

Evolution des propriétés physico-chimiques et sensorielles de produits céréaliers sucrés en vue de déterminer leur durée de vie

Paul VANDOOREN^(a), Mathieu DELAMPLE^(b), Martine CREPIN^(b), Véronique ANDRÉ LINET^(c), Catherine LOISEL^(d), Jeanne-Marie MEMBRÉ^(e), Christine CHÉNÉ^(a)

(a)ADRIANOR, Rue Jacquart, ZI Est, 62217 Tilloy les Mofflaines, France (b)AGIR, 37 Avenue Albert Schweitzer, BP 100, Talence Cedex, France (c)AGROHALL, 55 rue St Germain, 27000 Evreux, France (d)ONIRIS, UMR CNRS 6144 GEPEA, 44307, Nantes, France (e)INRA, UMR1014 SECALIM, 44307, Nantes, France

Résumé : Cette étude avait pour but de proposer une méthode pour estimer plus précisément la date de durabilité minimale (DDM) de produits céréaliers sucrés en se basant sur l'évolution de leurs propriétés à la fois organoleptiques et physico-chimiques. Pour cela, dans un premier temps, 18 produits industriels céréaliers sucrés ont été étudiés. A partir des critères obtenus à T0, une cartographie des produits par Analyse en Composantes Principales (ACP) a permis de réaliser une première classification par rapport à leurs caractéristiques initiales (activité de l'eau et matières sèches étant les variables les plus significatives). Au cours de leur conservation et de l'évolution de l'ensemble des critères physicochimiques et sensoriels, une analyse discriminante (AFD) a permis de faire des regroupements selon trois catégories pour ainsi identifier les facteurs physicochimiques responsables de la DDM. Dans un second temps, une matrice modèle de type barre pâtissière a été fabriquée par trois centres techniques, et l'évolution de ses caractéristiques physico-chimiques et sensorielles a permis de valider les conclusions obtenues en premier lieu. Un protocole d'établissement de la durée de vie a ainsi été développé à destination des industriels. Ce modèle de prédiction de la DDM pourrait permettre également d'identifier les produits à risque d'altération élevé.

Mots-clés : produits céréaliers sucrés, durabilité

ABSTRACT

The aim of this study was to progress towards Best Before Date (BBD) determination of cereal-based products, by monitoring their sensorial and physico-chemical properties throughout their storage up to BBD + 25%. First 18 industrial bakery and pastry products were analyzed at product release time (T0) by Principal Components Analysis and a cartography established on the basis of water activity and dry matter particularly. Then the products were sorted into 3 groups according to sensorial criteria and mold apparition during storage. Finally a pound cake was chosen as a model and its evolution was monitored during storage, by 3 technical centers up to BBD + 75%. A procedure for BBD determination was developed for industrial purpose. The model could be also used to identify products having a high risk of alteration.

Key-words: cereal-based products, best before date

1. INTRODUCTION

Les produits céréaliers sucrés sont considérés comme des denrées non périssables en raison de leur relative stabilité microbiologique et en conséquence conservés à température ambiante. Cependant leurs qualités organoleptiques évoluent au cours du stockage avec un risque d'apparition de moisissures. Les fabricants sont donc dans l'obligation d'indiquer une Date Limite d'Utilisation Optimale (DLUO), appelée aujourd'hui date de durabilité minimale (DDM), selon le règlement UE/1169/2011 (JOUE, 2011). La DDM se définit comme la date jusqu'à laquelle le produit conserve ses propriétés spécifiques dans des conditions de conservation appropriées. Elle se différencie de la DLC (Date Limite de Consommation) car elle peut être dépassée sans forcément présenter un risque majeur pour la santé. Dans tous les cas, l'établissement de la date de durabilité est sous la responsabilité du fabricant. Celui-ci doit réaliser des tests de durée de vie, sans toutefois pouvoir se référer à des protocoles normalisés qui sont inexistantes (contrairement

à la DLC). Ainsi, l'industriel est souvent amené à se baser sur des analyses sensorielles internes plutôt que sur des contrôles physico-chimiques où il est difficile d'établir des corrélations. Ces analyses sensorielles nécessitent beaucoup de temps, d'organisation ainsi qu'une mobilisation humaine conséquente, relativement coûteuse ce qui peut créer à terme un frein. L'enjeu est d'autant plus grand que les entreprises du secteur des produits céréaliers sucrés, dont la plupart sont des PME, représentent un poids économique important : le syndicat ALLIANCE 7 qui regroupe 413 entreprises de ce secteur annonçait en 2010 un chiffre d'affaires de plus de 12 Milliards d'euros.

Les principaux problèmes signalés par les industriels concernent la dégradation de la texture due à des problèmes de rassissement ou de migration d'eau (Hesso *et al.* 2014 ; Roca *et al.* 2008), la dégradation du goût liée à l'oxydation ou l'hydrolyse des matières grasses (Labuza, 1971) et/ou le développement des moisissures (Dagnas et Membré, 2013). Deux catégories de mesures permettent donc de suivre l'évolution des produits : les mesures physico-chimiques et sensorielles. Dans le cadre de cette étude les deux approches sont mises en œuvre, l'analyse sensorielle étant nécessaire pour évaluer l'acceptabilité globale des produits. Par ailleurs, le vieillissement est réalisé en conditions réelles et non accélérées, pour éviter les problèmes dus au changement d'état des matières grasses à des températures supérieures à celles de l'ambiance ou bien de générer des goûts parasites sous l'effet de l'élévation de température.

L'idée générale de l'étude était donc de suivre dans le temps un ensemble de produits céréaliers aussi large que possible, et de voir si un décrochage éventuel observé en sensoriel pouvait être retrouvé lors de l'approche physicochimique. L'objectif est également de vérifier la durée de vie des produits industriels grâce au suivi de leur vieillissement sur un échantillonnage aussi large que possible. Ceci dans le but d'estimer au mieux la DDM et ainsi de réduire le gaspillage par une sous-estimation de la durée de vie du produit.

2. PREMIÈRE PHASE DE L'ÉTUDE : CARTOGRAPHIE DES ALTÉRATIONS SUBIES AU COURS DU VIEILLISSEMENT DE PRODUITS INDUSTRIELS

L'objectif était de réaliser une cartographie aussi représentative que possible des produits céréaliers sucrés ; 7 entreprises ont accepté de fournir des produits (échantillothèque ou plan de prélèvement spécifique si échantillothèque insuffisante en quantité, ou en représentativité), en prenant en compte la formulation, le procédé et la durée de conservation.

Propriétés des produits céréaliers sucrés sélectionnés

Au total 18 produits ont été sélectionnés correspondant à des compositions, des procédés de fabrication et des conditions de stockage différents, qui sont les facteurs régissant la durée de vie (Man, 2004). Le tableau 1 donne un aperçu des propriétés des principaux produits de cette étude.

Produits	Matière grasse (MG)(%)	Sucres (%)	Acides gras saturés(AGS)/MG totale	DDM (jours) *T ambiante
Gaufre vanille	27,9	42,6	61,0	21*
Pain au lait	12,9	10,9	53,5	24*
Gaufre fine sous blister	23,0	34,0	61,0	76*
Gaufre fine film longue conservation	23,0	34,0	61,0	274*
Macaron vanille	31,8	49,5	33,5	365 (-20°C)
Quatre quarts	24,3	27,8	61,0	68*
Madeleine	21,0	29,0	9,5	144*
Pain d'épices	1,0	35,7	0,2	180*

Tableau 1 : Composition et DDM des principaux produits céréaliers sucrés

Méthodes de caractérisation et suivi du vieillissement

Plusieurs types d'analyses ont ensuite été réalisés pour suivre les altérations au cours du stockage :

- des mesures physico-chimiques : couleur (clarté L), activité de l'eau (Aw), Matière Sèche (MS), pH et dureté (force en compression uniaxiale pour une déformation de 40%).
- des analyses sensorielles réalisées par 12 juges selon les critères suivants : une appréciation hédonique globale basée sur l'aspect, le goût/odeur et la texture, un test triangulaire.
- une observation visuelle de l'apparition de levures ou moisissures.
- une mesure sur l'état de la matière grasse : indice d'acide et indice de peroxyde.

Toutes ces mesures ont été réalisées à T0 (Tableau 2) et à 3 dates de vieillissement calculées à partir de la DDM industrielle :

T_{1/2} DDM, T_{DDM} et T_{DDM} + 25%. T0 représente la durée entre la fabrication et la mise à disposition du produit pour le consommateur.

Produits	Aw	MS (%)	pH	Clarté
Gaufre vanille	0,82	81,03	5,59	61,09
Pain au lait	0,87	75,18	5,35	49,85
Gaufre fine sous blister	0,19	96,62	5,81	67,17
Gaufre fine film longue conservation	0,14	98,01	5,81	61,89
Macaron vanille	0,60	90,71	6,80	80,33
Quatre quarts	0,84	81,12	6,90	67,79
Madeleine	0,75	86,90	5,96	73,49
Pain d'épices	0,69	81,13	5,19	42,62

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des principaux produits céréaliers sucrés à T0

CARTOGRAPHIE DES PRODUITS À T0

Une analyse en composantes principales (ACP) a été conduite en prenant en compte trois variables de composition (teneurs en MG, sucres et AGS comme indiqué sur le tableau 1), et 4 variables appartenant aux propriétés physico-chimiques (Aw, MS, pH et

clarté L (tableau 2)). Le critère sur l'état de la matière grasse n'a pas été jugé pertinent, ni la dureté pour la cartographie à T0. Les produits sont ainsi principalement représentés (Fig 1) dans ce plan (F1, F2) par 4 variables explicatives (plus le critère est éloigné du centre et proche des axes et plus celui-ci est significatif). Ces variables sont : la teneur en AGS sur l'axe vertical (axe F2, 22%) et surtout la clarté L, la teneur en MS et l'Aw sur l'axe horizontal (axe F1, 42%).

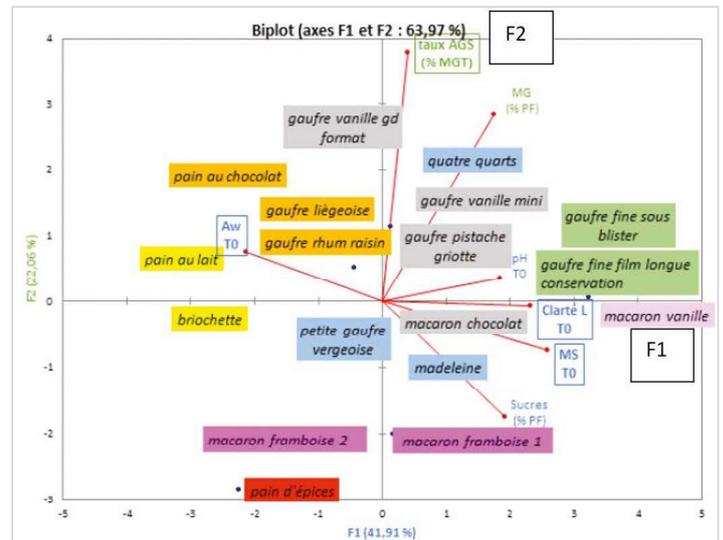


Figure 1 : représentation des 18 produits céréaliers à T0 avec une Analyse en Composantes Principales (ACP) suivie d'une Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)

Ainsi la teneur en MS est corrélée négativement à l'Aw, ce qui est logique. Le pain au lait et la briochette, situés à gauche du graphique sont associés à une courte DDM (24 jours) et montrent une forte Aw (0,87) et une faible teneur en MS (75%) tandis que les gaufres fines sous blister ont une teneur en MS élevée (96,6%) et une faible Aw (0,19). Ceci correspond à une DDM de 76 jours et s'explique par les conditions d'emballage (de même que pour les gaufres sous film longue conservation). Les viennoiseries, pain au lait, briochette et pain au chocolat se différencient également par une faible clarté L, mais qui serait surtout due à l'effet du dorage induisant une couleur foncée. Le pain d'épices se distingue des autres produits par sa faible teneur en MG à l'opposé des gaufres à la vanille (27,9%). Les macarons ont des propriétés variables selon la composition de leur fourrage : riches en MG pour le chocolat (26,6 %) ou la vanille (31,8%) et pauvres en MG pour les macarons framboise (15,7%) ce qui les rapproche du pain d'épices pour ces derniers.

Suite à l'ACP, une Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) a permis de regrouper les 18 produits en 8 catégories homogènes qui apparaissent en couleur sur la figure 1, en se basant sur les 4 variables explicatives retenues. Ainsi des produits qui semblent différents comme le pain au chocolat et la gaufre liégeoise sont regroupés dans une même famille au regard de ces 4 variables. Inversement les gaufres fourrées sont dispersées dans 4 groupes selon leur teneur en AGS et leur Aw ; les gaufres fines forment un groupe à part.

Un des avantages de cette représentation est de regrouper les produits selon deux variables à fort impact sur la durée de vie des produits (ici Aw et la MS), et dans une moindre mesure la teneur en AGS. En se basant sur ces éléments de formulation et de mesure à T0 (indépendamment des conditions de fabrication et de conditionnement), les produits situés à gauche de l'axe F1 présenteraient donc une durée de vie plus faible que les produits situés à droite. A partir de ces premiers résultats, l'idée est d'essayer

d'estimer la date de durabilité des produits en suivant l'évolution des caractéristiques sensorielles et physico-chimiques au cours du stockage.

EVOLUTION AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Pour cette partie, trois niveaux d'acceptabilité ont été définis : « bien », « assez bien » ou « mauvais » (Tableau 3). La classification se base sur les différences obtenues entre T0 et DDM+25% pour l'analyse sensorielle ainsi que sur l'apparition ou non de levures/moisissures. En ce qui concerne l'état de la matière grasse aucune variation n'a été notée, ce qui laisse penser qu'il n'y a pas eu d'oxydation, notamment pour les fourrages.

Catégories	Critères	Nombre de produits
Bien (Well)	- pas de levures/moisissures jusqu'à DDM + 25% - pas de différence d'appréciation jusqu'à DDM+25% - pas de différence selon l'épreuve triangulaire jusqu'à DDM+25%	4
Assez bien (Fairlywell)	- pas de levures/moisissures jusqu'à DDM + 25% - différence d'appréciation non significative - différence selon l'épreuve triangulaire à DDM +25%	10
Mauvais (Bad)	-levures/moisissures avant DDM + 25% -différence d'appréciation avant DDM + 25% -différence selon l'épreuve triangulaire avant DDM +25%	4

Tableau 3 : Catégories d'acceptabilité des produits de viennoiserie et pâtisserie selon des critères sensoriels et d'aspect pendant le stockage jusqu'à une DDM+25%

Les données sont ensuite traitées selon une analyse discriminante (AFD) (Figure 2) qui a pour but d'extraire les variables physico-chimiques qui sont le mieux corrélées avec l'acceptabilité sensorielle des produits. Ces dernières sont : une évolution importante de la dureté (Ev Fm) et à l'opposé une variation faible du pH entre T0 et DDM +25% sur l'axe F1, ainsi que les MS et Aw élevées à T0 sur l'axe F2. On constate que les trois catégories identifiées précédemment, sur la base de l'analyse sensorielle et l'observation visuelle, sont bien délimitées et regroupées autour du barycentre. La catégorie « Bien » est située à droite de l'axe F1, ce qui correspond à une évolution modérée de la dureté et à une position moyenne sur l'axe F2, soit des valeurs intermédiaires de MS et d'Aw à T0. A l'opposé, les produits des catégories « Assez bien » et « Mauvais » présentent une forte Aw ou MS à T0 et sont plus sensibles ainsi à une évolution de la dureté ce qui conduit à leur rejet d'un point de vue sensoriel et microbien à DDM+25% (notamment pour les «mauvais»).

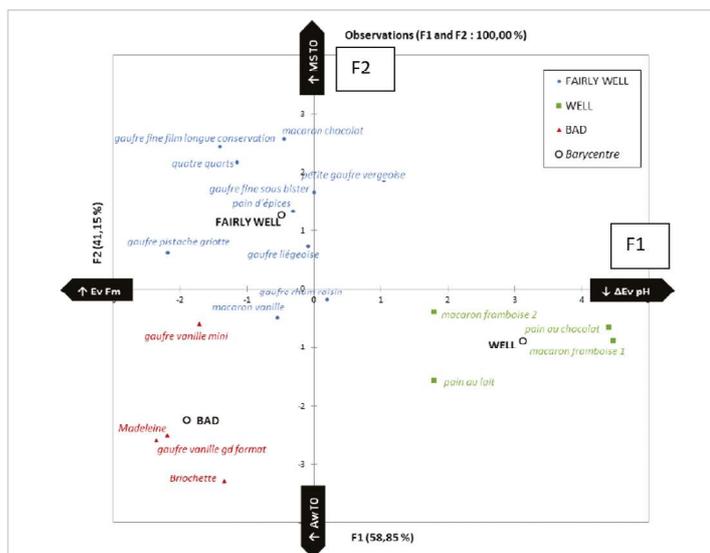


Figure 2 : Classification des 18 produits selon une analyse discriminante ; les axes représentent les variables associées aux catégories : « Ev Fm » pour une variation (forte) de la dureté, « ΔEv pH » pour une variation (faible) du pH, MS et Aw pour les valeurs à T0. Le barycentre est représenté par un cercle vide.

Pour conclure, nous avons abouti à une répartition en trois classes (Bien, Assez bien et Mauvais) fixée sur des critères sensoriels et des observations visuelles (apparition de levures et moisissures), en partie expliquée par les variations de dureté et de pH (à DDM+25%) et les valeurs d'Aw et de MS de départ. Ces dernières illustrent bien l'incidence de la formulation des produits sur leur durée de conservation. Dans tous les cas les DDM fixées par les entreprises s'avèrent correctes et pourraient même être augmentées jusqu'à DDM+25% (pour les « Bien »). Enfin, on note que les analyses sensorielles paraissent plus discriminantes que les analyses physico-chimiques. De plus, malgré une évolution lors du vieillissement mise en évidence par l'épreuve triangulaire, les produits restent acceptables selon les tests hédoniques dans tous les cas jusqu'à la DDM fixée.

3. DEUXIÈME PHASE DE L'ÉTUDE : ÉTUDE COLLABORATIVE SUR UNE MATRICE MODÈLE

Après avoir décrit le vieillissement d'un large éventail de produits céréaliers sucrés à partir de données sensorielles et physico-chimiques, l'objectif est maintenant de prédire la cinétique d'altération. Dans ce but, l'évolution des produits jusqu'à DDM+75% sur la base des critères précédemment retenus a été suivie.

Choix de la matrice

Une seule matrice modèle a été étudiée de type barre pâtissière (réalisable facilement par les différents partenaires du projet). Celle-ci a été considérée comme représentative de l'espace industriel déterminé par CAH (Classification Ascendante Hiérarchique, Figure 2) car regroupant 8 des 18 produits, en faisant varier la MG entre 21 et 29%, l'Aw entre 0,70 et 0,84 et le pH entre 5,96 et 6,9. Le plan d'expériences est présenté sur le tableau 4. Il s'agit d'un plan en bloc incomplet équilibré (BIE) comprenant 24 essais (18 combinaisons possibles de ces trois facteurs/niveaux et une répétition de 6 de ces 18 combinaisons) avec 8 essais répartis de façon équilibrée et aléatoire pour chacun des trois centres techniques.

Facteurs	Niveaux		
	-1	0	+1
Matière grasse (%)	21	25	29
Activité de l'eau (Aw)	0,70	0,77	0,84
Acidité (pH)	5,96		6,90

Tableau 4 : Définition des facteurs et niveaux du plan d'expériences sur la matrice modèle

Un produit de type barre pâtissière a donc été fabriqué dont la formule et le procédé d'obtention de base sont présentés sur la figure 3.

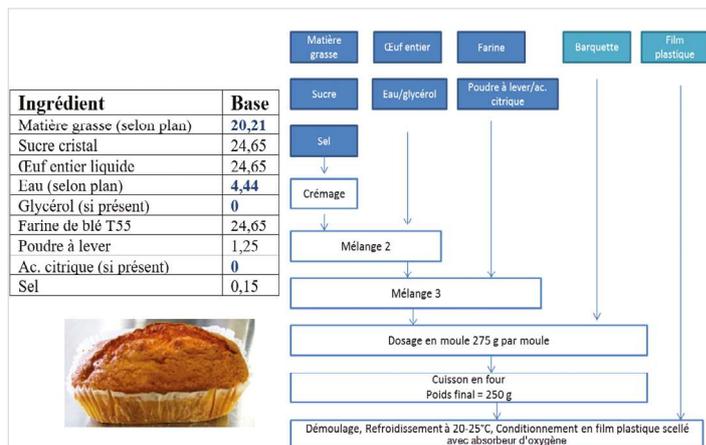


Figure 3 : composition et fabrication de la barre pâtissière modèle de base

La mise au point de la méthode de fabrication et des conditions d'analyse a nécessité des essais préalables de calage entre les différents centres partenaires pour :

- vérifier l'organisation entre les différents centres du point de vue de l'approvisionnement, de la coordination du planning de fabrication et du stockage ainsi que l'envoi des produits inter-centres,
- tester la capacité à atteindre les valeurs théoriques fixées par le plan d'expérience : ajustement de la quantité de MG ajoutée, détermination de la dose de glycérol pour l'ajustement de l'Aw selon la méthode de Grover, et définition de la dose d'acide citrique pour ajuster le pH au niveau -1.

Les écarts entre les facteurs/niveaux théoriques et mesurés ont été contrôlés et jugés acceptables. Une comparaison inter-laboratoire des résultats des analyses physico-chimiques a été menée au préalable pour standardiser les protocoles entre les différents partenaires.

SUIVI DU VIEILLISSEMENT

Pour une DDM estimée à 60 jours, 5 dates de vieillissement sont retenues : T₀, T_{1/2}DDM, T_{DDM}, T_{DDM+25%} et T_{DDM+75%} sur les critères sensoriels, physico-chimiques (Aw, MS, pH, texture, couleur, clarté, L et teneur en oxygène résiduel via un absorbeur inséré dans le sachet) et visuels (apparition de levures ou moisissures).

RÉSULTATS ET PRÉDICTION DE LA DURÉE DE VIE

Les 24 essais sont classés en trois catégories (Bien, Assez bien et Mauvais) sur la base des critères sensoriels (classement par rang du produit le moins au plus apprécié) et l'apparition des levures moisissures à T_{DDM} et T_{DDM+75%}. Ce classement constitue une réponse qualitative pour le modèle de prédiction recherché. Il est jugé pertinent car la répartition est équilibrée entre les essais (Tableau 5) avec 8 produits classés Bien, 7 classés Assez Bien et 9 classés Mauvais.

Parallèlement les données quantitatives du suivi du vieillissement sont traitées pour définir le coefficient directeur d'évolution (quand il est présent) pour chaque variable et chaque type d'essai. Les résultats montrent une évolution très faible des critères Aw, pH, clarté L et MS contrairement à la texture. Pour cette dernière on note une augmentation de dureté et une diminution de la cohésion et de l'élasticité de la mie au cours du stockage. On réalise ensuite une régression logistique ordinaire permettant d'expliquer le résultat qualitatif (classement Bien, Assez bien et Mauvais) à partir des variables quantitatives (3 facteurs initiaux du plan d'expérience et critères en cours d'évolution). Le tableau 5 montre que le modèle permet une prévision correcte à 69% pour l'ensemble des essais. Ce résultat est en d'autres termes la probabilité de prédire que le produit appartient à une catégorie donnée ; par exemple qu'un produit est classé « Mauvais » (ou présente une DDM mal fixée). La probabilité peut même aller jusqu'à 75 % (6 sur les 8 pour la classe « Bien ») et 89 % (8 sur les 9 pour la classe « Mauvais »).

Catégories	Classement	Probabilité « Mauvais »	Probabilité « Assez Bien »	Probabilité « Bien »	% correct
Bien	8	0	2	6	75
Assez Bien	7	2	3	2	43
Mauvais	9	8	1	0	89
Total	24	10	6	8	69

Tableau 5 : Prédiction des classes en fonction de leur évolution lors du stockage

Toutefois, il reste à étayer la robustesse du modèle d'une part, en confirmant l'allure de l'évolution des variables, d'autre part en vérifiant l'incidence du lieu de fabrication puisque les produits ont été fabriqués sur 3 sites. L'objectif final serait d'appliquer le

modèle aux produits du commerce en choisissant une variable particulièrement sensible au vieillissement : par exemple les produits avec une forte évolution de la cohésion (une des caractéristiques de texture) présentant une durée de vie plus courte.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude montre tout d'abord qu'il est possible d'établir une cartographie de produits céréaliers sucrés très divers en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et de vérifier leur durée de vie sur la base de variables quantifiées telles que l'évolution de la dureté ou les valeurs d'Aw et de MS à T₀. Toutefois, il serait nécessaire de prendre en compte les conditions de conservation et d'emballage et d'étendre la gamme à d'autres produits céréaliers sucrés comme les barres de céréales, voire d'autres produits alimentaires. Ensuite la méthodologie qui a été développée pour prédire la durée de vie pourrait servir, après adaptation au produit du commerce concerné, à optimiser la DDM indiquée sur l'emballage. Ceci constitue un enjeu majeur à la fois en termes de gain industriel et de réduction du gaspillage alimentaire. Enfin, d'autres outils pourraient être utilisés tels que la spectroscopie de fluorescence qui permettrait, par changement du profil spectral, de déceler la perte de qualité organoleptique et nutritionnelle (Botosoa *et al.*, 2013). ■

REMERCIEMENTS

Cette étude a été menée par l'ADRIANOR (Arras) en collaboration avec le centre technique AGIR (Bordeaux) et des entreprises des produits céréaliers sucrés, ainsi qu'avec Agro-Hall (Evreux) et la collaboration scientifique d'ONIRIS/INRA (Nantes). Les différentes étapes de cette étude ont pu aboutir grâce aux financements des DRAAF régionales ainsi que le Conseil Régional d'Aquitaine.

Les auteurs remercient également S. Coffre, G. Laversin, K. Clemens ainsi que P. Corbière et M. Huchet pour leur aide technique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Botosoa E.P, Chéné C, Karoui R. 2013. Monitoring changing in sponge cakes during ageing by front face fluorescence spectroscopy and instrumental techniques, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 2687-2695.
- Dagnas S et Membré J.M. 2013. Preventing and predicting mold spoilage of food products. *J. of Food Protection*, 76, 538-551.
- Hesso N, Loisel C, Chevallier S. Le Bail A. 2014. Impact of pregelatinized starches on the texture and staling of conventional and degassed pound cake. *Food and Bioprocess Technology*, DOI 10.1007/s11947-014-1254-5
- JOUE. 2011. Journal Officiel de l'Union Européenne. Règlement UE n°1169/2011 du parlement européen et du conseil. L304/18-L304/63.
- Labuza T.P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Critical Review in Food Technology*, 305-405.
- Man C.M.D. 2004. Shelf life testing, In: *Understanding and measuring the shelf life of food*, Steele R. ed. (pp 340-356). Woodhead Publishing Cambridge.
- Roca E, Broyart B, Guillard V, Guilbert S, Gontard N. 2008. Predicting moisture transfer and shelf life of multidomain food products. *J. of Food Engineering*, 86, 74-83.