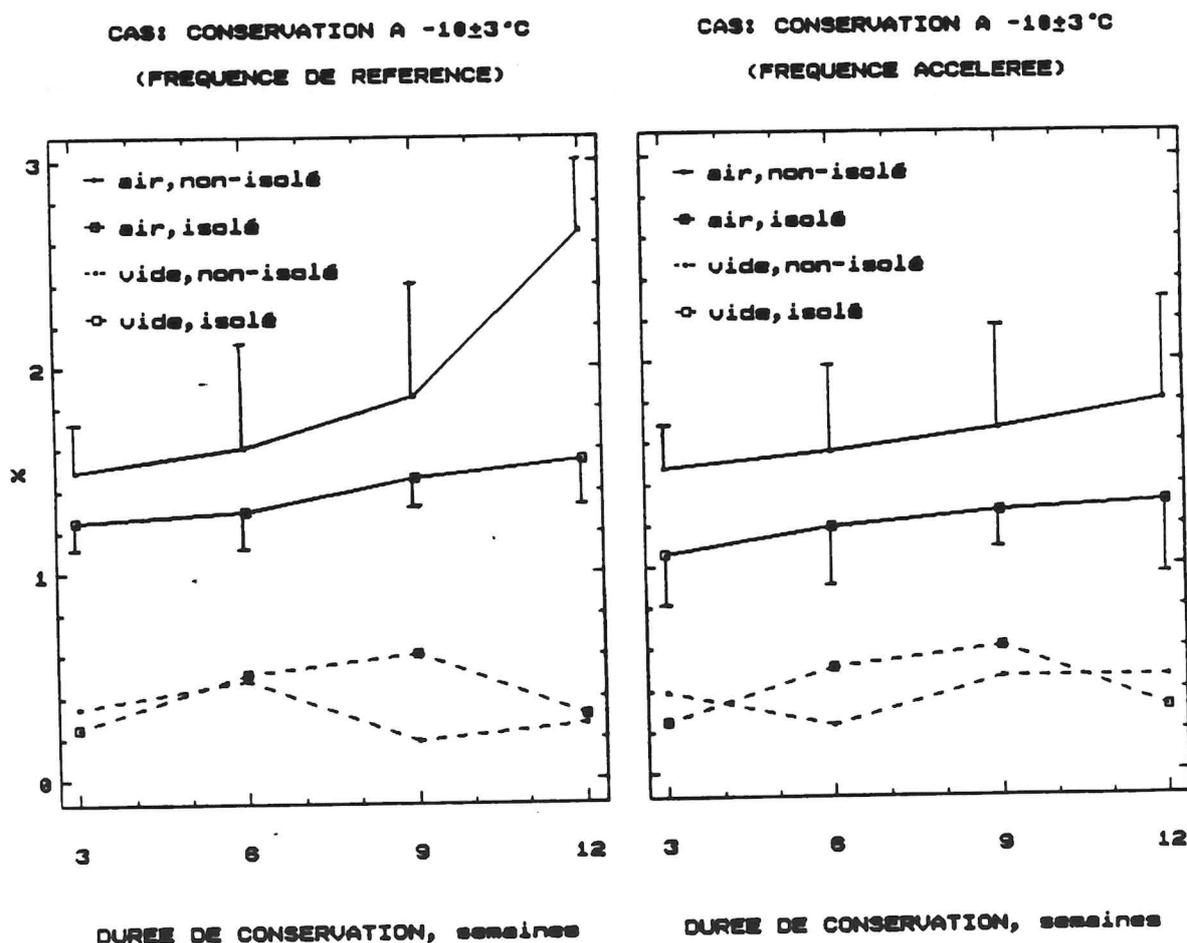
A -20°C , la fréquence est de 4 cycles/jour, tandis qu'à -15°C elle est de 8 cycles/jour. La glace dans les steaks peut se sublimer pendant une durée plus longue à -20°C (faible fréquence) que dans l'autre cas. De plus, les amplitudes à -20°C ($\pm 2,7$ et $\pm 4,0^{\circ}\text{C}$) sont plus grandes qu'à -15°C ($\pm 1,4$ et $\pm 3,1^{\circ}\text{C}$). Ce sont les raisons pour lesquelles la perte de masse trouvée dans ce cas est plus élevée que dans l'autre cas.

Nous avons observé qu'après 9 mois de conservation, la surface des steaks est totalement sèche et pâle. Au point de vue de la qualité visuelle (la présentation), les steaks ne sont plus acceptés.

VII.4.4 Conservation à -10°C (fréquence accélérée)

Les résultats de ce cas (tableau IV.4.1 et figure IV.4.1) mettent en évidence l'influence de la fréquence des fluctuations de température sur la perte de masse des produits. La fréquence accélérée réduit cette perte en

Figure VII.20 Influence de la fréquence des fluctuations de température sur l'évolution de la perte en masse des steaks hachés



raison d'un changement rapide de température. La durée pendant laquelle la température ambiante est plus basse que celle du produit, est trop courte pour que la glace puisse se sublimer.

Dans cette expérience, nous pouvons généralement tirer les conclusions suivantes :

1. Le conditionnement sous vide empêche la formation de givre dans l'emballage des produits surgelés d'une façon considérable. La perte est généralement inférieure à 1%, quelles que soient la température et l'amplitude.

2. Plus l'amplitude est grande, plus les cristaux de glace sont fins, et plus la quantité de glace formée est importante.

3. Plus la température de stockage est basse, moins il se forme de givre.

4. Plus la fréquence est accélérée, moins les produits se déshydratent.

5. Lorsque le givre est abondant, le phénomène dit "panné" est observé. La glace se sublime moins dans ce cas. La perte de masse est alors constante.

CHAPITRE VIII

MODELISATION DE LA PERTE DE QUALITE

MODELISATION DE LA PERTE DE QUALITE

VIII.1 CINETIQUE DE LA PERTE DE QUALITE

A partir des résultats des analyses sensorielles dans les cas de conservation à -10, -15 et -20°C, nous avons déterminé la cinétique de la perte de qualité des steaks conditionnés sous air. Rappelons que la modification de la qualité des steaks conditionnés sous vide est pratiquement nulle au cours du stockage.

Nous avons admis que la qualité initiale des steaks est égale à la note moyenne de 50. L'augmentation de note entraîne une diminution de qualité et la note maximale est de 100.

Nous exprimons à un moment donné la qualité des steaks de la façon suivante:

$$Q = 100 - \text{Note}$$

Par la régression des valeurs de Q avec le temps, nous avons trouvé que la perte de qualité est une réaction du premier ordre.

$$Q = Q_0 \exp(-kt)$$

où k = constante de vitesse de réaction
t = temps

Les constantes de vitesse, k, sont présentées dans le tableau ci-dessous.

CAS	k (jour ⁻¹)				
	RANCE		GOUT		
	air, non-isolé	air, isolé	air, non-isolé	air, isolé	
-10	±0.5	0.00886 (0.98)	0.00481 (0.95)	0.00674 (0.99)	0.00481 (0.93)
	±1.5	0.00656 (0.93)	0.00591 (0.96)	0.00694 (0.93)	0.00817 (0.95)
	±3	0.01068 (0.96)	0.00541 (0.92)	0.00807 (0.98)	0.00588 (0.95)
-15	±0.5	0.00133 (0.99)	0.00177 (0.92)	0.00168 (0.96)	0.00240 (0.98)
	±1.5	0.00219 (0.85)	0.00197 (0.96)	0.00300 (0.92)	0.00340 (0.98)
	±3	0.00291 (0.95)	0.00363 (0.96)	0.00343 (0.92)	0.00456 (0.97)
-20	±0.5	0.00157 (0.96)	0.00109 (0.98)	0.00205 (0.95)	0.00127 (0.97)
	±1.5	0.00197 (0.98)	0.00163 (0.98)	0.00243 (0.99)	0.00181 (0.98)
	±3	0.00210 (0.99)	0.00205 (0.96)	0.00201 (0.99)	0.00195 (0.99)

Les valeurs entre parenthèses sont les coefficients de corrélation (R²).

Pour déterminer l'influence de la température sur la constante de vitesse de réaction (selon la loi d'ARRHENIUS), nous avons utilisé les constantes de vitesse obtenues pour des températures relativement constantes (amplitude ±0,5°C et conditionnement isolé) et avons trouvé les valeurs suivantes:

Pour la caractéristique "rance"

$$E_a = 19,60 \quad \text{kcal/mole}$$

$$k_0 = 7.96 \times 10^{13} \quad \text{jour}^{-1}$$

Pour la caractéristique "gout"

$$E_a = 17,60 \quad \text{kcal/mole}$$

$$k_0 = 2.07 \times 10^{12} \quad \text{jour}^{-1}$$

Les constantes de vitesse résultant de ce modèle sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales (voir figures VIII.1 et VIII.2).

Par cette approche cinétique, nous avons trouvé une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux résultant du calcul (figures VIII.3 à VIII.8).

A partir des courbes de vitesse (et cf. § VII.1.1 à VII.1.3), nous pouvons noter que la durée maximale de conservation des produits (indice PSL) correspond à une note moyenne (soit "goût", soit "rance") de l'ordre de 60. Quant à l'indice JND, la note moyenne qui lui correspond est de 58 pour "goût" et "rance".

Nous pouvons donc calculer la durée de conservation des steaks en fonction de la température de conservation:

$$Q = 100 - \text{Note} = Q_0 \exp(-kt)$$

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

$$t_{\text{JND}} = \frac{0.1743}{k}$$

$$t_{\text{PSL}} = \frac{0.2231}{k}$$

Figure VIII.1 CONSTANTE DE VITESSE POUR LA PERTE DE QUALITE
DES STEAKS HACHES SURGELES (CARACTERISTIQUE RANCE)

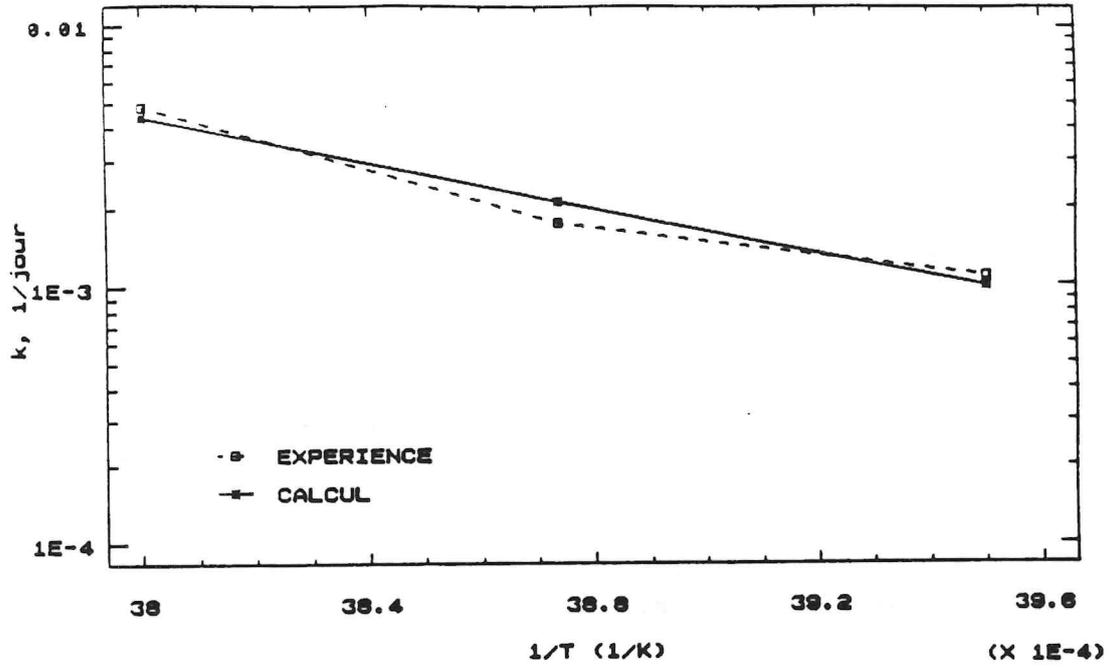


Figure VIII.2 CONSTANTE DE VITESSE POUR LA PERTE DE QUALITE
DES STEAKS HACHES SURGELES (CARACTERISTIQUE GOUT)

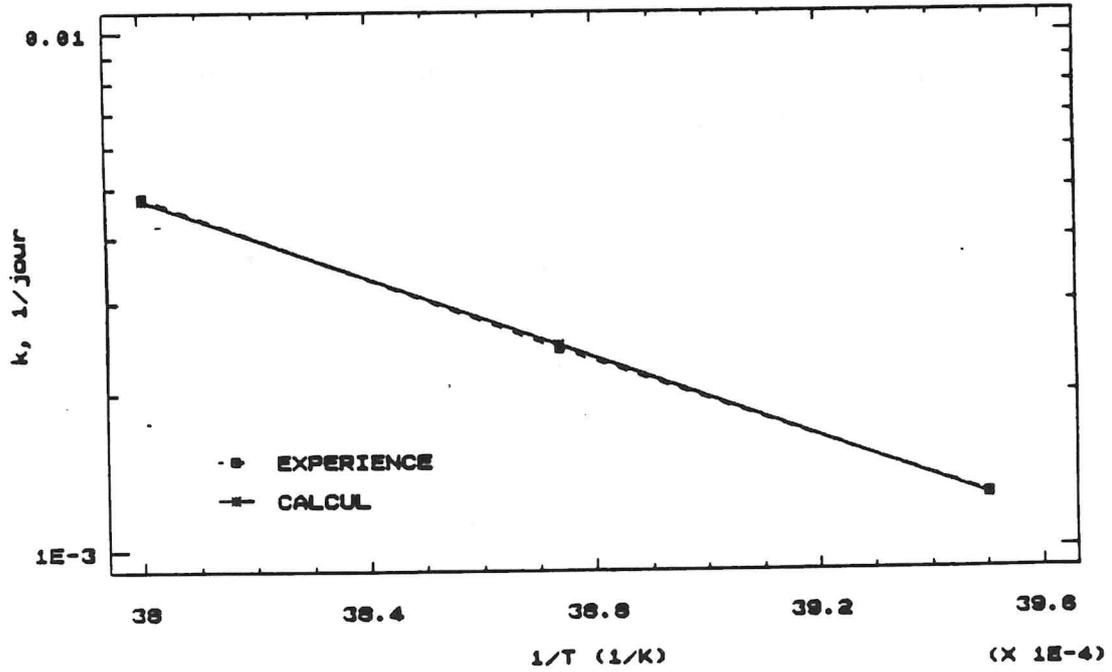


Figure VIII.3 COMPARAISON DES NOTES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
 CARACTERISTIQUE: RANCE

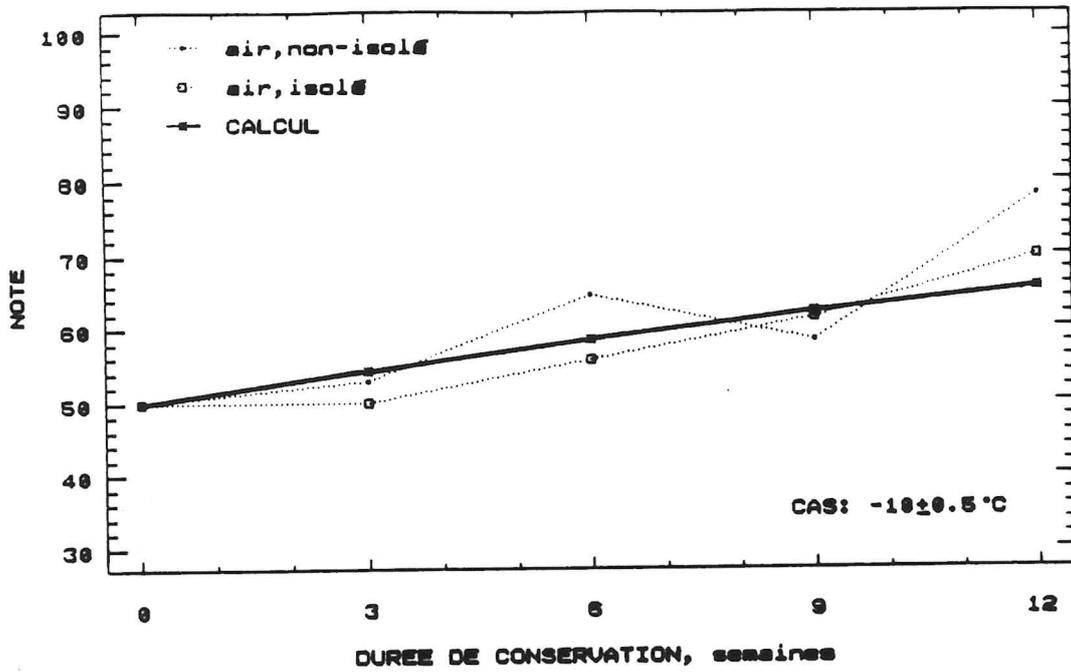
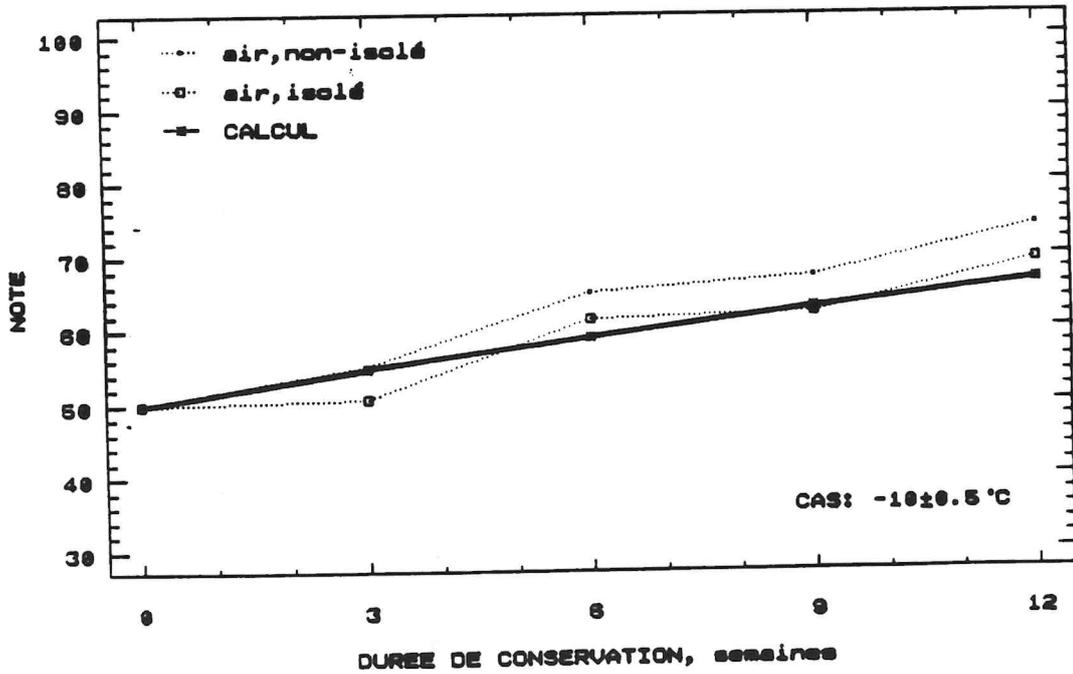
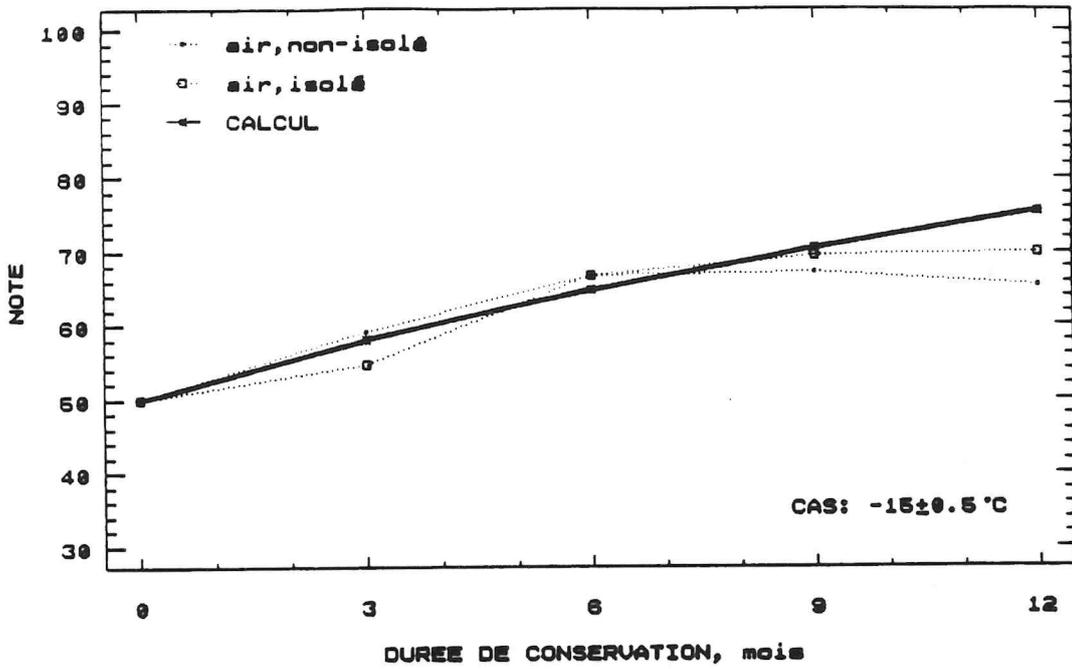


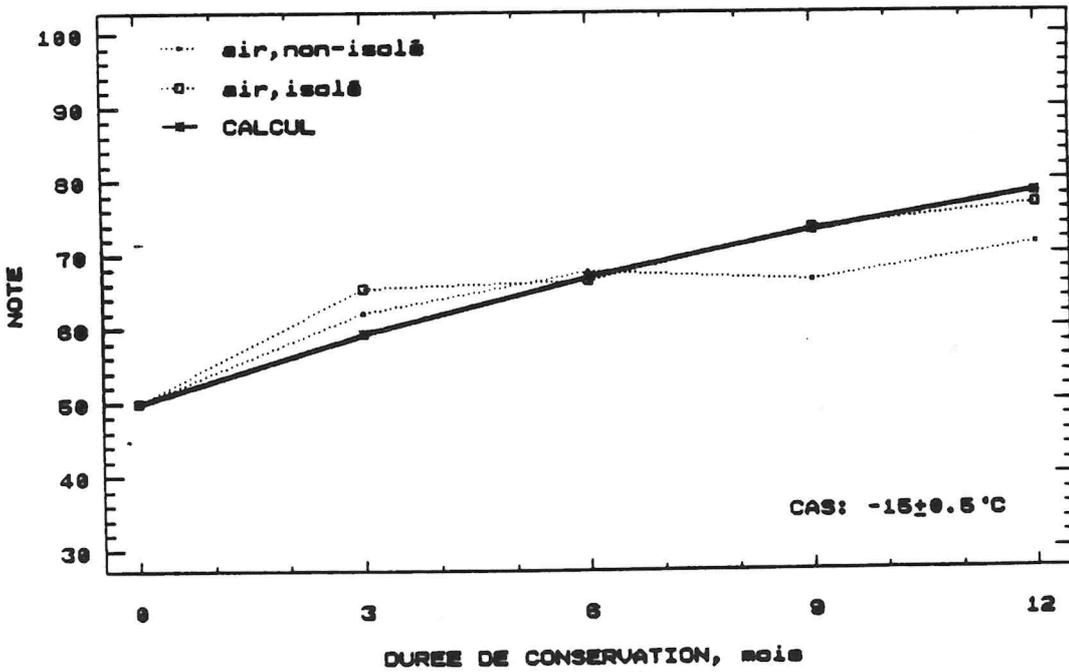
Figure VIII.4 COMPARAISON DES NOTES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
 CARACTERISTIQUE: GOUT



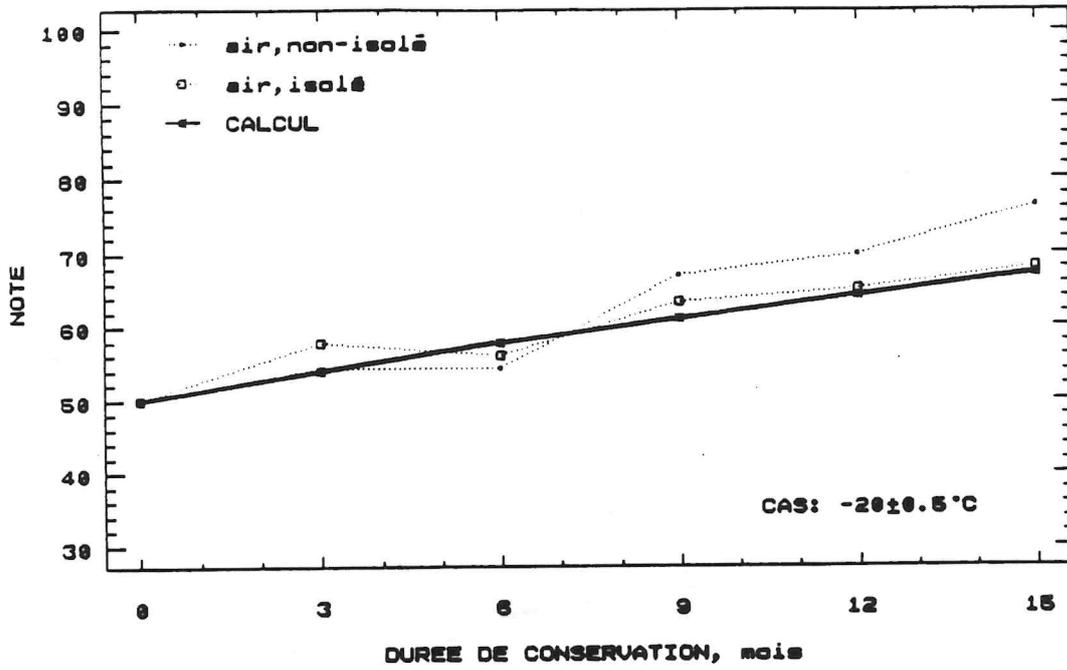
**Figure VIII.5 COMPARAISON DES NOTES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
CARACTERISTIQUE: RANCE**



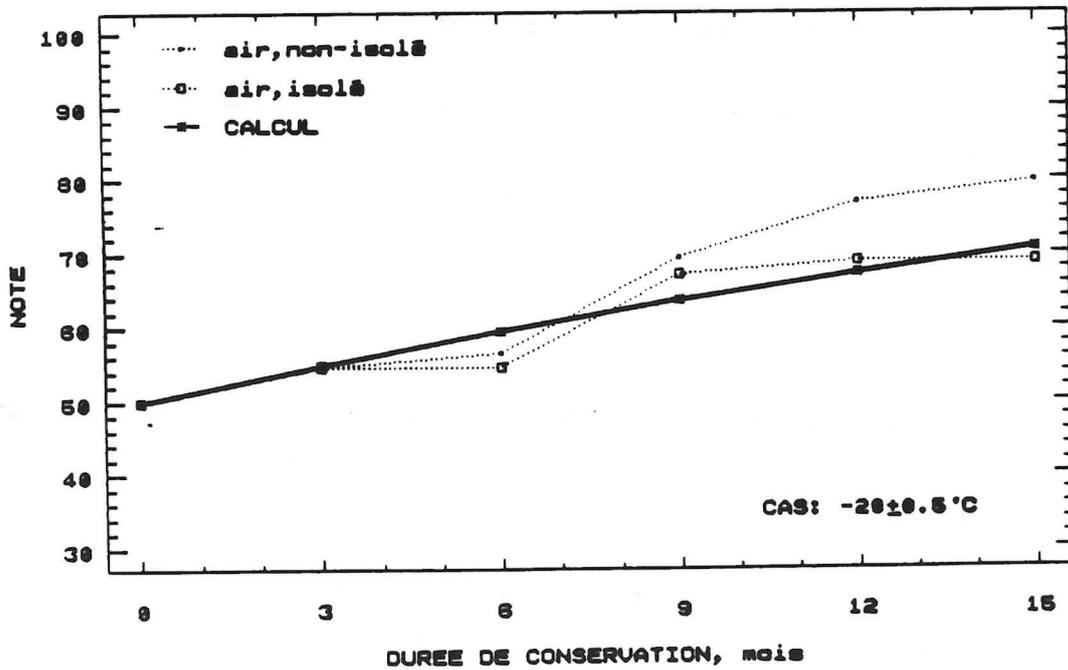
**Figure VIII.6 COMPARAISON DES NOTES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
CARACTERISTIQUE: GOUT**



**Figure VIII.7 COMPARAISON DES NOTES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
CARACTERISTIQUE: RANCE**

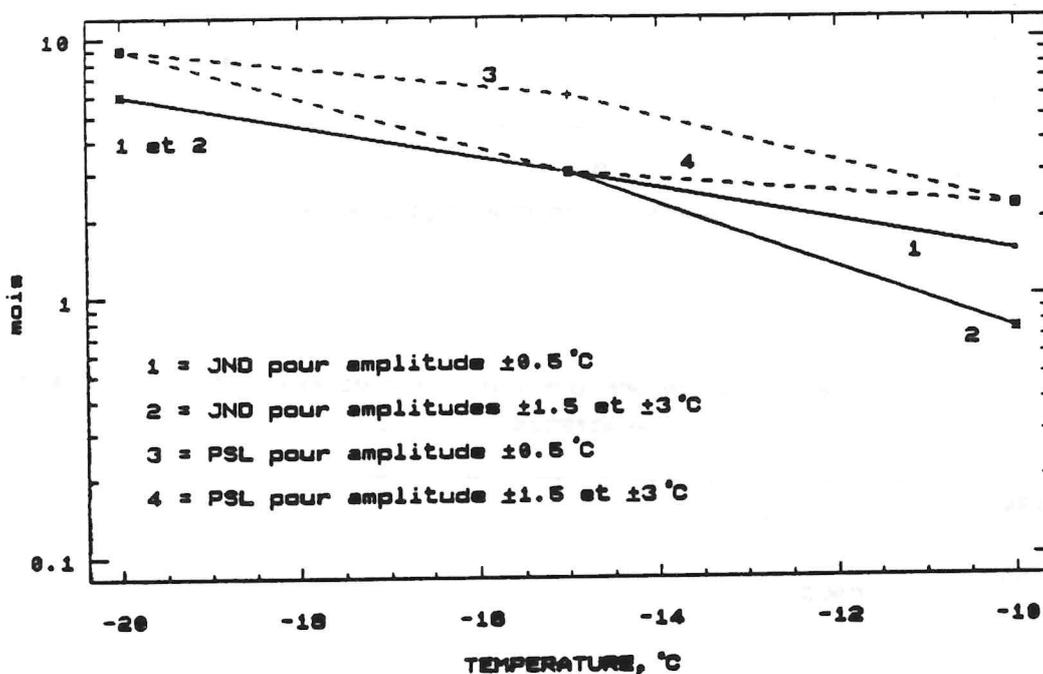


**Figure VIII.8 COMPARAISON DES NOTES EXPERIMENTALES ET CALCULEES
CARACTERISTIQUE: GOUT**



Quant au rapport Q_{10} , VAN ARSDEL et col. (1969) ont recommandé de déterminer la constante b , soit $Ea/RT_0(T_0+10)$, à partir de l'indice JND qui est plus significatif que l'indice PSL au point de vue cinétique. Dans notre étude, l'indice JND (amplitude $\pm 0,5^\circ\text{C}$) et la température (en $^\circ\text{C}$) sont liés par une fonction logarithmique, mais ce n'est pas le cas pour l'indice JND relatif aux amplitudes $\pm 1,5$ et $\pm 3^\circ\text{C}$, ni pour l'indice PSL (figure VIII.9). Par régression de la première droite, nous obtenons $b = 0.1386$, et donc $Ea = 18,30$ kcal/mole pour "goût" et "rance". Le Q_{10} peut donc être déterminé à partir de b , ($Q_{10} = \exp(10b)$) et est égal à 4.

Figure VIII.9 Courbe TTT pour JND et PSL des steaks hachés surgelés



Nous remarquons que quelle que soit la méthode utilisée, soit à partir des notes, soit à partir des indices JND, les valeurs de Ea sont du même ordre de grandeur.

Nous définissons donc les seuils maximaux de note moyenne calculée par la cinétique pour assurer le maintien de la qualité et pour définir la

durée pratique de conservation des steaks hachés surgelés; ils sont de 58 pour l'indice JND et de 60 pour l'indice PSL.

Nous avons essayé d'appliquer le modèle cinétique obtenu dans notre étude pour calculer la durée de conservation des steaks soumis aux différentes températures. C'est le cas de la simulation en vitrine. Par exemple, en utilisant les paramètres cinétiques de la caractéristique "rance", nous obtenons;

-10°C	JND = 39,8 jours	PSL = 50,9 jours
-15°C	JND = 82,2 jours	PSL = 105,2 jours
-20°C	JND = 174,6 jours	PSL = 223,5 jours

Selon la méthode de VAN ARSDEL et col. (1969) (cf. § V.4), en admettant qu'en fin de conservation, la perte de qualité des steaks est de 100%, nous déterminons les durées de conservation en vitrine qui sont résumées dans le tableau VIII.1.

Tableau VIII.1 JND et PSL des steaks, calculés par le modèle cinétique pour le cas de la simulation en vitrine

Cas	% perte de qualité pendant l'entreposage		Semaines en vitrine à -10±3°C		Semaines en vitrine à -15±3°C	
	JND	PSL	JND	PSL	JND	PSL
SM3	51,5	40,27	2,76 (3)	3,53 (6)	5,69 (6)	7,29 (9)
SM6	103,1	80,54	0 (0)	1,42 (<3)	0 (0)	2,92 (6)

Les valeurs entre parenthèses sont les durées expérimentales.

Pour l'indice JND, les durées calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Par contre, nous remarquons une différence sensible pour l'indice PSL. Ceci est dû à l'intervalle important (soit 3 semaines) entre chaque analyse sensorielle qui ne nous permet pas de connaître l'indice PSL aux temps intermédiaires.

Nous pouvons également calculer la durée en vitrine à partir de la courbe TTT (figure VIII.9). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VIII.2

-10°C	JND = 21 jours	PSL = 63 jours
-15°C	JND = <90 jours	PSL = 90 jours
-20°C	JND = 180 jours	PSL = 270 jours

Tableau VIII.2 JND et PSL des steaks, calculés par la courbe TTT pour le cas de la simulation en vitrine

Cas	% perte de qualité pendant l'entreposage		Semaines en vitrine à -10±3°C		Semaines en vitrine à -15±3°C	
	JND	PSL	JND	PSL	JND	PSL
SM3	50	33,33	1,5 (3)	4,5 (6)	<6,43 (6)	6,43 (9)
SM6	100	66,66	0 (0)	3 (<3)	0 (0)	4,28 (6)

Les valeurs entre parenthèses sont les durées expérimentales.

Quelle que soit la méthode d'évaluation (modèle cinétique ou courbe TTT), nous notons une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux résultant du calcul. Cependant, il existe une certaine différence entre ces 2 valeurs, ce qui peut être expliqué par le grand intervalle de temps entre chaque analyse sensorielle (3 semaines) qui rend la prédiction moins précise.

VIII.2 EFFET DE LA FLUCTUATION SINUSOÏDALE DE TEMPERATURE SUR L'INDICE DE QUALITE

Nous avons défini l'indice de qualité, Γ_{sin} , dans le chapitre V, § V.3, de la façon suivante:

$$\Gamma_{sin} = \frac{\Delta A_{sin}}{\Delta A_{constant}}$$

$$\Gamma_{sin} = \frac{\int_{t_0}^t k_0 \exp \left(\frac{-Ea}{R(T_m + a_0 \sin(2\pi t/t_p))} \right) dt}{\int_{t_0}^t k_0 \exp(-Ea/RT) dt}$$

Connaissant Ea , a été déterminé Γ_{sin} en fonction de la température et de l'amplitude de fluctuation de la température. Comme il n'existe pas de solution exacte pour l'intégrale de cette équation, nous avons donc appliqué un calcul numérique, selon la méthode de SIMPSON. Ce calcul a été effectué à l'aide d'un programme en TURBO PASCAL donné dans l'annexe VI.

Les figures VIII.10 et VIII.11 présentent Γ_{sin} des caractéristiques "rance" et "goût" en fonction de la température et de l'amplitude de fluctuation de la température. Nous avons remarqué que Γ_{sin} calculée est sensiblement plus petite que la valeur expérimentale. Par exemple:

	RANCE		GOUT	
	Γ_{sin} calculée	Γ_{sin} expérimentale	Γ_{sin} calculée	Γ_{sin} expérimentale
-10±3°C	1,04	1,12	1,03	1,22
-15±3°C	1,05	2,05	1,04	1,90
-20±3°C	1,05	1,88	1,04	1,55

Figure VIII.10 INDICE DE QUALITE, Γ_{sln} (CARACTERISTIQUE RANCE)

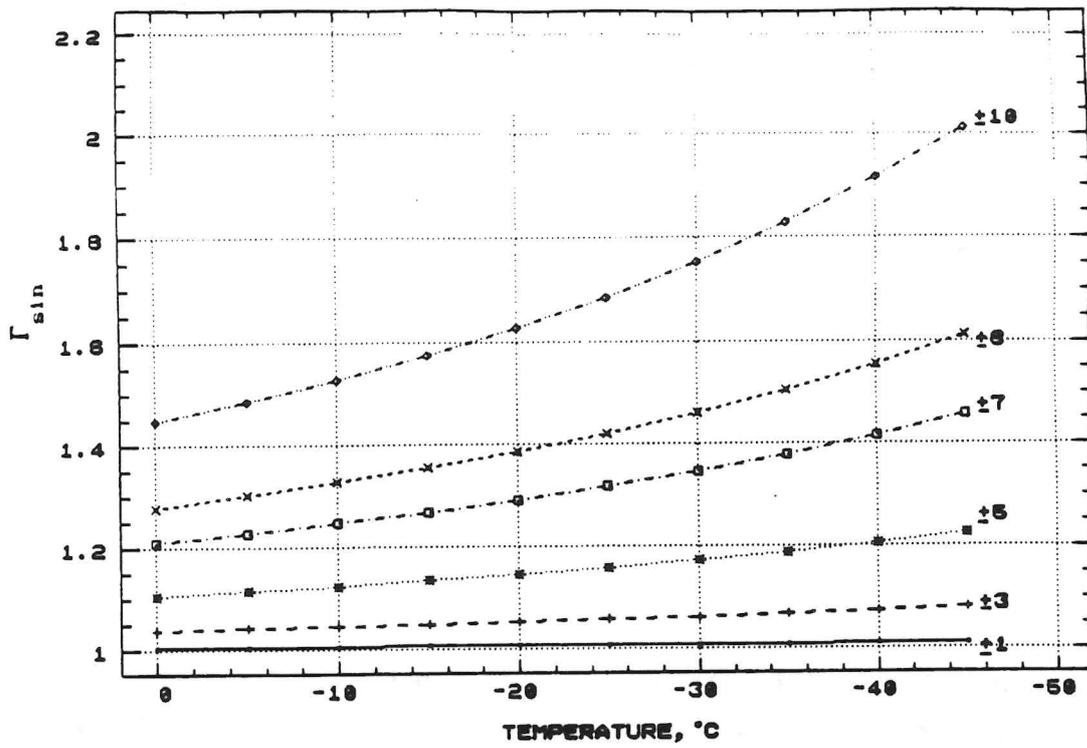
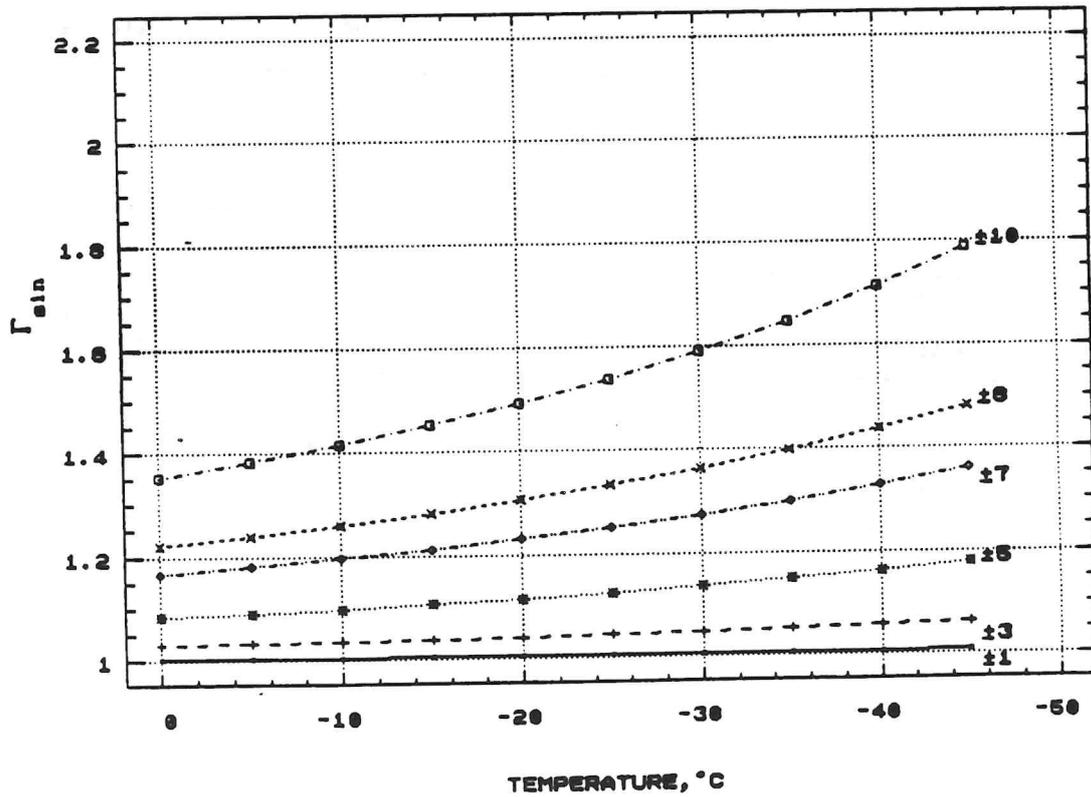


Figure VIII.11 INDICE DE QUALITE, Γ_{sln} (CARACTERISTIQUE GOUT)



Cette différence sensible peut être expliquée par le fait que les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la perte de qualité sont beaucoup plus complexes que ceux associés à une réaction d'ordre 1. Les paramètres qui peuvent compliquer le système sont:

- l'effet de l'augmentation de la concentration en soluté et des espèces réactives par la congélation. Celle-ci peut modifier la nature et la cinétique de réaction.

- l'effet du mécanisme radicalaire d'oxydation des lipides. Le mécanisme radicalaire d'oxydation des lipides est plus complexe que celui d'une réaction d'ordre 1. Or, l'oxydation des lipides est une réaction déterminant la qualité des produits, donc, la prédiction de la perte de qualité basée sur la cinétique de réaction d'ordre 1 peut être plus ou moins appropriée selon la complexité du système.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La présente étude a permis de préciser l'influence de la température (niveau moyen, amplitude et fréquence de variation) et le rôle de l'emballage sur la dégradation de la qualité des steaks surgelés, produit modèle, au cours du stockage.

Cette étude a mis en évidence l'avantage du conditionnement sous vide qui peut considérablement augmenter la durée de conservation du produit par rapport au conditionnement sous air. Les steaks conditionnés sous vide sont toujours de bonne qualité organoleptique après respectivement 12 semaines, 12 mois et 15 mois de conservation à -10, -15, et -20°C (température constante ou variable), alors que les durées maximales de la conservation (indice PSL) des steaks conditionnés sous air sont respectivement de 9 semaines, 3 mois et 9 mois à -10, -15 et -20°C (avec l'amplitude $\pm 1,5^\circ\text{C}$ ou $\pm 3^\circ\text{C}$). De plus, la variation de température due aux ruptures de la chaîne de froid (élévation de la température de $-20\pm 3^\circ\text{C}$ à $-10\pm 3^\circ\text{C}$ ou à $-15\pm 3^\circ\text{C}$) n'influe pas sur la dégradation de la qualité des steaks conditionnés sous vide quelle que soit la durée d'entreposage à $-20\pm 3^\circ\text{C}$ (3 ou 6 mois), alors que la dégradation de la qualité des steaks conditionnés sous air est sensiblement accélérée par cette élévation de température; cette dégradation est d'autant plus importante que la durée d'entreposage est longue.

L'utilisation de carton compact pour amortir la fluctuation de la température du produit apporte peu d'intérêt au plan qualitatif. Néanmoins elle peut réduire la déshydratation des steaks conditionnés sous air, notamment lors d'une fluctuation importante de température.

Notre étude a également permis d'élucider l'influence de la fréquence des fluctuations de température. Une fréquence accélérée permet de mieux conserver les produits. Les steaks conditionnés sous air peuvent être conservés plus de 12 semaines (sans modification de qualité perçue) à -10°C combinée à une fréquence accélérée ($F = 12$ cycles/jour), tandis que la même température combinée à $F = 8$ cycles/jour permet une durée maximale de conservation de 9 semaines avec la première perception de modification de

qualité (indice JND) dès la 3ème semaine. De plus, lorsque la variation de température est assez grande ($\pm 1,5$ et $\pm 3^\circ\text{C}$), les steaks conservés à -15 avec $F = 8$ cycles/jour sont nettement moins appréciés que ceux conservés à -10°C avec $F = 12$ cycles/jour. Ceci montre que la condition thermique "Température-Amplitude-Fréquence" est un paramètre important à étudier pour mieux conserver les produits surgelés.

Nous avons pu déterminer la cinétique de dégradation des qualités organoleptiques du produit en fonction du temps et de la température. Les caractéristiques "goût" et "rance" sont les meilleurs indices de qualité des steaks à un moment donné, l'odeur étant peu significative à cause de l'interférence avec l'odeur de cuisson. La perte de qualité des steaks suit un modèle d'ordre un dont les énergies d'activation sont respectivement de 17,62 kcal/mole et 19,58 kcal/mole pour les caractéristiques "goût" et "rance". Par ce modèle cinétique, les résultats obtenus présentent une bonne concordance avec l'expérience. Aussi, les notes moyennes correspondant aux indices JND et PSL sont fixées respectivement à 58 et 60.

En ce qui concerne la température variable avec une amplitude plus grande ($\pm 1,5$ et $\pm 3^\circ\text{C}$), l'indice de qualité (Γ_{sin}) est très inférieur à l'indice de qualité expérimentale. Cela serait dû au fait que les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la perte de qualité sont beaucoup plus complexes que ceux associés à une réaction d'ordre un.

Nous avons également établi la courbe TTT du produit. Le calcul de la perte de qualité du produit dans le cas de la simulation en vitrine par le modèle cinétique ou par la courbe TTT donne les résultats en accord avec l'expérience.

Quant au test de TBA, méthode objective pour suivre l'évolution de la qualité du produit, nous avons trouvé une relation linéaire entre le taux de TBA correspondant à l'indice JND et la température (T en $^\circ\text{C}$) et l'amplitude (a_0).

$$\text{TBA}_{\text{JND}} = 0.0019 - 0.02 \times T + 0.0209 \times a_0$$

Ce test est adapté pour suivre l'évolution de la qualité tout au long du stockage, mais non pour déterminer la qualité à un moment donné, car

l'évolution du taux de TBA présente un abaissement après une certaine période de conservation. De plus, le fait que le taux de TBA diminue ne signifie pas que la qualité de produit devient acceptable.

Perspectives

L'influence de la fréquence des fluctuations de température nous a paru être un paramètre important à investiger. Il serait utile de déterminer un optimum "Température-Amplitude-Fréquence" et donc de définir les conditions thermiques idéales de stockage des produits surgelés. Ces dernières permettraient de prolonger la durée de conservation sans abaisser la température, ce qui serait intéressant au plan technique et économique. Ensuite, elles pourraient être proposées aux organismes de normalisation.

Quant à la méthode objective pour évaluer la qualité du produit au cours du stockage, le test de TBA est recommandé à condition que l'analyse soit effectuée régulièrement au cours de la conservation. Toutefois, il serait souhaitable d'entreprendre d'autres méthodes (détermination des composés volatiles ou fluorescents) pour obtenir une meilleure corrélation avec l'analyse sensorielle. La mesure de la couleur du produit est également recommandée pour suivre l'évolution de la qualité, et établir une relation avec l'évolution des qualités organoleptiques du produit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) ASHBY, B.H., BENNETT, A.H., BAILEY, W.A., MOLEERATANOND, W. and KRAMER, A. 1979. Energy savings and quality deterioration from holding frozen foods at two daily temperature levels. *Trans. ASAE* 22(4): 938-943
- (2) BENGTTSSON, N., LILJEMARK, A., OLSSON, P. and NILSSON, B. 1972. An attempt to systemize TTT data as a basis for the development of time-temperature indicators. *Bull. Inst. Int. Froid Annexe* 1972-2: 303-311
- (3) BHATTACHARYA, M., HANNA, M.A. and MANDIGO, R.W. 1988. Lipid oxidation in ground beef patties as affected by Time-Temperature and product packaging parameters. *J. Food Sci.* 53(3): 714-717
- (4) CHEN, H., SINGH, R.P. and REID, D.S. 1989. Quality changes in hamburger meat during frozen storage. *Int. J. Refrig.* 12(2): 88-94
- (5) CHIO, S. and TAPPEL, A.L. 1969. Synthesis and characterization of the fluorescent products derived from malonaldehyde and amino acids. *Biochem.* 8: 2821-2827
- (6) CROSS, H.R. and KOTULA, A.W. 1978. Stability of frozen ground beef containing mechanically deboned beef. *J. Food Sci.* 43(2): 281-284
- (7) DAHLE, L.K., HILL, E.G. and HOLMAN, R.T. 1962. The thiobarbituric acid reaction and the antioxidant of polyunsaturated fatty acid methyl esters. *Arch. Biochem. Biophys.* 98: 253-258
- (8) DAWSON, L.E. and GARTNER, R. 1983. Lipid oxidation in mechanically deboned poultry. *Food Technol.* 37(7): 112-116
- (9) DENG, J.C. 1978. Effect of iced storage in free fatty acid production and lipid oxidation in mullet muscle. *J. Food Sci.* 43(2): 337-340
- (10) ELLAND, Y. and LÖNDAHL, G. 1976. Combined packaging and distribution of frozen food. *Bull. Inst. Int. Froid Annexe* 1976-1: 219-225
- (11) FRANCOIS, R. 1974. "Les Industries des Corps Gras," Technique et documentation, IPÉ publishers, Paris.

- (12) GAC, A., LETANG, G., POTTIER, M., FRANCOIS, D. et SCHILTZ, J. 1972. Etude de la formation du givre à l'intérieur des paquets de denrées congelées. compte rendu du C.T.G.R.E.F., Antony, France.
- (13) GAC, A. et GAUTHERIN, W. 1987. "Le Froid dans les Magasins de Vente de Denrées Périssables," AFF, PYC édition, Paris.
- (14) GOKALP, H.Y., OCKERMAN, H.W., PLIMPTON, R.F., PARRETT, N.A. and CAHILL, V.R. 1978. Effect of different packaging methods on objective quality characteristics of frozen and stored cow beef. J. Food Sci. 43(2): 297-300
- (15) GOKALP, H.Y., OCKERMAN, H.W. and PLIMPTON, R.F. 1979. Effect of packaging methods on sensory characteristics of frozen and stored cow beef. J. Food Sci. 44(1): 146-150
- (16) GOKALP, H.Y., OCKERMAN, H.W., PLIMPTON, R.F. and HARPER, W.J. 1983. Fatty acids of neutral and phospholipids, rancidity scores and TBA values as influenced by packaging and storage. J. Food Sci. 48(3): 829-834
- (17) GOUET, J.P. et PHILIPPEAU, G. 1988. Comment interpréter les résultats d'une analyse de variance. Inst. Tech. des céréales et des fourrages, Paris
- (18) GRAY, J.I. 1978. Measurement of lipid oxidation : A reveiw. J. Amer. Oil Chem. Soc. 55(6): 539-546
- (19) GREEN, B.E. and CUMUZE, T.H. 1982. Relationship between TBA number and inexperienced panelists' assessments of oxidized flavor in cooked beef. J. Food Sci. 47(1): 52-58
- (20) HELDMAN, D.R. 1975. Thermodynamics of food freezing. Ch.4 In "Food Process Engineering," AVI Publishing Co., Westport, CT.
- (21) HIROKO KOSUGI and KIYOMI KIKUGAWA 1985. Thiobarbituric acid reactive substance in chicken fat and unsaturated fatty acids. J. food Sci. 50(4): 1181-1182, 1192

- (22) HOSNY, A.R., TALAAT, E.K. and ABDEL-KHALIK, E.T. 1988. Spoilage and food poisoning organisms in frozen ground beef. *Fleischwirtsch* 68(7): 881-882
- (23) IGENE, J.O., PEARSON, A.M., MERKEL, R.A. and COLEMAN, T.H. 1979. Effect of frozen storage time, cooking and holding temperature upon extractable lipids and TBA values of beef and chicken. *J. Ani. sci.* 49(3): 701-707
- (24) KAMMAN, J.F., LABUZA, T.P. and WARTHESEN, J.J. 1981. Kinetics of thiamin and riboflavin loss in pasta as a function of constant and variable storage conditions. *J. Food Sci.* 46(5): 1457-1461
- (25) KE, P.J., CERVANTES, E. and MARTINEZ, C.R. 1984. Determination of thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) in fish tissue by an improved distillation-spectrophotometric method. *J. Sci Food Agric.* 35: 1248-1254
- (26) KHAYAT, A. and SCHWALL, D. 1983. Lipid oxidation in seafood. *Food technol.* 37(7): 130-140
- (27) KOZIMA, T.T., HOTANI, S. and HATA, M. 1976. Quality change of frozen foods by temperature fluctuation. *Bull. Inst. Int. Froid Annexe* 1976-1: 189-195
- (28) KOU, J.C. and OCKERMAN, H.W. 1985. Effects of rigor state, salt level and storage time on chemical and sensory traits of frozen and freeze-dried ground beef. *J. Food Prot.* 48(2): 142-146
- (29) LABUZA, T.P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit. Rev. Food Technol.* (3): 355-405
- (30) LABUZA, T.P. 1979. A theoretical comparison of losses in foods under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.* 44(4): 1162-1168
- (31) LABUZA, T.P. 1980a. Enthalpy/Entropy compensation in food reactions. *Food technol.* 34(2): 67-77

- (32) LABUZA, T.P. 1980b. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. Food Technol. 34(4): 36-41
- (33) LABUZA, T.P. and RIBOH, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technol. 36(10): 66-74
- (34) LABUZA, T.P. 1984. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. J. Chem. Educ. 61(4): 348-358
- (35) LABUZA, T.P. and SCHMIDL, M.K. 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. Food Technol. 39(9): 57-64,134
- (36) LACROIX, R. 1974. Mesure et contrôles techniques de l'ingénieur. R-2590, no. 3
- (37) LEBART, L., MORINEAU, A. et FENELON, J.P. 1982. "Traitement des Données Statistiques: Méthodes et Programmes," 2ème édition, Dunod, Paris
- (38) LENZ, M.K. and LUND, D.B. 1980. Experimental procedures for determining destruction kinetics of food components. Food Technol. 34(2): 51-55
- (39) LINDELOV, F and POULSEN, K.P. 1975. Time-Temperature-tolerance of frozen foods, some exception to the general rules. Proceed. 14. Int. congress Refrig. III: 759-766
- (40) LINDELOV, F. 1976. Reactions in foods. Bull. Inst. Int. Froid Annexe 1976-1: 181-188
- (41) LINDELOV, F. 1978. Reactions in frozen foods: The reactions of myosin and single amino acids with some aldehydes. Int. J. Refrig. 1(4): 92-98
- (42) LOVE, J.D. 1983. The role of heme iron in the oxidation of lipids in red meats. Food Technol. 37(7): 117-120,129
- (43) LUND, D.B. 1983. Considerations in modeling food processes. Food technol. 37(1): 92-94

- (44) MALINVAUD, E. 1969. "Méthodes Statistiques de l'Econométrie," 2ème édition, vol 16, Dunod, Paris
- (45) MELTON, S.L. 1983. Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. Food Technol. 37(7): 105-111,116
- (46) MITSURU UCHIYAMA and MIDORI MIHARA 1978. Determination of malonaldehyde precursor in tissues by thiobarbituric acid test. Ana. Biochem. 86: 271-278
- (47) MOLEERATANOND, W., ASHBY, B.H., KRAMER, A., BERRY, B.W. and LEE, W. 1981. Effect of a di-thermal storage regime on quality and nutritional changes and energy consumption of frozen boxed beef. J. Food Sci. 46(3): 829-837
- (48) NIEDZIELSKI, Z. and KLIMCZAK, J. 1984. Influence de la température pour la conservation de colorants pendant la congélation de la viande, des fraises, des carottes avec du bioxyde de carbone liquide. IAA. 10: 879-882
- (49) PEARSON, A.M., GRAY, J.I., WOLZAK, A.M. and HORENSTEIN, N.A. 1983. Safety implications of oxidized lipids in muscle foods. Food Technol. 37(7): 121-129
- (50) PIKUL, J., LESZEZYNSKI, D. and KUMMEROW, F. 1988. Improved determination of lipid oxidation in chicken breast and leg meat after frozen storage and cooking. Fleischwirthch 68 (7): 869-872
- (51) POUMEROY, G. et ROSSET, R. 1985. Maitrise de la qualité des produits surgelés d'origine animale. Rev. Gen. froid (2): 101-107
- (52) POWERS, J.J., LUKASZEWICZ, W., WHEELER, R. and DORNSEIFER, T.P. 1965. Chemical and microbial activity rates under square-wave and sinusoidal temperature fluctuations. J. Food Sci. 30(3): 520-530
- (53) PRYOR, W.A., STANLEY, J.P. and BLAIR, E. 1976. Autoxidation of polyunsaturated fatty acids. Part II. A suggested mechanism for the formation of TBA-reactive materials from prostaglandin like endoperoxides. Lipids 11: 370

- (54) RACZ, E. et SZABOLCS, L. 1978. Changes in the quality of quick frozen spinach cream under the conditions of the distribution chain. Bull. Inst. Int. Froid Annexe 1978-2: 73-84
- (55) RAMIREZ, M.A. and SPILLMAN, M. 1987. A rapid method for the determination of thiobarbituric acid reactive substances. J. Food Sci. 52(2): 500-502
- (56) RHEE, K.S. 1978. Minimization of further lipid peroxidation in the distillation 2-thiobarbituric acid test of fish and meat. J. Food Sci. 43(6): 1776-1778
- (57) ROCKLAND, L.B. and NISHI, S.K. 1980. Influence of water activity on food product quality and stability. Food technol. 34(4): 42-51
- (58) ROSSET, R. 1984. Etude de l'influence des variations de température sur la qualité des produits congelés: cas de la viande hachée. Rapport interne
- (59) ROSSET, R., ALBISU, M., POUMEYROL, G. et GUILANI, L. 1988. Les qualités microbiologiques et organoleptiques d'un plat cuisiné surgelé (tourte bourguignonne), influence des variations de température au cours du stockage. Rev. Gen. Froid (10): 513-516
- (60) SANDERSON-WALKER, M. 1973. Temperature performance in refrigerated display cabinets for the sale of packaged frozen food. Bull. Inst. Int. Froid Annexe 1973-6: 47-52
- (61) SHAMBERGER, R.J., SHAMBERGER, B.A. and WILLIS, C.E. 1977. Malonaldehyde content in food. J. Nutr. 107: 1404-1409
- (62) SINGH, R.P. 1976. Computer simulation of food quality during frozen food storage. Bull. Inst. Int. Food Annexe 1976-1: 197-209
- (63) SINGH, R.P. and WELLS, J.H. 1985. Use of time-temperature indicators to monitor quality of frozen hamburger. Food Technol. 39(12): 42-50

- (64) SINNHUBER, R.O. and YU, T.C. 1958. 2-Thiobarbituric acid method for the measurement of rancidity in fishery products: 2. The quantitative determination of malonaldehyde. Food Technol. 12: 9-12
- (65) SNEDECOR, G.W. et COCHRAN, W.G. 1971. "Méthodes Statistiques", traduit par BOELLE, H. et CAHAJI, E. 6ème édition, Association de coordination technique Agricole, Paris
- (66) SPIESS, W.E.L. 1989 La qualité se calcule. Rev. Prat. Froid Cond. Air 682: 82-88
- (67) SUI, G.M. and DRAPER, H.H. 1978. A survey of the malonaldehyde content of retail meats and fish. J. Food Sci. 43(4): 1147-1149
- (68) TARLADGIS, B.G., WATTS, B.M. and YOUNATHAN, M.T. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. J. Amer. Oil Chem. Soc. 37(1): 44-48
- (69) TARLADGIS, B.G., PEARSON, A.M. and DUGAN, L.R. 1964. Chemistry of the 2-thiobarbituric acid test for determination of malonaldehyde complex without acid-heat treatment. J. Sci. Food and Agric. 15: 602-607
- (70) TOMAS, M.C. and FUNES, J. 1987. Application of 2-thiobarbituric acid reaction to exudates of frozen and refrigerated meats. J. Food Sci. 52(3): 575-579
- (71) TORRES, E., PEARSON, A.M., GRAY, J.I., SHIMOKOMAKI, M. and BOOREN, A.M. 1988. Effect of salt on oxidative changes in pre- and post rigor ground beef. Meat Sci. 23(3): 151-163
- (72) ULRICH, R. 1981. Variations de température et qualité des produits surgelés. Rev. Gen. Froid 71(7-8): 371-389
- (73) VAN ARSDEL, W.B., COPLEY, M.J. and OLSON, R.L. 1969. "Quality and Stability in Frozen Foods," A division of John Wiley & sons, New York.
- (74) WALPOLE, R.E. and MYERS, R.H. 1972. "Probability and Statistics for Engineers and Scientists," 2nd edition, Macmillan publishing Co., inc. New York

- (75) WATTS, B.W. and GREEN, B. 1966. Method for following lipid oxidation in meats. Congrès viande, Sandefjord
- (76) WELLS, J.H., SINGH, R.P. and NOBLE, A.C. 1987. A graphical interpretation of time-temperature related quality changes in frozen food. J. Food Sci. 52(2): 436-444
- (77) WILLIAMS, J.C., FIELD, R.A., MILLER, G.J. and WEKER, R.A. 1983. Evaluation of TBA methods for determination of oxidation in red meat from four species. J. Food Sci. 48(6): 1776-1782
- (78) WITTE, V.C., KRAUSE, G.F. and BAILEY, M.E. 1970. A new extraction method for determination 2-thiobarbituric acid value of pork and beef during storage. J. Food Sci. 35(5): 582-585