

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Badji Mokhtar-Annaba



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE
Laboratoire de Biochimie et de Microbiologie Appliquée

Thèse

De fin d'études en vue d'obtention d'un diplôme de Doctorat 3^{ème} Cycle LMD

Option : Biochimie Appliquée

Présentée par

BOUBIDI FATIMA

Thème

**Effets de deux barèmes de stérilisation sur la qualité
technologique, biochimique et nutritionnelle du triple
concentré de tomate**

Devant le jury :

Président: M. SAKA Saad

Prof. Université Badji Mokhtar - Annaba

Promoteur : M. BOUTEBBA Aissa

Prof. Université Badji Mokhtar - Annaba

Examineur : Mme. SOUIKI Lynda

MCA Université 8 Mai 1945 – Guelma

Examineur : M. AOUADI Saoudi

MCA Université Badji Mokhtar – Annaba

2014/2015

Remerciements

Je remercie énormément le professeur BOUTEBBA Aissa qui a accepté de diriger cette thèse. Sa grande disponibilité et ses qualités humaines m'ont beaucoup aidé dans ce travail de recherche. Je le prie de croire à l'expression de ma profonde gratitude.

Je dois plus que de simples remerciements au professeur LADJAMA Ali qui m'a aidé à effectuer le stage au niveau de la conserverie CAB, le groupe Amor Ben Amor.

Je tiens à remercier vivement le professeur SAKA Saad qui a accepté de présider le jury. Je remercie vivement le professeur BENOURETH Djamel-Eddine pour son aide, et les maîtres de conférences monsieur AOUADI Saoudi et madame SOUIKI Lynda pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens profondément à remercier M. BENAMOR Sami, le directeur du groupe Amor Ben Amor Guelma qui m'a autorisé et facilité le travail au sein de l'usine. Je remercie également Adel, Leila, Safia, Nadjoua et Ilhème pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apporté durant la réalisation des expériences faites à l'entreprise.

Mes remerciements vont également à M. HAMMADI, le directeur du laboratoire CACQE Annaba, qui m'a permis de réaliser les analyses microbiologiques et la détermination de certains paramètres de qualités. Mes remerciements vont aussi à monsieur Lotfi (section physico-chimie) et madame Nadia (section microbiologie).

Je tiens à remercier M. BOULAZAZ Kamel, le directeur du laboratoire PREMIX-EST El-harrouch et toute son équipe : Lilia, Fatima et Zina qui m'ont beaucoup aidé pour la détermination des antioxydants naturels.

Je remercie Melle BOUAKADIA Amel pour sa disponibilité. Ses conseils avisés m'ont été d'une grande utilité.

Mes sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire de Biochimie et de Microbiologie Appliquée du département de Biochimie de l'Université Badji Mokhtar Annaba.

Mes meilleurs remerciements sont ceux de la fin. Si maintenant j'ai réussi à achever cette thèse, c'est avant tout grâce au soutien et aux encouragements de mon père, ma mère et mes frères et ma sœur. Mon plus grand remerciement va à mon époux MIZI Walid qui a toujours su me comprendre, me supporter et m'encourager quand il le fallait. C'est à toute ma famille que je dédie cette thèse.

À ma tante ZAHIA

Résumé

Les procédés de transformations technologiques font appel à un ou plusieurs traitements thermiques susceptibles d'affecter la qualité biochimique, technologique et nutritionnelle des produits finis. Il a été déterminé la charge microbienne du jus de tomate pour le calcul de la valeur stérilisatrice. La validation des barèmes de stérilisation a été effectuée grâce au logiciel de calcul normalisé par CTCPA (Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles-France). Il a été établi 108°C/3 min et 102°C/2 min 53 s. Le triple concentré de tomate a été produit selon le processus technologique continu par la méthode du Cold break. L'influence des deux barèmes de stérilisation sur le Brix, le pH, l'acidité, les chlorures, les sucres réducteurs, les protéines, la viscosité, le lycopène, l'acide ascorbique et l' α -tocophérol a été évaluée. L'analyse de la variance à un critère de classification model fixe a montré l'existence de différences hautement significatives entre l'effet de 108°C/3 min et celui de 102 °C/2 min 53 s sur les teneurs en acides avec (+1,19 %) à 102 °C ($p \leq 0,001$), en chlorures avec (+7,24 %) à 102°C ($p \leq 0,001$), en sucres réducteurs avec (-2,45 %) à 108°C et (-1,37 %) à 102°C ($p \leq 0,01$), en protéines avec (-1,48 %) à 108 °C et (-0,60 %) à 102°C ($p \leq 0,001$), et en acide ascorbique avec (-19,67 %) à 108 °C et (-17,77 %) à 102 °C ($p < 0,05$). Les tests de corrélation et l'analyse en composante principale ont permis de mettre en évidence les relations entre les paramètres étudiés et les changements de température. Le taux de Brix est corrélé avec ceux des sucres réducteurs $r = 0,71$, d'acides $r = 0,70$ et des protéines $r = 0,53$. Les résultats ont révélés une meilleure biodisponibilité du lycopène (+4,56 %) à 108 °C et (+2,30 %) à 102 °C. Il existe une stabilité de l' α -tocophérol et de la viscosité vis-à-vis des températures employées pendant les temps définis. L'analyse de la variance à un critère de classification modèle fixe, le test t de STUDENT et la détermination des coefficients de corrélation ont montré qu'à 102°C/2min 53s, il y a libération des acides naturels. Pour le taux des chlorures, il existe une différence très hautement significative à $p=0,000 \leq 0,001$. Le coefficient de corrélation entre le pH et le taux de chlorures est $r = - 0,46$ ($\alpha= 0,05$). Lorsque le taux des chlorures augmente le pH diminue. Les coefficients de corrélation entre le taux d'acidité et ceux des sucres réducteurs et des chlorures sont successivement $r = +0,69$ et $r = +0,51$. Il y a une augmentation en acides naturels et en sucres réducteurs et une diminution du pH. La stérilisation à 102°C/2min 53s améliore les qualités physico-chimiques du produit et la réduction du temps de maintien dans les stérilisateurs.

Mots clés : Triple Concentré de Tomate, Barèmes de stérilisation, Paramètres de qualité, Antioxydants naturels, A.C.P.

ملخص

ان عمليات التحولات التكنولوجية تشمل واحد أو أكثر من المعالجات الحرارية يمكن لها أن تؤثر على الجودة البيوكيميائية، التكنولوجية و الغذائية للمنتجات النهائية. لقد تم تحديد الشحنة الميكروبية لعصير الطماطم لحساب قيمة التعقيم. اجراء التحقق من التعقيم باستخدام برنامج الحساب الموحد من طرف CTCPA (المركز التقني للمحافظة على المنتجات الزراعية-فرنسا) ادى الى تصميم المقياسين 108 م°/3 د و 102 م°/2 د 53 ثا. تم انتاج ثلاثة اضعاف مركز الطماطم طبقا لعملية التحول التكنولوجي المستمر من خلال طريقة break Cold. تقييم تأثير مقياسي التعقيم على البقايا الجافة، pH، درجة الحموضة، الاملاح، السكريات، البروتين، اللزوجة، الليكوبين، حمض الاسكوربيك و α -توكوفيرول المحددة بالطرق القياسية. و اظهر تحليل التباين ANOVA وجود فروق ذات دلالة احصائية عالية بين تأثير 108 م°/3 د و 102 م°/2 د 53 ثا على محتويات الاحماض مع (+1،19%) بالنسبة الى 102 م° (p \geq 0،001)، على الاملاح مع (+7،24%) بالنسبة الى 102 م° (p \geq 0،001)، على السكريات مع (-2،45%) بالنسبة الى 108 م° و (-1،37%) بالنسبة الى 102 م° (p \geq 0،01)، على البروتين مع (-1،48%) بالنسبة الى 108 م° و (-0،60%) بالنسبة الى 102 م° (p \geq 0،001)، و حمض الاسكوربيك مع (-19،67%) بالنسبة الى 108 م° و (-17،77%) بالنسبة الى 102 م° (p \geq 0،05). ساعدت اختبارات الارتباط وتحليل المكون الرئيسي لتسليط الضوء على العلاقة بين المعلمات المدروسة و التغيرات في درجات الحرارة، حيث يرتبط معدل البقايا الجافة مع تلك السكريات (r=0،71)، الاحماض (r=0،70) و البروتين (r=0،53). كشفت النتائج عن تحسن التوافر البيولوجي من الليكوبين (+4،56%) عند 108 م° و (+2،30%) عند 102 م° و هناك استقرار لمعدلي α -توكوفيرول و اللزوجة بالمقابل مع اختلاف درجات الحرارة خلال الفترات المحددة. تحليل التباين معيار التصنيف نمط ثابت ، اختبار STUDENT t و تحديد معاملات الارتباط أظهرت أن 102 م°/2 د 53 ثا ، هناك افراج عن الأحماض الطبيعية. بالنسبة لمعدل الكلوريدات، بل هو الفرق جدا كبير للغاية في p = 0.001 \geq 0.000. معامل الارتباط بين درجة الحموضة ومستوى الكلوريد هو r = -0.46 (α = 0.05). عندما معدل الكلوريدات يزيد تتخفض درجة الحموضة. معاملات الارتباط بين الحموضة والسكريات المختزلة والكلوريد تلك هي على التوالي r = 0.69 و r = 0.51. هناك زيادة في الأحماض الطبيعية والحد من السكر وانخفاض درجة الحموضة. التعقيم في 102 م°/2 د 53 ثا يحسن الخصائص الفيزيائية للمنتج وتقليل الوقت عقد في التعقيم.

الكلمات المفتاحية : ثلاثة اضعاف مركز الطماطم- مقاييس التعقيم- معلمات الجودة- مضادات الاكسدة الطبيعية- ت.م.ر.

Abstract

Technological transformation processes involve one or more heat treatments may affect the biochemical, technological and nutritional quality of finished products. It was determined the microbial load of tomato juice to calculating the sterilizing value. Validation of sterilization schedules was performed using the standard computation software by CTCPA (Technical Centre for the Conservation of Agricultural Products-France). It was established 108°C/3 min and 102°C/2 min 53 s. The triple concentrated tomato paste was produced by the continuous technological process by the method of Cold break. The influence of the two scales of sterilization on Brix, pH, acidity, chlorides, reducing sugars, protein, viscosity, lycopene, ascorbic acid and α -tocopherol was evaluated. The analysis of variance ANOVA showed the existence of highly significant differences between the effect of 108°C/3 min and the 102°C/2 min 53 s on acid contents with (+1.19 %) at 102°C ($p \leq 0.001$), chlorides with (+7.24 %) at 102°C ($p \leq 0.001$), reducing sugars with (-2.45 %) at 108°C and (-1.37 %) at 102°C ($p \leq 0.01$), proteins with (-1.48 %) at 108°C and (-0.60 %) at 102°C ($p \leq 0.001$), and ascorbic acid with (-19.67 %) at 108°C and (-17.77 %) at 102°C ($p < 0.05$). Tests of correlation and principal component analysis helped to highlight the relationship between the studied parameters and temperature changes. Brix rate is correlated with those of reducing sugars $r=0.71$, acids $r=0.70$ and proteins $r=0.53$. The results revealed an improved bioavailability of lycopene (+4.56 %) at 108 °C and (+2.30 %) at 102°C. There is a stable α -tocopherol and viscosity against the temperatures used during the defined time. The analysis of variance, the Student t test and the determination of correlation coefficients showed that at 102°C/2min 53s, there is release of the natural acids. For the rate of chlorides, there is a very highly significant difference at $p=0.000 \leq 0.001$. The correlation coefficient between pH and chlorides level is $r = - 0.46$ ($\alpha=0.05$). When the rate of chlorides increases the pH decreases. The correlation coefficients between the acidity and those of the reducing sugars and the chlorides are successively $r = +0.69$ and $r = +0.51$. There is an increase in the natural acids and the reducing sugar and a decrease in pH. Sterilization at 102°C/2min 53s improves the physico-chemical properties of the product and reducing the hold time in sterilizers.

Keywords: Triple concentrated tomato paste - Scales of sterilization - Quality parameters - Natural antioxidants - PCA.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

α	seuil de signification.
AA	acide ascorbique
ANC	apport nutritionnel conseillé
A_w	activity water (activité de l'eau)
DHAA	acide déhydroascorbique
EAG	Equivalent acide gallique
g	gramme
he	hectare
HDL	lipoprotéine de forte densité (<i>high density lipoprotein</i>)
l ou L	litre
LDL	Low-density lipoprotein (lipoprotéine basse densité)
m	masse
mg	milligramme
µg	microgramme
Mt	million de tonnes
nm	nano mètre
PM	poids moléculaire
q	quintaux
t	tonnes
TEAC	Antioxidant Capacity Trolox Equivalent
UFC/g	unité formant une colonie/gramme
VLDL	lipoprotéine de très basse densité (<i>very low density lipoprotein</i>)

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure chimique de la vitamine C.....	7
Figure 2 : Structure des tocotriénols.....	8
Figure 3 : Structure des tocophérols.....	8
Figure 4 : Structure des différentes classes de caroténoïdes.....	11
Figure 5 : Biosynthèse des caroténoïdes.....	12
Figure 6 : La structure moléculaire du lycopène.....	12
Figure 7 : Évolution des températures et de la valeur stérilisatrice durant un cycle de stérilisation en autoclave.....	25
Figure 8 : Schéma de la méthodologie pour la validation d'un barème de stérilisation ou de pasteurisation pour un produit conditionné avant traitement thermique.....	28
Figure 9 : Histogrammes des Variations des paramètres de qualité et des antioxydants naturels du triple concentré de tomate en fonction des barèmes de stérilisation S1 et S2 par rapport au témoin.....	55
Figure 10 : Cercle de corrélation de l'axe (1-2).....	68
Figure 11 : Cercle de corrélation de l'axe (1-3).....	69
Figure 12 : Cercle de corrélation de l'axe (1-4).....	71
Figure 13 : Cercle de corrélation de l'axe (2-3).....	72
Figure 14 : Cercle de corrélation de l'axe (2-4).....	74
Figure 15 : Variations des taux d'antioxydants naturels en fonction des traitements thermiques appliqués.....	76
Figure 16 : Cercle de corrélation de l'axe (3-4).....	78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Production mondiale annuelle de tomates en tonnes.....	4
Tableau 2 : Premiers producteurs de tomates en 2008 -2010.....	4
Tableau 3 : Différentes formes de tocophérols et tocotriénols.....	9
Tableau 4 : Principaux antioxydants et l'activité anti-oxydante des différentes fractions de la tomate.....	10
Tableau 5 : Teneur des principaux caroténoïdes identifiés dans la tomate.....	10
Tableau 6 : Modifications des propriétés des constituants alimentaires.....	23
Tableau 7 : Milieux de cultures et diluant utilisés pour le dénombrement des microorganismes.....	30
Tableau 8 : Données microbiologiques du jus de tomate et du produit fini.....	35
Tableau 9 : Paramètres des deux barèmes de stérilisation utilisés dans le processus technologique.....	35
Tableau 10 : Variation du pH en fonction des barèmes de stérilisation.....	50
Tableau 11 : Comparaison des paramètres de qualité du TCT des deux barèmes de stérilisation par l'analyse de la variance à un critère de classification model fixe.....	57
Tableau 12 : Comparaison des paramètres de qualité du triple concentré de tomate entre les deux barèmes de stérilisation étudiés par le test t de STUDENT.....	57
Tableau 13 : Comparaison des antioxydants naturels du TCT par l'analyse de la variance à un critère de classification model fixe.....	61
Tableau 14 : Comparaison des antioxydants naturels du triple concentré de tomate sous l'effet des deux barèmes de stérilisation appliqués par le test t de STUDENT.....	61
Tableau 15 : Relations entre les paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate étudiés.....	63
Tableau 16 : Résultats des feuilles de données de l'analyse en composante principale représentés par les valeurs propres et les contributions des variables actives.....	66

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Origine et répartition géographique de la tomate.....	2
I.2. La culture de la tomate.....	2
I.2.1. Climat.....	2
I.2.2. Sol.....	2
I.2.3. Température.....	2
I.2.4. Aération.....	2
I.2.5. Techniques de plantation.....	3
I.2.6. Récolte.....	3
I.3. Production mondiale de la tomate.....	3
I.3.1. Situation économique de la production et du rendement de la tomate en Algérie.....	5
I.4. Composition biochimique de la tomate.....	5
I.4.1. Constituants majeurs.....	5
I.4.1.1. La teneur en eau.....	5
I.4.1.2. Les glucides.....	5
I.4.1.3. Les protides.....	6
I.4.1.4. Les lipides.....	6
I.4.1.5. Les acides organiques naturels.....	6
I.4.1.6. Les sels minéraux.....	6
I.4.1.7. Les fibres.....	6
I.4.2. Constituants mineurs.....	6
I.4.2.1. Les vitamines.....	6
I.4.2.1.1. Vitamine C ou acide ascorbique.....	7
I.4.2.1.2. Vitamine E.....	8
I.4.2.2. Antioxydants de la tomate.....	9
I.4.2.2.1. Les caroténoïdes.....	9
I.4.2.2.2. Biosynthèse des caroténoïdes.....	11
I.4.2.2.3. Le lycopène.....	12
I.5. Valeur nutritionnelle de la tomate et vertus thérapeutiques.....	13
I.5.1. Effets des antioxydants sur la santé.....	13
I.5.2. Action contre les maladies cardio-vasculaires.....	15

I.5.3. Action contre les cancers.....	15
I.6. Techniques de conservation des aliments : le traitement thermique.....	16
I.6.1. Altérations d'origine microbienne.....	16
I.6.2. Altérations chimiques.....	17
I.6.3. Altérations physicochimiques.....	17
I.6.4. Altérations enzymatiques.....	17
I.6.5. Facteurs extérieurs intervenant dans l'altération.....	17
I.6.6. Recontamination après stérilisation.....	18
I.6.7. Traitement thermique insuffisant.....	18
I.7. Classification des technologies.....	18
I.7.1. Procédés physiques de conservation.....	18
I.7.2. Procédés chimiques.....	19
I.7.3. Le froid.....	19
I.7.4. Le traitement thermique.....	19
I.7.4.1. La pasteurisation.....	19
I.7.4.2. L'appertisation.....	20
I.7.4.3. Stérilisation par traitement thermique.....	20
I.7.5. Détermination des barèmes de stérilisation, couples « temps-température » efficaces.....	21
I.7.6. Les additifs autorisés pour conserver les qualités organoleptiques.....	21
I.7.7. Effets et nuisances causées par la technologie.....	21
I.8. Optimisation des traitements thermiques.....	23
I.8.1. Conception et validation des barèmes de stérilisation.....	24
I.8.2. Méthodes graphiques ou numériques de contrôles et de mises au point des barèmes.....	25
I.8.3. Méthodes d'optimisation des barèmes en temps réel : Logiciel d'optimisation.....	26
I.8.4. Conception des procédés thermiques continus associés à un conditionnement aseptique.....	26
I.8.5. Démarche de validation des barèmes de traitement thermique.....	27

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1. Lieu de travail.....	29
II.2. Détermination de la charge microbienne du jus de tomate.....	29
II.2.1. Prélèvements, transport et conservation des échantillons.....	29

II.2.2. Méthodes de dénombrement des micro-organismes.....	30
II.2.2.1. Dénombrement des micro-organismes – Méthode par comptage des colonies obtenues à 30 °C.....	30
II.2.2.2. Dénombrement des micro-organismes – Méthode par comptage des colonies obtenues à 55 °C.....	32
II.2.2.3. Dénombrement des Enterobacteriaceae par comptage des colonies à 37 °C.....	33
II.2.2.4. Dénombrement des levures et moisissures : technique par comptage des colonies à 25 °C.....	33
II.2.3. Données microbiologiques du jus de tomate et du produit fini obtenus.....	35
II.3. Conception et validation des barèmes de stérilisation.....	35
II.4. Processus technologique de la transformation de la tomate : Fabrication du triple concentré de tomate.....	36
II.4.1 Réception de la tomate industrielle, lavage et triage.....	36
II.4.2. Broyage et raffinage.....	36
II.4.3. Concentration et évaporation.....	37
II.4.4. Traitement thermique.....	38
II.4.5. Conditionnement.....	38
II.5. Prélèvement des échantillons et répartition des lots.....	38
II.6. Détermination des paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate.....	39
II.6.1. Test de stabilité.....	39
II.6.2. Matières sèches solubles.....	39
II.6.3. potentiel Hydrogène (pH).....	40
II.6.4. Taux d'acidité titrable.....	40
II.6.5. Taux de chlorures.....	41
II.6.6. Taux de protéines : Méthode de KJELDAHL.....	41
II.6.7. Teneurs en sucres réducteurs : Méthode de LANE-EYNON.....	42
II.6.8. Viscosité.....	43
II.6.9. Dosage du lycopène.....	44
II.6.10. Dosage de l'acide ascorbique.....	44
II.6.11. Dosage de l' α -tocophérol.....	45
II.7. Analyse statistique.....	46
II.7.1. Description des données.....	46
II.7.2. Analyse de la variance (ANOVA).....	46

II.7.3. Test t de STUDENT.....	47
II.7.4. Coefficient de corrélation.....	47
II.7.5. Analyse en composante principale (ACP).....	48

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Résultat du test de stabilité des échantillons du triple concentré de tomate.....	50
III.2. Présentation des résultats des variations des paramètres de qualité et des antioxydants naturels du triple concentré de tomate en fonction des barèmes de stérilisation appliqués.....	51
III.3. Analyse des effets de la stérilisation sur les paramètres de qualité du triple concentré de tomate.....	56
III.4. Analyse des effets de la stérilisation sur les antioxydants naturels du triple concentré de tomate.....	60
III.5. Détermination et analyse des relations entre les différents paramètres étudiés du triple concentré de tomate sous l'effet des barèmes de stérilisation.....	62
III.6. Analyse de l'incidence des traitements thermiques appliqués sur les relations entre les paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate produit selon la méthode du cold break.....	66
CONCLUSION.....	79
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	80

introduction

INTRODUCTION

Le terme qualité concernant les fruits charnus comme la tomate, recouvre une grande diversité de caractères ; pour le producteur, la régularité de production, en termes qualitatif et quantitatif, est essentielle. Les consommateurs recherchent des produits de bonne qualité. En industrie de transformation des fruits et des légumes, plus particulièrement, la tomate l'objectif est d'avoir un produit riche en fibres, en vitamines et des substances à effets protecteurs de la santé tels que les anthocyanes et les caroténoïdes. De nombreuses études épidémiologiques ont démontré les effets bénéfiques d'un régime riche en fruits et légumes. La tomate s'est révélée riche en antioxydants, et plus particulièrement, en caroténoïdes. D'après certaines études, une consommation de tomates ou de ses dérivés réduirait les risques de cancers, des maladies cardiovasculaires, de diabète et d'ostéoporose. Les procédés de transformation impliquent un ou plusieurs traitements thermiques. Les microconstituants sont sensibles à la chaleur et à la lumière. Ils peuvent être partiellement dégradés lors de réactions d'oxydation ou d'isomérisation (Consonni et *al.*, 2009). L'industrie de la conserve n'a cessé de chercher à se diversifier et d'évoluer. Cependant, le développement du procédé de conservation des aliments est confronté au traitement thermique. Ce dernier responsable de l'élimination totale des micro-organismes entraîne néanmoins un bon nombre de dommages. La destruction des micro-organismes se fait souvent au détriment des qualités nutritives et organoleptiques de l'aliment. Les vitamines et les protéines sont peu stables aux fortes températures. Des goûts de cuit et des modifications de la texture peuvent apparaître. Le but actuel des conserveurs est la réduction des barèmes de stérilisation pour l'amélioration de la qualité, tout en maintenant la sécurité microbiologique (Couvert, 2002).

L'objectif principal de ce travail est la transformation de la tomate fraîche en triple concentré de tomate par le processus technologique continu et un conditionnement aseptique permettant de préserver au mieux l'intégrité des composés nutritionnels. Il est mis au point des barèmes de stérilisation, couples temps-température sans compromis sur la sécurité sanitaire et l'évaluation de leurs effets sur le pH, la viscosité, les teneurs en Brix, en chlorures, en acides, en protéines, en sucres réducteurs, en acide ascorbique, en lycopène et en α -tocophérol. Ce manuscrit est présenté de manière classique. La recherche bibliographique est consacrée à la tomate, la composition biochimique, la technologie et les effets sur la qualité du produit final. En matériel et méthodes d'analyses, il est décrit les techniques utilisées. Dans la partie résultats et interprétation, il est montré et analysé les effets des traitements thermiques sur la qualité du triple concentré de tomate produit par la méthode du cold break.

chapitre I : recherche bibliographique

I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Origine et répartition géographique de la tomate

La tomate appartient au genre *Lycopersicon* qui fait partie de la famille *Solanaceae*. Elle est originaire des Andes d'Amérique du sud. Elle fut domestiquée au Mexique, puis introduite en Europe en 1544. La littérature scientifique du début du 17^{ème} siècle décrète la tomate impropre à la consommation car celle-ci, étant de la famille des Solanacées, est parente de la mandragore, une plante toxique. Au milieu du 18^{ème} siècle, sa comestibilité et ses qualités alimentaires sont reconnues. De là, sa culture s'est propagée en Asie du Sud et de l'Est, en Afrique et au Moyen Orient. Plus récemment, la tomate sauvage a été introduite dans d'autres régions de l'Amérique du sud et au Mexique. Aujourd'hui, elle est cultivée partout dans le monde (Naika *et al.*, 2005 ; Kambale-V, 2006).

I.2. La culture de la tomate

Elle est cultivée dans tous les pays, sous toutes les latitudes, de l'équateur à quasiment le cercle polaire. Elle s'est adaptée à des régions plus froides que son pays d'origine. Le cycle complet, de la graine est variable selon les variétés, la saison et les conditions de culture. Il est en moyenne de 3,5 à 4 mois de la graine à la fleur et de 7 à 9 semaines de la fleur au fruit. C'est une culture très exigeante, qui demande un sol profond et bien fumé, et la possibilité d'irrigation. Elle est neutrophile (Naika *et al.*, 2005).

I.2.1. Climat

Pour pousser normalement, elle exige une température minimale de 15 à 18 °C. Elle exige beaucoup de chaleur et de lumière. Une petite gelée de -1 °C peut la détruire. La température optimale de jour se situe entre 23 et 25 °C. La nuit, il lui faut 14 °C. Elle est trop sensible au mildiou. L'apport d'eau doit se faire par irrigation.

I.2.2. Sol

Elle aime des sols légers, perméables, riches en humus. Le pH est de 6 à 6,5. L'excès d'azote qui favorise la formation des feuilles et la coulure des fleurs est à éviter. La maturité est retardée et les fruits sont plus sensibles à la pourriture. La potasse joue sur la qualité du fruit.

I.2.3. Température

Elle doit être de 13 à 15 °C la nuit, et 16 à 18 °C le jour.

I.2.4. Aération

Dès que la température dépasse 24 °C. L'aération est nécessaire pour assécher l'air.

I.2.5. Techniques de plantation

La culture de la tomate fait appel à diverses techniques : culture en plein champ, sous abri léger, en serre, culture hydroponique... dans le cadre de deux filières distinctes : la tomate de marché, pour la consommation en frais, et la tomate d'industrie pour la transformation (conserves, surgelés, plats cuisinés...). Elle est également très cultivée dans les jardins potagers des particuliers, donnant lieu à une autoconsommation importante. En culture en plein champ la multiplication se fait par semis de février à mars, sous abri en climat tempéré sous serre ou sous châssis vitré. Les jeunes plants obtenus sont à repiquer entre le 15 avril et le 15 mai, sitôt que la période des gelées est passée (LAROUSSE AGRICOLE, 2002). Les tomates de production industrielle sont généralement cultivées hors sols dans des serres ou tunnels de plusieurs hectares sur de la laine de roche ou sur du sable et alimentés de manière totalement artificielle par un mélange d'eau et d'engrais chimique. En serre, il est nécessaire de favoriser la nouaison dont dépend le rendement. Cela demande une bonne pollinisation des fleurs, pour favoriser la dispersion du pollen. A défaut de fécondation, la nouaison peut aussi être améliorée par des traitements des fleurs à l'aide d'hormones tel que les auxines.

I.2.6. Récolte

La maturation des tomates est appréciée en fonction de la couleur, du vert blanchâtre au rouge foncé. Dans le cas des tomates destinées au marché du frais, la récolte est toujours manuelle. Elle se fait généralement à un stade de maturité incomplète, dit « tournant » (fruit encore très ferme et très faiblement coloré). La tomate d'industrie est récoltée à maturité lorsqu'au moins 80 % des fruits sont rouges. Elle est souvent mécanisée (Brémaud *et al.*, 2008).

I.3. Production mondiale de la tomate

La production mondiale de tomates est de 120 Mt, dont un tiers en Asie, un tiers en Europe et un tiers en Amérique du Nord. Actuellement, 12 074 variétés de tomates ont été recensées de par le monde. Elle progresse régulièrement passant de 64 millions de tonnes en 1988 à plus de 100 millions aujourd'hui, dont 30 millions sont destinés à la transformation. Elle a augmenté de 35 % au cours des dix dernières années. Elle se répartit comme suit : l'Asie 45 %, l'Europe 22 %, l'Afrique 12 %, l'Amérique du Nord 11 %, l'Amérique du Sud et Centrale 8%. Le tableau N°1 montre la progression régulière de cette culture.

Tableau N°1 : Production mondiale annuelle de tomates exprimée en tonnes (FAOSTAT, 2012)

Année	Production
2000	110,192,365
2001	107,977,756
2002	116,189,258
2003	119,082,962
2004	127,621,164
2005	127,979,138
2006	130,066,090
2007	137,153,333
2008	141,119,873
2009	153,833,368
2010	145,751,507

La grande productivité provient des perfectionnements techniques culturales employées. Les dix principaux pays producteurs de ce fruit en 2008 et 2009 sont indiqués dans le tableau N°2. La quantité est évaluée en tonnes métriques.

Tableau N°2 : Premiers producteurs de tomates en 2008 -2010

Pays	2008	2009	2010
Chine	39,938,708	45,365,543	41,879,684 (*)
Etats-Unis	12,735,100	14,181,300	12,902,000
Turquie	10,985,400	10,745,600	10,052,000
Inde	10,303,000	11,148,800	11,979,700
Egypte	9,204,100	10,278,500	8,544,990
Italie	5,976,910	6,878,160	6,024,800
République islamique d'Iran	4,826,400	5,887,710	5,256,110
Espagne	4,079,750	4,603,600	4,312 700
Brésil	3,867,660	4,310,480	3,691,320
Mexique	2,936,770	2,591,400	2,997,640

(*) Estimation, Source : FAOSTAT, 2012

I.3.1. Situation économique de la production et du rendement de la tomate en Algérie

La tomate en Algérie est en pleine expansion, à la faveur de nombreux programmes mis en place par le Ministère de l'Agriculture et le Développement Rural. Pour son développement de nouvelles techniques de production sont introduites ces dernières années permettant plus de rendement à l'hectare. En 2009, le rendement a été de 6,5 millions de quintaux de tomate. Les statistiques de l'année 2009 établie par le Ministre de l'Agriculture et le développement rural font état d'une superficie globale de tomate maraichère cultivée de 21 320 ha, dont 18 620 ha pour la tomate maraichère en plein champ et seulement 2 699 ha pour la tomate maraichère sous serre. Ce rendement de 6 459 904 quintaux, dont 4 460 371 quintaux pour la tomate maraichère cultivée en plein champ et 1 999 533 quintaux pour la production de tomate sous serre. Les wilayas potentielles pour la production de tomate sont Annaba, Skikda, El-Taref et Guelma.

I.4. Composition biochimique de la tomate

La composition biochimique des fruits de tomate fraîche dépend de plusieurs facteurs qui sont : La variété, l'état de maturation, la lumière, la température, la saison, le sol, l'irrigation et les pratiques culturales.

I.4.1. Constituants majeurs

Contrairement à la plupart des fruits, la tomate est un aliment très peu énergétique, car prise crue, elle n'apporte qu'environ 22 K calories/100 g et 26 K calories/100 g à l'état cuit. Comme la plupart des légumes, elle présente une bonne densité nutritionnelle. Il existe 95 % d'eau et 5 % de matière sèche composée de 50 % de sucres dont le fructose et le glucose, 25 % d'acides organiques qui sont l'acide citrique et l'acide malique, 8 % de minéraux, 2 % d'acides aminés, des caroténoïdes et autres métabolites secondaires (Lamand *et al.*, 1996). C'est une source de fibres (2 g /100g) soit le quart des apports nutritionnels conseillés.

I.4.1.1. La teneur en eau

Les végétaux renferment de 80 à 95 % d'eau. Cette teneur est responsable de la fragilité des fruits et légumes à l'égard des chocs, des attaques par les micro-organismes et de leur dessèchement en atmosphère à faible humidité.

I.4.1.2. Les glucides

Ils constituent le groupe le plus important des substances organiques entrant dans la composition chimique. Cette teneur varie en fonction de la luminosité, la température, l'irrigation et les engrais. Le glucose, le fructose, le saccharose et les petites fractions de sucres comme les pentosanes ou les hexosanes sont les principaux sucres du fruit.

I.4.1.3. Les protides

Les constituants protéiques sont présents en faible concentration. Ils sont toutefois d'une importance capitale, en tant qu'enzymes impliquées dans le métabolisme des fruits au cours de leur croissance.

I.4.1.4. Les lipides

Leur teneur dans les tomates est assez faible et ne représente que 0,3 % du poids du fruit.

I.4.1.5. Les acides organiques naturels

L'acide citrique et l'acide malique confèrent la saveur légèrement acide. Le taux de ces acides organiques a tendance à diminuer au cours de la maturation. En même temps celui des glucides augmente. Pour les tomates précoces ou tardives, le rapport sucres/acidité dépasse rarement 7. Pour les tomates de pleine saison parfaitement mûres, il atteint 10. Elles sont alors douces et fruitées.

I.4.1.6. Les sels minéraux

La teneur dépend du sol et des apports d'engrais. Parmi les minéraux, le taux le plus élevé est celui du potassium (K). Il existe aussi le chlore (Cl), le phosphore (P) et le magnésium (Mg). Les autres minéraux importants sont le sodium (Na), le calcium (Ca), le fer (Fe), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le fluor (F), le bore (B), le soufre (S), le chrome (Cr) et l'iode (I).

I.4.1.7. Les fibres

Les fibres de la tomate sont essentiellement de la cellulose et des hémicelluloses. Quelques traces de pectine, sont concentrées dans la peau et les graines.

I.4.2. Constituants mineurs

Elle contient aussi de nombreux minéraux et oligoéléments. Elle apporte beaucoup de potassium (245,0 mg/ 100g) ce qui fait d'elle une source appréciable de cet important élément. Elle fournit également 50 à 160 mg de vitamine C et 22,5 à 90 mg de vitamine E. Parmi les phytoconstituants, elle contient des polyphénols dont l'acide férulique, l'acide chlorogénique et l'acide caféique, des flavonoïdes dont la quercitine, le kaempférol, la rutine et la naringénine, et des caroténoïdes, en particulier le lycopène (Guil-Guerrero et Reboloso-Fuentes, 2009).

I.4.2.1. Les vitamines

Pour les vitamines hydrosolubles, la vitamine C et tout le complexe de vitamines B est relativement abondant. Concernant les vitamines liposolubles, il existe la vitamine E qui est comme la vitamine C un antioxydant puissant protégeant les membranes cellulaires contre l'oxydation causée par les radicaux libres; et la provitamine A qui est le précurseur de la vitamine A. La provitamine A ou le carotène constitue une fraction des pigments rouges de la tomate.

I.4.2.1.1. Vitamine C ou acide ascorbique

La vitamine C est l'acide L(+) ascorbique de formule brute C₆ H₈ O₆. Dans la nature, elle existe sous 2 formes. L'acide ascorbique qui est la forme réduite et l'acide déhydroascorbique qui est la forme oxydée. La figure N°1 montre la structure de cette molécule. Les deux sont actives sur le plan biologique. La vitamine C dérive de l'acide L gulonique, dont elle représente la 2-céto L gulono γ lactone. Ce cycle est particulièrement stable (Bourgeois, 2003). L'acide ascorbique, de saveur acidulée, fond à 192 °C. Il est très soluble dans l'eau (30 g/100 ml) mais peu soluble dans l'éthanol (3 g/100 ml). En solution aqueuse, il est à la fois acide et réducteur grâce à la présence de la fonction éne-diol. C'est un anti-oxygène ubiquitaire utilisé sous forme d'ascorbate de sodium, de calcium ainsi que d'acétate et palmitate d'ascorbyle (E301 à E304) (Bourgeois, 2003).

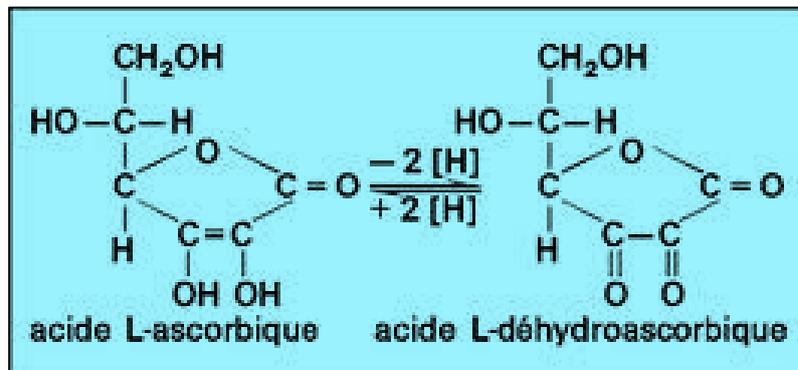


Figure 1 : Structure chimique de la vitamine C

- Propriétés biochimiques de la vitamine C : La vitamine C intervient dans les oxydoréductions et les hydroxylations.

Oxydoréduction : la vitamine C est un réducteur. L'équilibre entre la forme réduite et oxydée dépend des conditions d'oxydation du milieu. En particulier, la cystéine et le glutathion favorisent la forme réduite. Selon le milieu, l'acide déhydroascorbique agit comme oxydant, ou l'acide ascorbique agit comme réducteur. La vitamine C piège les radicaux libres et retarde l'oxydation des lipoprotéines du plasma.

Hydroxylation : les enzymes font partie des hydroxylases. Elles catalysent les réactions suivantes : $R-H \longrightarrow R-O-H$

- Métabolisme du collagène
- Réactions d'hydroxylation hépatique
- Synthèses des glucocorticoïdes
- Résistances aux infections bactériennes et virales
- Métabolisme de la tyrosine
- Potentialisation des effets de l'AMP cyclique

- Apports nutritionnels conseillés en vitamines C : Ils permettent d'obtenir des valeurs plasmatiques conformes aux besoins physiologiques soit 110 mg/j chez l'adulte (Frénot et Vierling, 2001).

I.4.2.1.2. Vitamine E

H. Evans et Oliver Emerson réussissent à isoler la vitamine E à partir de l'huile germe de blé en 1936. Erhard Fernholz détermine sa structure en 1938. En 1968, la vitamine E est reconnue comme un élément nutritif essentiel pour l'homme par le Conseil National de la Recherche des États-Unis. La vitamine E est la vitamine de la reproduction. La vitamine E existe sous huit formes de formule brute $C_{29}H_{50}O_2$ de PM = 431. Quatre tocophérols et quatre tocotriénols. Les tocophérols sont des substances constituées par un noyau hydroxychromane et une chaîne latérale saturée phytyle à 16 carbones. Le nombre et la position des groupements méthyle sur le noyau hydroxychromane définissent les différentes formes de tocophérols et tocotriénols. La forme la plus active est l' α -tocophérol que l'on rencontre le plus fréquemment dans la nature. Les β et γ tocophérols ont une activité vitaminique réduite. Les tocotriénols se distinguent des tocophérols par la présence de trois doubles liaisons sur la chaîne latérale. Les tocophérols additifs E306 à E309 sont utilisés dans les aliments comme antioxydants (Guilland *et col.*, 2007). Les figures N°2 et N°3 et le tableau N°3 montrent respectivement les différentes formes de tocophérols et tocotriénols, les structures chimiques des tocophérols et des tocotriénols selon Bourgeois, 2003.

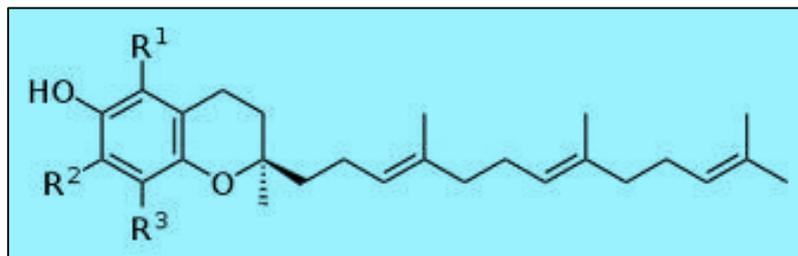


Figure 2 : Structure des tocotriénols (Bourgeois, 2003)

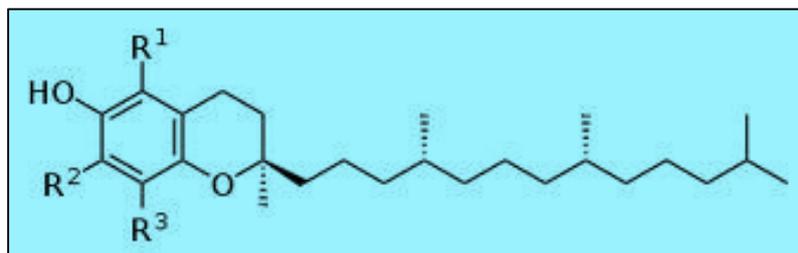


Figure 3 : Structure des tocophérols (Bourgeois, 2003).

Tableau N°3 : Différentes formes de tocophérols et tocotriénols (Bourgeois, 2003)

	R_1	R_2	R_3
Alpha-tocophérol Alpha-tocotriénol	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Béta-tocophérol Béta-tocotriénol	CH ₃	H	CH ₃
Gamma-tocophérol Gamma-tocotriénol	H	CH ₃	CH ₃
Delta-tocophérol Delta-tocotriénol	H	H	CH ₃

- Propriétés physico-chimiques : sous l'effet de la température tous les tocophérols se présentent sous la forme d'une huile visqueuse de coloration jaune pâle. Ces composés chimiques sont insolubles dans l'eau, très solubles dans les solvants organiques tel que l'éther, l'acétone, le chloroforme, le méthanol, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. Ils sont très sensibles à l'oxydation et aux bases. Les esters de tocophérols et notamment l'acétate de l' α -tocophérol sont relativement stables.

- Propriétés biochimiques : La vitamine E est un anti-oxydant. Grâce à ce rôle, elle assure la protection des membranes cellulaires et prévient le durcissement des cellules. Elle aide également à maintenir la santé du système immunitaire en protégeant les globules rouges dans la circulation sanguine (Cuvelier, 2003).

- Apports nutritionnels conseillés : Les apports nutritionnels chez l'adulte sont de 12 mg/j (Frénot et Vierling, 2001).

- Rôle en agroalimentaire : Les constituants lipidiques des aliments ont tendance à s'oxyder au contact de l'air atmosphérique. Cela entraîne une altération de l'odeur, du goût et de la couleur des denrées alimentaires. En raison de ses propriétés anti-oxydantes, la vitamine E est utilisée en tant qu'additif alimentaire. En effet elle est essentiellement utilisée dans la filière viande car elle permet d'avoir des produits de meilleure qualité (Bourgeois, 2003).

I.4.2.2. Antioxydants de la tomate

I.4.2.2.1. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles qui contiennent une chaîne centrale hautement poly-insaturée. La structure de base des caroténoïdes est formée d'une longue chaîne hydrocarbonée en C18. Ils y a alternance des liaisons simples et doubles. Quatre groupements méthyles, et de cycles en C6 (β -ionone), situés à chacune des extrémités de cette chaîne. Les caroténoïdes peuvent être de couleur rouge, jaune, ou orange et sont largement distribués dans la

nature. Plus de 700 caroténoïdes naturels sont identifiés jusqu'à présent. 50 peuvent être absorbés et métabolisés par le corps humain. Seulement 14 caroténoïdes ont été identifiés dans le sérum humain. Le lycopène est le plus abondant (Krinsky, 1994). Chimiquement, les caroténoïdes peuvent être divisés en deux classes principales. La première classe contient les caroténoïdes fortement insaturés tels que l' α -carotène et le β -carotène, qui n'ont pas d'oxygène et ont habituellement une couleur orange et rouge. Vu leur richesse en insaturations, ils sont particulièrement susceptibles à l'oxydation. La deuxième classe contient les xanthophylles tel que la lutéine et la zéaxanthine, qui sont les dérivés oxygénés (Krinsky, 1994 ; Pinela *et al.*, 2012).

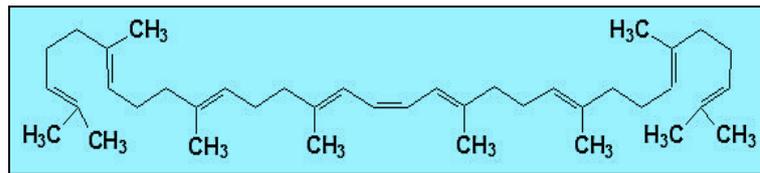
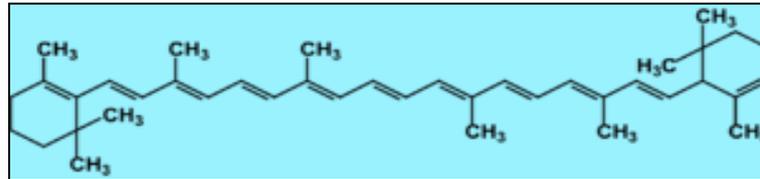
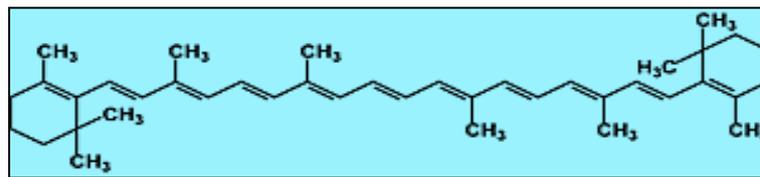
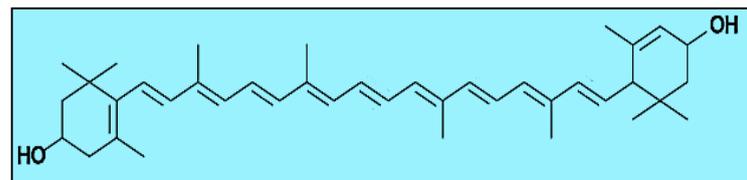
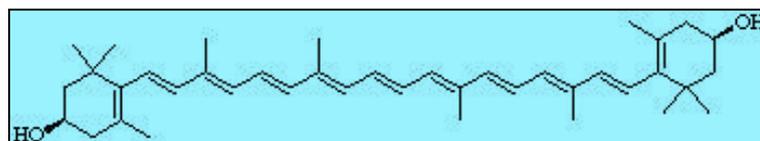
Les tableaux N°4 et N°5 et les figures N°4 donnent consécutivement les principaux antioxydants et l'activité antioxydante de différentes fractions de la tomate, les teneurs des principaux caroténoïdes identifiés et les structures chimiques des différentes classes des caroténoïdes (Toor et Savage, 2005 ; Anonyme, 2012 ; Rao et Rao, 2007).

Tableau N°4 : Principaux antioxydants et l'activité anti-oxydante des différentes fractions de la tomate (Toor et Savage, 2005)

Fractions	Polyphénols totaux (mg EAG/100g)		Flavonoides Mg rutine (eq/100g)	Lycopène (mg/100g)	Acide ascorbique (mg/100g)	Activité antioxydante (μ M TEAC/100g)	
	Hydrophile	lipophile				Hydrophile	lipophile
Pelure	29,1	5,6	20,4	8,7	16,9	212,6	18,5
Purée	12,7	2,3	8,2	2,8	8,9	81,8	7,0
Graines	22,0	3,5	12,1	1,6	8,4	114,0	9,4

Tableau N°5 : Teneur des principaux caroténoïdes identifiés dans la tomate (Anonyme, 2012)

Teneur μ g/100g	Tomates crues	Jus de tomate
β -Carotène	449	270
γ -Carotène	101	0
Lycopène	2573	9037
Lutéine Zéaxanthine	123	60
Phytoène	1860	1900
Phytofluéne	820	830

**Phytoène** **α -carotène** **β -carotène****Lutéine****Zéaxanthine****Figure 4 :** Structure des différentes classes de caroténoïdes (Rao et Rao, 2007)

I.4.2.2.2. Biosynthèse des caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des métabolites secondaires issus du métabolisme des terpènes. Leur synthèse se fait au niveau des tissus photosynthétiques, plus précisément dans les chromoplastes, où le lycopène et le β -carotène sont présents sous forme de cristaux (Hackett *et al.*, 2004). Le processus de la biosynthèse est représenté dans la figure 5. Le composé indispensable à la synthèse de tous les caroténoïdes est l'isopentényl pyrophosphate (IDP). Suite à des réactions d'isomérisation et de condensation le phytoène est formé (Fraser *et al.*, 2007). Ce dernier est à l'origine de tous les autres caroténoïdes. Ainsi, par l'intermédiaire de réactions de désaturation, d'oxydation, de cyclisation et de réarrangement impliquant de nombreuses enzymes, l'ensemble des carotènes et xanthophylles de la tomate sont synthétisés.

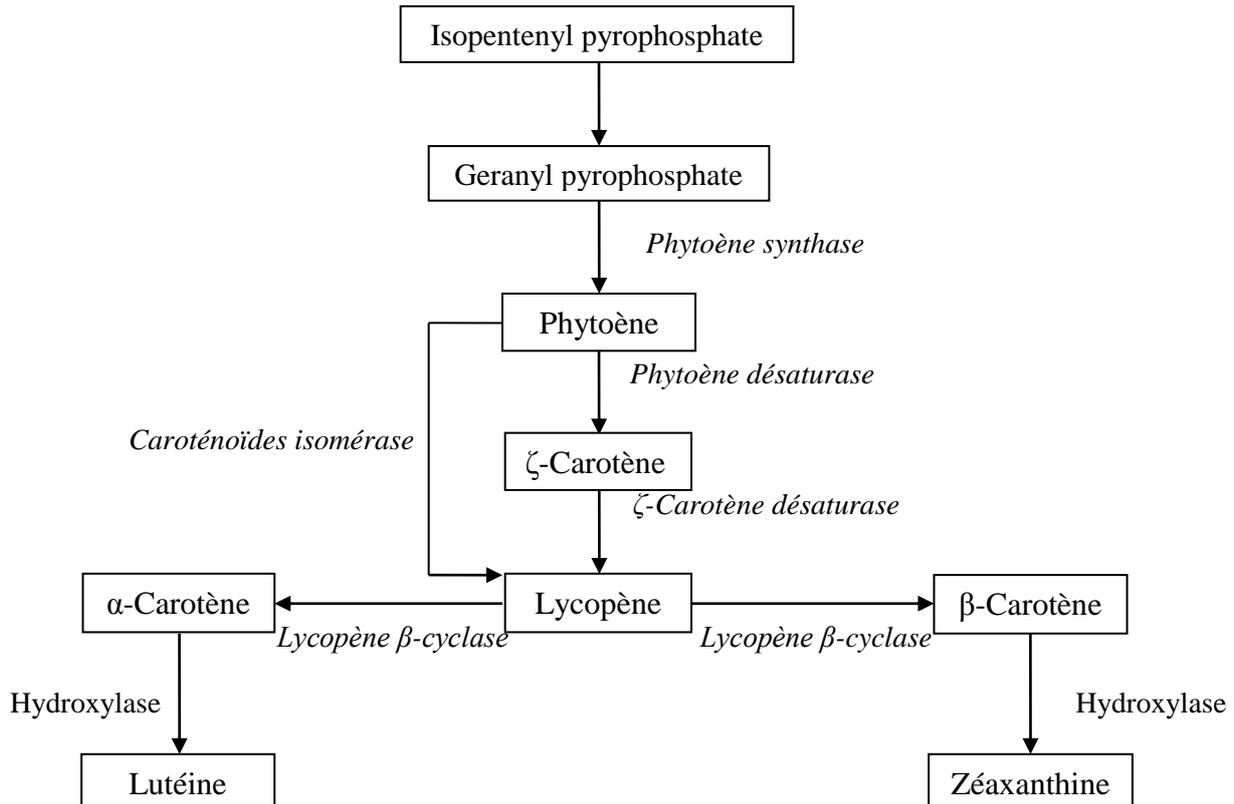


Figure 5 : Biosynthèse des caroténoïdes

I.4.2.2.3. Le lycopène

Le lycopène appartient à la famille des caroténoïdes, c'est un polyène acyclique de chaîne ouverte avec 13 doubles liaisons. La formule chimique de $C_{40}H_{56}$. Le PM est 536,88. Il a 11 doubles liaisons conjuguées disposées linéairement. Il est le plus long caroténoïde. La figure N°6 présente la structure moléculaire du lycopène.

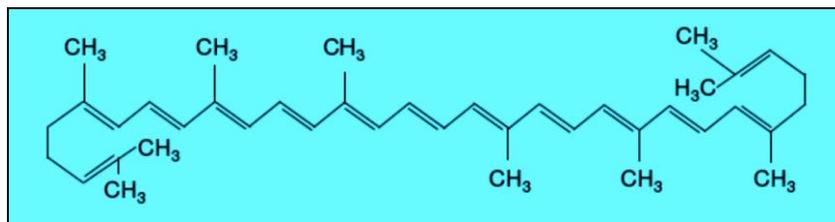


Figure 6 : La structure moléculaire du lycopène.

Le lycopène est plus soluble dans le chloroforme, le benzène, et d'autres solvants organiques que dans l'eau. Dans les systèmes aqueux, il tend à s'agréger et précipiter sous forme de cristaux. Le lycopène est absorbé plus facilement par le corps humain lorsqu'il est préparé dans le jus, la sauce, la pâte, et le ketchup (Pinela *et al.*, 2012). Le lycopène est inclus dans la matrice du fruit frais et des cellules végétales, ce qui empêche son dégagement complet.

La transformation des produits alimentaires peut améliorer la biodisponibilité du lycopène en dégradant les parois cellulaires ce qui affaiblit les forces des liaisons entre le lycopène et la matrice de tissu, et augmente sa biodisponibilité. En plus, la forme isomérique du lycopène peut être changée de *trans*-isomère à *cis*-isomère sous l'effet de la température ce qui augmente son absorption (Rao et Rao, 2007). En outre, parce que le lycopène est soluble dans la phase grasse, l'absorption augmente dans les régimes lipidiques (Pinela *et al.*, 2012). Il est probable qu'un effet synergique soit produit lorsqu'on consomme le fruit entier. Les autres composants du fruit comme l'acide ascorbique, le tocophérol et des caroténoïdes peuvent augmenter l'efficacité du lycopène. Le lycopène, avec ses 11 doubles liaisons conjuguées et 2 non conjugués est 100 fois plus efficace que l' α -tocophérol en tant qu'antioxydant (Hazewindus *et al.*, 2012).

I.5. Valeur nutritionnelle de la tomate et vertus thérapeutiques

I.5.1. Effets des antioxydants sur la santé

Par définition, les micronutriments représentent les composants de l'alimentation apportés en faibles quantités mais qui assurent des fonctions biologiques susceptibles de prévenir ou d'améliorer la santé et le bien-être des individus. Les grandes classes des micronutriments sont les minéraux et oligo-éléments, les vitamines, les caroténoïdes et les polyphénols, auxquels il est ajouté des métabolites de ces micronutriments tel que l'acide rétinoïque, le métabolite actif de la vitamine A ou ceux issus de macronutriments comme l'acide linoléique conjugué (Pelli et Lyly, 2003 ; Ferro-Luzzi *et al.*, 2000). De nombreuses enquêtes épidémiologiques ont montré l'importance de la consommation de fruits et légumes ou de produits céréaliers peu raffinés dans la prévention des pathologies majeures telles que les cancers, les maladies cardiovasculaires, l'ostéoporose ou les maladies neurodégénératives. Un mécanisme par lequel les produits végétaux contribuent à une meilleure santé est l'apport en micronutriments antioxydants comme les vitamines, les minéraux et oligo-éléments (Hercberg *et al.*, 2004 ; Blum *et al.*, 2005 ; Rao et Rao, 2007). Les principaux sont les polyphénols, les caroténoïdes, les phytostérols, les phyto-œstrogènes, les glucosinolates, les composés soufrés des alliacés. Les vitamines et les minéraux ne suffisent donc pas à décrire l'ensemble des biomolécules présentes dans les aliments. Les phytomicronutriments sont un ensemble très hétérogène et très complexe de composés dont la biodisponibilité et les mécanismes d'action ne sont pas toujours connus. Les dommages oxydatifs des acides nucléiques, des protéines et des lipides sont un facteur déterminant dans l'étiologie de diverses pathologies dégénératives telles que les cancers, les maladies cardio-vasculaires, la cataracte, les maladies du système nerveux central ou déficiences immunitaires. Les polyphénols et les caroténoïdes agissent comme antioxydants dans

l'organisme et contribuent à prévenir ces diverses pathologies. Les effets protecteurs de la consommation de polyphénols contre le stress oxydant se traduisent également par une diminution des teneurs en peroxydes lipidiques dans le plasma et en 8- hydroxydeoxyguanosine lymphocytaires qui sont respectivement des produits d'oxydation des lipides et des acides nucléiques (Sánchez-Moreno *et al.*, 2006).

Les caroténoïdes font partie des micronutriments qui participent aux défenses de l'organisme contre les molécules oxygénées réactives. Ils neutralisent des radicaux libres. Le piègeur d'oxygène singulet le plus efficace est le lycopène. Il est suivi par le γ -carotène, l'astaxanthine, la canthaxanthine, l' α -carotène, le β -carotène, la zéaxanthine, la lutéine et la β -cryptoxanthine. L' α -tocophérol ou vitamine E est 100 fois moins efficace que le lycopène pour piéger l'oxygène singulet (INRA, 2003 ; Chanforan, 2010). Au niveau cellulaire, l'activité antioxydante du β -carotène serait différente selon les isomères géométriques. L'effet protecteur des polyphénols contre l'oxydation des LDL est bien établi *in vitro* et s'explique par un effet d'épargne d'autres antioxydants lipophiles tel que la vitamine E intégrée dans la phase lipidique des LDL. Les études des effets de la consommation des polyphénols sur la prévention de l'oxydation des LDL *ex-vivo* ont cependant abouti à des résultats contradictoires. Les polyphénols apportés par les régimes renforceraient les défenses antioxydantes de l'organisme, en synergie avec la vitamine C, la vitamine E et les caroténoïdes (Hazewindus *et al.*, 2012). Il est montré que la lutéine est absorbé à l'aide du *scavenger receptor* de classe B type 1 (SR-B1) (Reboul *et al.*, 2006). Les caroténoïdes sont ensuite incorporés dans les chylomicrons et excrétés par la lymphe 6 heures après l'absorption pour le β -carotène. Une partie est captée par le foie ou les caroténoïdes pro-vitaminiques subissent une conversion partielle en vitamine A. La cuisson augmente la biodisponibilité en brisant les structures cellulaires végétales. Une quantité minimale de triglycérides est nécessaire à l'absorption, mais les fibres alimentaires diminuent la biodisponibilité. Les caroténoïdes non convertis en vitamine A, sont incorporés aux VLDL, aux LDL 32 heures après l'absorption pour le β -carotène, puis aux HDL 48 heures après absorption dans certains tissus périphériques. Il est trouvé environ 55 % des caroténoïdes dans les LDL, 31% dans les HDL, et 14% dans les VLDL. Les xanthophylles sont plus abondantes dans les HDL, alors que les carotènes sont plus présents dans les LDL. 80 % des caroténoïdes sont stockés dans le tissu adipeux et 10 % dans le foie. La zéaxanthine est présente à très forte concentration dans la macula, et la lutéine dans la rétine. Le catabolisme et l'élimination des caroténoïdes se font par clivage, celui-ci donnant soit de la vitamine A pour les caroténoïdes ayant une activité pro vitaminiques A, soit des apocaroténals (Bone *et al.*, 1997 ; Faure *et al.*, 1999 ; Guillard *et col.*, 2007).

I.5.2. Action contre les maladies cardio-vasculaires

De nombreuses études épidémiologiques sur l'effet protecteur des caroténoïdes vis-à-vis des maladies cardiovasculaires ont été menées. Lee *et al.* (1999) observent qu'un supplément de 50 mg de β -carotène/ j n'a aucun effet protecteur sur les maladies cardiovasculaires. Rissanen *et al.* (2003), signalent que l'épaisseur intima-média est supérieure chez des personnes ayant un statut en lycopène bas. Pour Sesso *et al.* (2004), le risque relatif des accidents vasculaires cérébraux est de 0,56 pour des personnes dont le lycopène est le plus élevé. D'après Hak *et al.* (2004), les risques relatifs des accidents vasculaires cérébraux sont plus bas chez les sujets dont les caroténoïdes sont situés dans le quintile supérieur par rapport à ceux dont ces composés se situent dans le quintile inférieur : RR = 0,59 pour l' α -carotène, 0,62 pour le β -carotène et 0,61 pour le lycopène. D'après les études épidémiologiques il y a un effet bénéfique des caroténoïdes, mais cet effet n'a pas été reproduit par supplémentation (Reboul *et al.*, 2005). Les caroténoïdes sont apportés essentiellement par les légumes et les fruits. Il y a dans ces aliments de nombreuses autres molécules susceptibles de protéger contre les maladies cardiovasculaires comme les folates, les polyphénols, les flavonoïdes et la vitamine C.

I.5.3. Action contre les cancers

Comme pour les maladies cardiovasculaires de nombreuses études ont été menées sur le rôle préventif éventuel des caroténoïdes vis-à-vis de différents cancers. Gann *et al.* (1999) trouvent un risque relatif de 0,56 pour le cancer de la prostate chez les sujets dont le lycopène se situe dans le quintile supérieure. Giovannucci *et al.* (2002) font état d'un risque relatif de 0,84 pour le cancer de la prostate chez les sujets dont les apports du lycopène sont dans le quintile supérieur par rapport à ceux ayant des apports de lycopène dans le quintile inférieur. Il est le caroténoïde majoritairement présent dans les tomates. Plusieurs études suggèrent que le lycopène participe à la prévention des cancers et particulièrement du cancer de la prostate. Il se trouve en concentration particulièrement élevée dans les tissus de la prostate. Pour les personnes qui consomment le plus de produits à base de tomates ou qui ont les taux sanguins de lycopène les plus élevés le risque de cancer de la prostate diminue de 25 à 50 % (Basuny *et al.*, 2009 ; Omoni et Aluko, 2005). Il est probable que ce constituant contribue à la prévention de ce type de cancer. Le Lycopène est également conseillé aux fumeurs pour se protéger des maladies pulmonaires, des cancers de l'estomac, des seins et de l'utérus. Il a été rapporté que les fumeurs ont des taux plus faibles de lycopène dans le plasma que les non-fumeurs (Rühl, 2010 ; Lowe, 2010 ; Periago, 2010).

I.6. Techniques de conservation des aliments : le traitement thermique

La conservation est utilisée pour préserver un état existant ou pour empêcher une altération susceptible d'être provoquée par des facteurs chimiques, physiques ou biologique. La vitesse d'altération dépend des caractéristiques « intrinsèques » liées à l'aliment et aux conditions « extrinsèques » en rapport avec l'environnement. Les facteurs intrinsèques sont le pH, l'humidité, l'activité ou disponibilité de l'eau, le potentiel d'oxydoréduction, la structure physique de l'aliment et la présence d'agents antimicrobiens naturels. Les facteurs extrinsèques sont la température, l'humidité relative, le gaz présents comme le CO₂ et l'O₂, les types et les quantités de microorganismes ajoutés.

Les altérations surviennent depuis la production des denrées jusqu'à leur consommation. Les causes d'altération sont nombreuses (Coor. Branger *et al.*, 2007 ; Nout *et al.*, 2003 ; James et Kuipers, 2003) :

I.6.1. Altérations d'origine microbienne

Les aliments sont rarement stériles en profondeur et jamais en surface, souvent contaminés de façon primaire, ils le sont systématiquement de façon secondaire lors des diverses manipulations auxquelles ils sont soumis. Certains contaminants comme les bactéries, les champignons et les levures ne présentent aucun inconvénient. En revanche, d'autres sont susceptibles de nuire gravement à la santé humaine telle que la flore pathogène ou de mettre en péril la vie commerciale de la denrée. Concernant la flore d'altération les Entérobactéries, les levures et Moisissures et *Pseudomonas* sont des indicateurs spécifiques d'aspects défectueux du processus de fabrication. Pour la flore pathogène il y a *les salmonelles*, *le Staphylocoque aureus*, *le Clostridium perfringens*, *le Clostridium botulinum*, *le Bacillus cereus*, *le Listeria monocytogenes*, *les Campylobactériose* et *Escherichia coli*. Les facteurs les plus importants qui influencent la croissance des micro-organismes dans les aliments sont : le pH, la température, l'*a_w* et le potentiel d'oxydo-réduction. L'altération d'aliment est perceptible à des taux supérieurs à 10⁷ bactéries/g et 10⁵ levures/g. La dégradation des aliments par les micro-organismes entraîne successivement la modification de l'odeur, de la couleur, du goût et de l'aspect. Les différentes catégories de maladies liées à la consommation des aliments sont :

- Les maladies infectieuses : sont dues à la prolifération du germe au détriment du tissu de l'hôte.
- Les toxi-infections : les germes (10⁶ – 10⁹ germe/UFC) produisent des substances toxiques spécifiques dont le pouvoir toxique dépend de la charge microbienne.
- Les intoxications : sont dues à des exotoxines produites par les micro-organismes ; dans ces cas, la présence des germes eux-mêmes dans l'organisme de l'hôte n'est pas indispensable.

- Le botulisme : est une intoxication alimentaire connue et redoutée. Elle résulte de l'ingestion d'une neurotoxine produite par *Clostridium botulinum* durant sa croissance dans un aliment peu acide qui a séjourné durant une très longue période à la température ambiante. Il s'agit généralement d'un produit qui a subi un traitement de conservation de longue durée. La fréquence de cette intoxication est relativement faible, mais la maladie est grave et le risque de mortalité est élevé.

- La gastro-entérite : L'intoxication staphylococcique est l'une des causes majeures de Toxi-infections alimentaires d'origine bactérienne partout dans le monde. Elle représente 10 à 25 % des cas de Toxi-infections alimentaires d'origine bactérienne. Elle est due à la présence d'une entéro-toxine synthétisée dans l'aliment par *Staphylococcus aureus*.

I.6.2. Altérations chimiques : Les plus fréquentes sont le brunissement non enzymatique, la dénaturation des macromolécules azotées comme les protéines et les acides nucléiques, la modification physicochimique des grains d'amidon par éclatement lorsque la température s'élève, suivie d'empesage dont l'intensité est en fonction de la teneur en eau du milieu et les oxydations non enzymatiques par l'oxygène de l'air, surtout des acides gras insaturés et de certaines vitamines.

I.6.3. Altérations physicochimiques : Elles sont variées. Il existe la déstabilisation des émulsions, la déstabilisation des gels, la synérèse des liquides à partir de gels avec rétraction de la phase plus visqueuse formée, la rétrogradation des gels d'amidon, la précipitation ou floculation dans les liquides et la recristallisation des phases normalement fluides.

I.6.4. Altérations enzymatiques : Elles se produisent surtout entre +15 et +50 °C. Il s'agit en général de réactions d'hydrolyse et d'oxydation par les enzymes propres au produit ou exogènes, apportées par les micro-organismes.

I.6.5. Facteurs extérieurs intervenant dans l'altération

- Temps : La réglementation rend obligatoire la mention de la date limite de consommation (DLC) pour les produits où la multiplication microbienne est possible, et la date limite d'utilisation optimale (DLUO) pour les produits stables dans lesquels les propriétés organoleptiques et nutritionnelles subissent une dégradation lors de long stockages.

- Température : C'est le facteur essentiel : il agit sur toutes les causes d'altérations.

- Activité de l'eau : L'activité de l'eau de la substance à conserver, a_w , permet de déterminer les altérations possibles au cours de la conservation de la denrée. Un produit d' $a_w < 0,60$ est stocké plus facilement.

- pH : Il influe sur les activités enzymatiques et la vie microbienne. Un milieu acide de $pH < 4,5$ est favorable à la conservation.

- Teneur en oxygène et en gaz carbonique : Il conditionne le stockage en intervenant, d'une part sur les réactions d'oxydation enzymatique ou non enzymatique, et d'autre part sur l'orientation et l'intensité du métabolisme des cellules végétales ou microbiennes évoluant soit en aérobiose soit en anaérobiose.

- Intensité lumineuse : Elle modifie un bon nombre de composants, comme les pigments, les lipides et les vitamines.

I.6.6. Recontamination après stérilisation

La conservation des aliments consiste à maintenir le plus possible la qualité des produits. Des techniques ont été mises au point pour modifier ou supprimer les facteurs éventuels d'altérations liés au milieu ou à l'aliment lui-même (Vierling, 1998). Parfois, des aliments soumis à un traitement thermique de longue durée se détériorent. La re-contamination peut être suite à une mauvaise étanchéité du contenant. Ce défaut se situe habituellement aux zones de sertissage, à cause des manipulations trop brutales, des chocs mécaniques ou des défauts de fabrication. Après la pénétration des micro-organismes, la fissure peut s'obstruer avec des particules alimentaires, masquant ainsi le défaut. La contamination peut également avoir lieu durant le refroidissement qui suit le traitement thermique. L'eau servant à ces bains doit être chlorée (Nout *et al.*, 2003).

I.6.7. Traitement thermique insuffisant

- Charge microbienne trop importante : Durée du traitement thermique qui se révèle insuffisante si les matières premières ou certains ingrédients sont fortement contaminés.

- Défauts dans l'appareillage ou erreur dans le calcul du temps d'application du traitement : Le pH pour un même type de produit peut varier d'un lot à un autre et certaines boîtes dont le contenu est moins acide peuvent subir un traitement insuffisant. Ces problèmes entraînent la survie de quelques cellules microbiennes thermorésistantes, capables de reprendre leur activité et leur développement après le traitement. Les altérations de conserves sont généralement provoquées par des bactéries du genre *Bacillus*, *Clostridium* ou *Desulfotomaculum*. La résistance à la chaleur de certains agents microbiens favorise leur survie. Elles peuvent parfois résister à plusieurs heures d'ébullition dans les aliments peu acides (James et Kuipers, 2003).

I.7. Classification des technologies

Les modes de conservation peuvent être classés de la manière suivante :

I.7.1. Procédés physiques de conservation

- Inhibition ou destruction des agents biologiques d'altération des aliments : Elles sont obtenues par le froid comme la réfrigération et la congélation, la chaleur, la pasteurisation basse à 65 °C

pendant 20 min environ et rapide à haute température en couche mince, par infrarouge et par chauffage ohmique, la stérilisation en récipient, par appertisation, par ultra haute température (UHT) indirecte ou directe telle l'Upérisation et la conservation à température ≥ 63 °C des plats cuisinés à l'avance, à consommer le jour même de leur préparation et cuisson. Les effets de la chaleur sont en fonction du couple temps/température.

- Destruction ou élimination des micro-organismes : Elles sont obtenues par l'ionisation, les hautes pressions pour élimination de la plupart des formes végétatives des micro-organismes, les champs électriques pulsés et la filtration sur membrane.

- Abaissement de l'activité de l'eau : Il est obtenu par élimination de ce constituant par la concentration, le séchage, la déshydratation et la lyophilisation. Il peut se faire aussi par l'incorporation de solutés (confisage, salaison).

I.7.2. Procédés chimiques

Additifs chimiques de conservation (anti-oxygènes, antibactériens, antifongiques). Production par fermentation de métabolites protecteurs : fermentations lactique ou acétique et alcoolique.

I.7.3. Le froid

Il est souvent associé aux autres méthodes de conservation dont il augmente l'efficacité et prolonge la durée.

I.7.4. Le traitement thermique

La conservation par la chaleur : pasteurisation, appertisation, stérilisation

I.7.4.1. La pasteurisation

La pasteurisation est un traitement thermique moins sévère que la stérilisation. Elle est réalisée à des températures inférieures à 100 °C, de manière à obtenir une destruction complète de la flore microbienne. Les couples « temps- températures » sont déterminés en fonction des effets recherchés. L'appertisation est une méthode particulière de conservation-stérilisation par la chaleur, de denrées en récipients. Les produits obtenus sont généralement dénommés conserves. C'est un procédé limité auquel sont adjoints un conditionnement clos hermétiquement, associé ou non à une atmosphère modifiée ou sous vide, et une réfrigération. Pour certains aliments, des conservateurs chimiques comme l'acide, le sucre, le sel, les nitrates, les nitrites et l'acide ascorbique sont utilisés. La pasteurisation est utilisée lorsque le chauffage sévère dégrade les qualités organoleptiques de l'aliment. Elle est appliquée pour la dégradation des micro-organismes pathogènes et les genres, ou même les espèces de micro-organismes concurrents de la fermentation recherchée. Elle est employée quand le pH du produit est assez bas pour inhiber la prolifération des micro-organismes thermorésistants.

I.7.4.2. L'appertisation

Les conserves sont les denrées périssables, d'origine végétale ou animale, dont la conservation est assurée par l'emploi combiné des deux techniques suivantes :

- Le conditionnement dans un récipient étanche aux liquides, aux gaz et aux micro-organismes à toute température inférieure à 55 °C ;
- Le traitement par la chaleur pour l'appertisation ou par tout autre mode autorisé. Ce traitement doit avoir pour but de détruire ou d'inhiber totalement, d'une part les enzymes, d'autre part les micro-organismes, et leurs toxines, dont la présence ou la prolifération pourrait altérer la denrée considérée ou la rendre impropre à l'alimentation humaine (Vierling, 1998).

I.7.4.3. Stérilisation par traitement thermique

La stérilisation par la chaleur consiste à exposer les aliments à une température, généralement supérieure à 100 °C, pendant une durée suffisante pour inhiber les enzymes et toute forme de microorganismes, même les bactéries sporulées. La stérilisation d'un aliment ne suffit pas, à elle seule, pour sa conservation à long terme. Une contamination ultérieure de l'aliment par les microorganismes environnementaux pourrait survenir. Pour en remédier, il est procédé à la stérilisation du récipient) et du produit alimentaire. Le contenant doit être étanche à l'eau et aux microorganismes pour ne pas avoir une re-contamination ultérieure à la stérilisation. Elle peut être réalisée de deux façons : la première consiste à une stérilisation simultanée du contenant et du contenu (appertisation), alors que la deuxième consiste à une stérilisation séparée du contenant et du contenu suivie d'un conditionnement aseptique.

- Appertisation : Stérilisation simultanée du contenant et du contenu : L'appertisation est utilisée pour la conservation à long terme des denrées alimentaires d'origine animale ou végétale. La durée de conservation des aliments appertisés est de plusieurs mois à quelques années.
- Stérilisation séparée du contenant et du contenu : Dans ce cas, le produit alimentaire est stérilisé, par traitement thermique, avant d'être renfermé dans son contenant. Ce dernier est aussi stérilisé, par la chaleur ou par d'autres procédés tels que l'ultra-violet. Le contenu stérilisé est fermé hermétiquement dans son emballage. L'opération de conditionnement se déroule dans une enceinte qui empêche la contamination du produit par les microorganismes de l'environnement : c'est le conditionnement aseptique. Cette technique est utilisée généralement pour la conservation des produits liquides comme le lait et le jus, dans des emballages qui ne peuvent supporter l'appertisation comme les sachets en plastique et les cartons type Tétra-brik. Lorsque la stérilisation du produit est réalisée à haute température (135 °C à 150 °C) pendant une courte durée (15 s à 1 s), il s'agit de la stérilisation UHT (Ultra Haute Température). Cette technique a

l'avantage de préserver la qualité organoleptique et nutritionnelle du produit. Cependant, elle ne peut être utilisée que dans le cas des produits liquides comme le lait.

I.7.5. Détermination des barèmes de stérilisation, couples « temps-température » efficaces

La stérilisation industrielle des aliments est généralement réalisée à 121-122 °C ; le temps nécessaire à la destruction des micro-organismes est déterminé. Il peut être utilisé des températures très élevées qui altèreraient les propriétés de l'aliment, il est recherché une stérilité pratique, dite commerciale qui, tout en maintenant au mieux les qualités organoleptiques et nutritionnelles des aliments, détruit tous les germes pathogènes responsables de toxi-infections alimentaires. Seules peuvent subsister des bactéries thermophiles thermorésistantes, non pathogènes ni toxi-gènes, incapables de se développer dans le produit. La résistance microbienne dépend du pH de l'aliment, ce qui permet d'adapter les traitements thermiques. Les contrôles de stabilité sont en fonction du pH du produit appertisé (Vierling, 1998). La température et la durée du traitement thermique dépendent d'un certain nombre de facteurs qui sont :

- La nature du produit, sa texture et sa constitution influencent la vitesse de pénétration de la chaleur ; le pH du produit conditionne la présence, le développement et la résistance de micro-organismes dans la denrée, avant et lors du traitement thermique : les produits d'un pH inférieur à 4,5 n'ont pas besoin d'une stérilisation poussée car les germes pathogènes ou toxigènes, ne se développent ni ne produisent leur toxine à pH inférieur à 4,5.
- Le nombre de germes microbiens présent avant la stérilisation. Lorsque le produit est moins contaminé, plus il est facile à stériliser. Il est nécessaire de traiter que des produits frais et sains.
- La taille et la forme du récipient conditionnent la vitesse de pénétration de la chaleur dans la masse. Le métal est un bon conducteur de la chaleur.
- Un refroidissement rapide est essentiel. Il limite la sur-cuisson et les pertes de qualités organoleptique et nutritionnelle du produit fini. Le sel ou le sucre favorisent la bonne tenue des aliments pendant la stérilisation en limitant les phénomènes osmotiques entre le produit et le liquide de couverture.

I.7.6. Les additifs autorisés pour conserver les qualités organoleptiques

L'appertisation permet de restreindre l'emploi d'additifs alimentaires destinés seulement à conserver les qualités organoleptiques de l'aliment, à savoir les additifs colorants, antioxygène, acidifiants, améliorants de texture, exhausteurs de goût. Aucun agent conservateur proprement dit n'est ajouté puisque l'appertisation permet la stabilité du produit (Vierling, 1998).

I.7.7. Effets et nuisances causées par la technologie

Le tableau N°6 montre les modifications des propriétés des constituants alimentaires d'après Lorient, 1998. Dans la plupart des cas les traitements technologiques appliqués aux différents

produits alimentaires se traduisent par des effets favorables sur la qualité, qu'il s'agisse de la valeur alimentaire ou de la qualité hygiénique. Les modifications favorables s'observent au niveau des qualités organoleptiques et plus particulièrement au niveau des arômes, du goût, mais aussi de la couleur et de la texture. Malheureusement, il n'est pas rare que certains de ces traitements industriels affectent d'une façon plus au moins importante la qualité initiale du produit. L'étude de ces modifications peut être envisagée soit en fonction du type d'aliment soit en fonction des grandes catégories de nutriment qui entrent dans la composition de nos aliments, soit en fonction du type de traitement appliqué (Coor. Branger *et al.*, 2007). Le traitement par la chaleur est la cause majeure des changements de propriétés nutritionnelles des aliments avec comme conséquences :

- L'amélioration de la digestibilité ;
- La destruction des facteurs antinutritionnels ;
- La destruction des vitamines thermolabiles ou la réduction de la valeur biologique des protéines, ou l'activation de l'oxydation des lipides.

L'oxydation est la seconde cause importante des changements nutritionnels dans les aliments. Ceci a lieu lorsque l'aliment est exposé à l'air, ou comme résultat de l'action de la chaleur, ou des enzymes oxydatives. L'importance des pertes de nutriment durant la transformation dépend de la valeur nutritionnelle d'un aliment dans le régime alimentaire. Les glucides sont des aliments abondants et souvent majoritaires de bon nombre de produits alimentaires. Ils sont essentiellement représentés par des polymères comme les amidons ou la cellulose, des dimères comme le saccharose ou le lactose, ou des monomères comme le glucose et le fructose. Dans leur grande majorité les traitements industriels ne se traduisent pas par des modifications importantes de leur disponibilité (Ferro-Luzzi *et al.*, 2000). Beaucoup de traitements ont des effets favorables sur la valeur nutritionnelle des protéines. Cependant des modifications défavorables apparaissent parfois. Dans la majorité des cas, elles se traduisent par une diminution des teneurs en acides aminés indispensables ou par la formation de substances antinutritionnelles ou toxiques.

Les lipides peuvent subir au cours des traitements technologiques, de nombreuses modifications qui affectent leur valeur nutritionnelle. Pour l'essentiel, ces modifications se produisent sur les doubles liaisons des acides gras insaturés, et provoquent ainsi des pertes d'acides gras indispensables (Alais *et al.*, 2003). Les principaux phénomènes qui affectent les lipides sont l'oxydation, la lipolyse et la décomposition par la chaleur.

Enfin, les éléments et les sels minéraux peuvent aussi être éliminés par voie mécanique dans certaines parties de l'aliment, et d'autre part au cours de traitements dans l'eau. En ce qui

concerne l'étude du comportement des vitamines lors de la préparation des aliments est un sujet fort complexe. La stabilité des vitamines dans les aliments dépend de leur sensibilité respective aux différents facteurs physiques ou chimiques auxquels ils sont soumis pendant le traitement, le stockage ou la préparation de ces aliments (Lorient, 1998).

Tableau N°6 : Modifications des propriétés des constituants alimentaires (Lorient, 1998).

Propriétés concernées	Domaine concerné	Action	Propriétés sensorielles
Propriétés physiques et Techno-fonctionnelles	Stabilité de solution	Solubilité, viscosité, coagulation, gélification, émulsification et moussage	Texture et saveur
	Rhéologie des produits solides et pulvérulents	–	Texture
	Propriétés optiques	Coloration, décoloration, brunissement	Couleur
		Translucidité, opalescence	Aspect
	Volatilité des molécules	–	Arôme
Propriétés chimiques	pH, acidité, potentiel redox	Stabilité, dépolymérisations et hydrolyses	Saveur
	Sensibilité aux enzymes (protéases)	Stabilité, dépolymérisation et hydrolyse	Texture, arôme
	Sensibilité aux réactions de Maillard	Polymérisations	Couleur, arôme, propriétés nutritionnelles
	Sensibilité aux oxydations	Polymérisations, stabilité	Couleur, pertes de vitamines, d'acides aminés, produits toxiques
Propriétés biologiques	Présence de micro-organismes ou d'enzymes de dégradation	Dépolymérisations et dégradations de constituants	Propriétés hygiéniques, sécurité, goût

I.8. Optimisation des traitements thermiques

Le traitement thermique responsable de l'élimination totale des micro-organismes entraîne néanmoins un bon nombre de dommages sur la qualité du produit lui-même. La destruction des micro-organismes par la chaleur se fait souvent au détriment des qualités nutritives et organoleptiques de l'aliment. Les vitamines et les protéines sont peu stables aux fortes températures et des goûts de cuit et des modifications de la texture peuvent apparaître. Ces effets secondaires du traitement thermique font de la conserve un produit de moins en moins attrayant pour le consommateur, au bénéfice des produits frais malgré leur durée limite de consommation

réduite. La volonté actuelle des conserveurs est de tendre vers une réduction des barèmes de stérilisation pour améliorer la qualité finale de leurs produits, tout en maintenant la sécurité microbiologique. Les barèmes actuellement appliqués pour la stérilisation sont établis en grande partie d'après l'expérience de l'entreprise. Le modèle de Bigelow qui permet de décrire l'effet de la température, est préféré à celui d'Arrhénius dans le domaine de l'industrie alimentaire. L'objectif final est la mise au point d'une méthode de calcul permettant d'estimer les barèmes de stérilisation. Le calcul ne doit pas surévaluer le barème afin de préserver au mieux les qualités nutritives et organoleptiques du produit, mais ne doit pas non plus le sous-estimer afin de respecter la sécurité microbiologique imposée par l'entreprise (Couvert, 2002 ; Zuber *et al.*, 2008). Il semble d'extrême pertinence de considérer la qualité comme une partie intrinsèque et intégrante de la conception de processus, car il sera alors possible d'identifier plusieurs améliorations potentielles dans différents procédés alimentaires (Simpson *et al.*, 2008).

I.8.1. Conception et validation des barèmes de stérilisation

La conception d'un traitement thermique, usuellement appelé « barème de stérilisation », adapté à un produit donné, dans un conditionnement donné, est un exercice difficile d'application du génie des procédés, qui doit combiner à la fois :

- La définition de l'objectif d'intensité thermique/efficacité décontaminante à atteindre : VS objective (VS pour valeur stérilisatrice)
- La définition de la zone du produit où ce traitement minimal doit être appliqué : notion de point critique du produit. On considère évidemment que si le point critique (ou la fraction critique) du produit reçoit le traitement minimal prévu, toute autre zone reçoit un traitement supérieur ou égal en termes d'efficacité décontaminante
- La prise en compte de la vitesse de pénétration de la chaleur dans le produit, influencée elle-même par une éventuelle agitation
- Le choix de la température de traitement en palier
- La température initiale du produit
- Les caractéristiques du matériel (autoclave) mis en œuvre.

La figure N°7 montre l'évolution des températures et de la valeur stérilisatrice durant un cycle de stérilisation en autoclave.

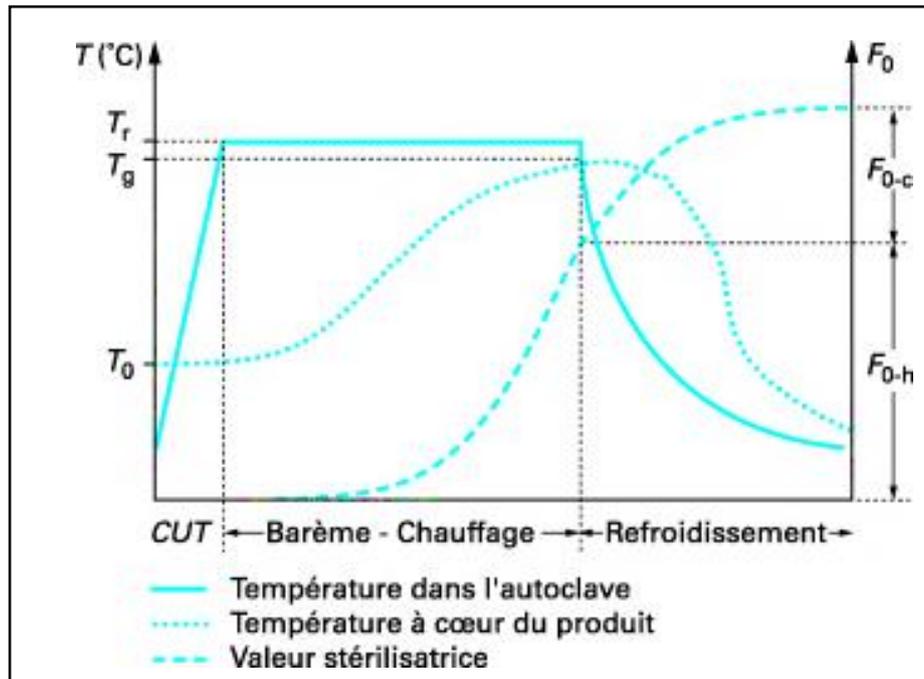


Figure 7 : Évolution des températures et de la valeur stérilisatrice durant un cycle de stérilisation en autoclave

T₀ : température initiale au point critique du produit

T_g : température au point critique du produit à la fin du barème

T_r : température de régime

F₀ : valeur stérilisatrice objective

F_{0-c} : valeur stérilisatrice obtenue lors du refroidissement de l'autoclave

F_{0-h} : valeur stérilisatrice estimée lors du chauffage

CUT : Come Up Time délai de mise en régime retranché au temps de barème

I.8.2. Méthodes graphiques ou numériques de contrôles et de mises au point des barèmes

Connaitre les caractéristiques thermiques du couple produit/emballage et du matériel de traitement thermique, le choix de la température de travail induit une durée de barème nécessaire pour atteindre l'objectif de valeur stérilisatrice ou pasteurisatrice au point critique. Cette durée de barème peut être déterminée par des méthodes de calculs prédictives (méthode de Ball), par expérimentations successives (méthode de Bigelow ou de Flambert) ou par l'adaptation d'un barème existant en interne et déjà validé pour des conditions de fabrication similaires.

Le calcul de la valeur stérilisatrice ($T_{\text{réf}} \geq 121,1 \text{ °C}$; $Z \geq 10 \text{ °C}$) se fait par intégration de la courbe de mesures de température, selon la formule suivante :

$$F_{121,1 \text{ °C}}^{10 \text{ °C}} = F_0 = VS = \int_0^t 10^{\frac{T-121,1}{10}} dt \text{ avec } T = f(t)$$

- Méthode des rectangles (Bigelow)

La détermination de la valeur stérilisatrice est réalisée d'après la formule suivante d'intégration par les rectangles :

$$F_0 = \sum_{i=1}^n 10^{\frac{T_i - 121,1}{10}} \Delta t$$

- Méthode des trapèzes (Flambert)

La formule d'intégration par la méthode des trapèzes est la suivante :

$$F_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[10^{\frac{T_{i+1} - 121,1}{10}} + 10^{\frac{T_i - 121,1}{10}} \right] \Delta t$$

La méthode de Bigelow doit être considérée comme la méthode de référence même si les deux méthodes s'appuient sur une courbe expérimentale.

I.8.3. Méthodes d'optimisation des barèmes en temps réel : Logiciel d'optimisation

Afin de permettre une optimisation correcte des traitements thermiques, même dans le cas de produits strictement conductifs dans des gros conditionnements, un logiciel spécifique (OPTIBAR) a été développé pour minimiser la durée totale de traitement thermique en autoclaves discontinus ou continus, dans le respect de la valeur stérilisatrice totale appliquée. Les développements de l'algorithme de calcul en temps réel et du logiciel OPTIBAR ont été conduits par le CTCPA (Centre technique de la conservation des produits agricoles) et l'unité de génie alimentaire de l'ENSIA (École nationale supérieure des industries alimentaires Pr A. Duquenoy) avec l'aide de la société COMEUREG, qui a défini l'interface « sondes thermiques – logiciel » et les menus de communications avec l'utilisateur, dans la version finale du logiciel. L'utilisation du logiciel d'optimisation permet d'obtenir des F_0 très proches des objectifs attendus. Les erreurs n'excèdent pas + 5 à 10 %, même pour les produits pour lesquels l'optimisation est réputée difficile : faible F_0 , forte inertie thermique avec phénomène d'*overshooting* (le cas de produits chauffant par conduction pure), température d'autoclave élevée, cycle court, etc. Cette précision est nettement meilleure que celle obtenue en utilisant la méthode de Ball. Aucune F_0 réelle n'est inférieure à l'objectif fixé, aussi la sécurité sanitaire est totalement assurée avec l'utilisation du logiciel.

I.8.4. Conception des procédés thermiques continus associés à un conditionnement aseptique

Dès que les caractéristiques thermiques du produit et du matériel de stérilisation sont connues, le choix de la température de travail induit une durée de barème nécessaire pour atteindre l'objectif de valeur stérilisatrice. Cette durée de barème est déterminée en fixant le temps de

passage dans la zone de chambrage ou de préchauffage. Le débit du produit qui doit être ajusté pour respecter la durée du barème.

I.8.5. Démarche de validation des barèmes de traitement thermique

La validation d'un traitement thermique, appliqué à un produit conditionné avant ou après son traitement, doit suivre une méthodologie précise et toute autre méthodologie prouvée comme équivalente (Fig. 8). L'ensemble des éléments techniques sur les différentes étapes de la validation des barèmes doit être consigné dans un dossier de validation devant au moins contenir les caractéristiques du produit, des équipements utilisés et de l'emballage pour les produits conditionnés avant stérilisation, les paramètres à maîtriser et la VS objective appliquée. Tout changement de processus et toute modification significative des caractéristiques des matières premières entraînent un réexamen du dossier de validation. Pour les produits existants ayant fait l'objet de contrôles réguliers montrant la fiabilité des traitements thermiques, il est seulement nécessaire de vérifier régulièrement les différents paramètres influant sur la maîtrise de ceux-ci.

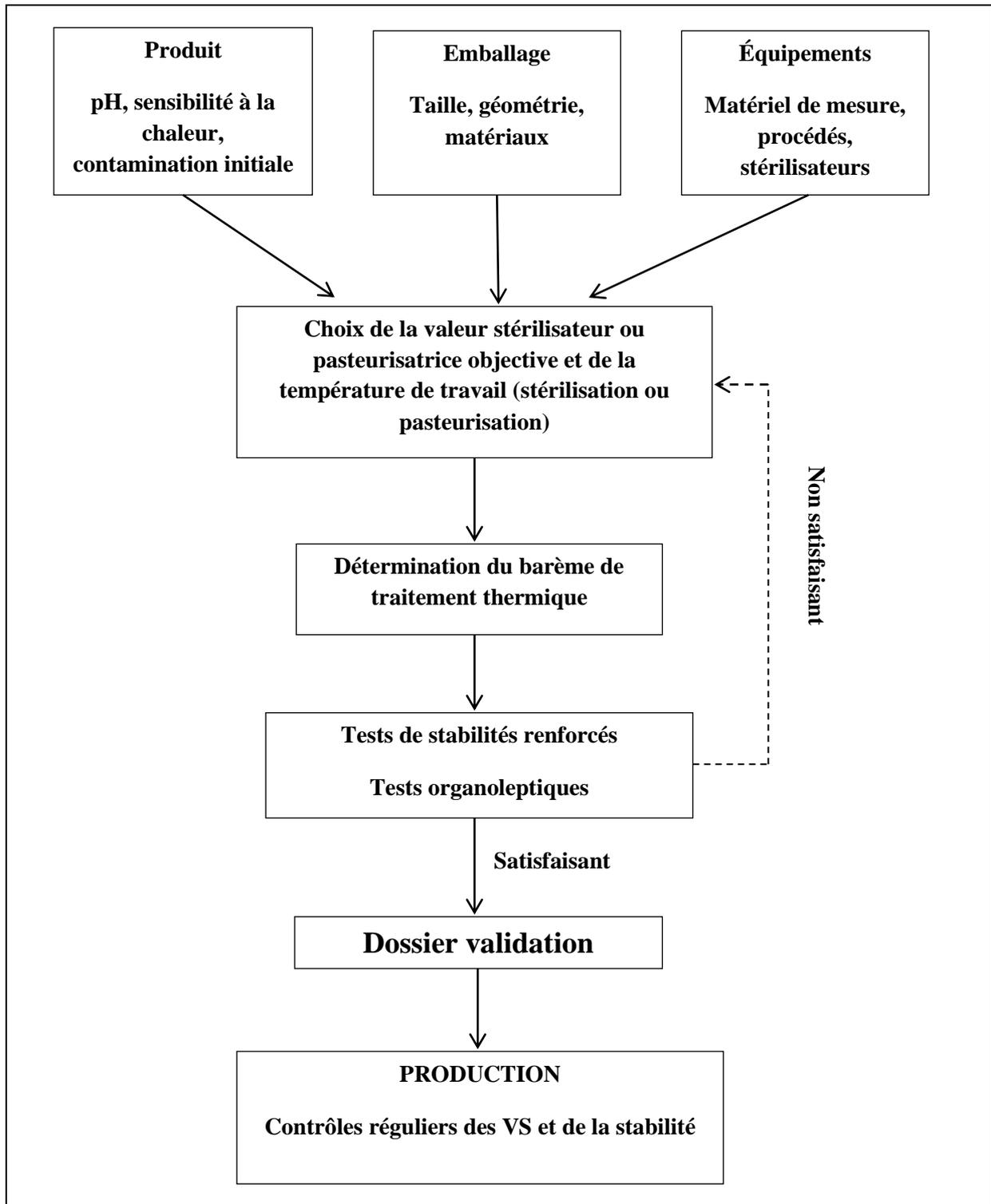


Figure 8 : Schéma de la méthodologie pour la validation d'un barème de stérilisation ou de pasteurisation pour un produit conditionné avant traitement thermique

chapitre II : matériels et méthodes

II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1. Lieu de travail

Les analyses microbiologiques ont été faites au sein du laboratoire de contrôle de la qualité CACQE-Annaba (Centre Algérien de Contrôle de Qualité et de l'Emballage-Annaba).

La conception des barèmes de stérilisation, la fabrication du triple concentré de tomate, le dosage de l'acidité titrable, du lycopène, le taux du Brix et la viscosité ont été réalisés au niveau de la Conserverie Ben Amor siège social : Bouati Mahmoud Guelma.

Les dosages de l'acidité titrable, les sucres réducteurs, les chlorures, le pH et le Brix ont été effectués au niveau du laboratoire de contrôle de la qualité CACQE-Annaba. Les taux des antioxydants naturels et le taux de protéines ont été réalisés au laboratoire PREMIX-EST El-Harrouch - Skikda.

II.2. Détermination de la charge microbienne du jus de tomate

Pour le calcul de la valeur stérilisatrice, la charge microbienne totale du jus de tomate a été déterminée par les méthodes de dénombrement des micro-organismes (AFNOR, 1993). Il s'agit de :

- Germes aérobies à 30 °C / 72 h (NF V 08-011)
- Germes aérobies à 55 °C / 72 h (NF V 08-011)
- Entérobactéries à 37 °C / 24 h (NF V 08-025)
- Levures et moisissures à 25 °C / 5 j (NF V 08-022)
- Test de stabilité incubation à 30 °C / 21 j (NF V 08-402).

II.2.1. Prélèvements, transport et conservation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des conditions stériles. Pour le prélèvement du jus de tomate (Brix 6-7 %) (02) unités d'échantillons de jus, il est procédé de la manière suivante :

- Désinfection des mains et du robinet de la cuve de jus à l'endroit du prélèvement
- Prélèvement du jus dans des flacons stériles hermétiques avec annotations concernant le produit
- Placement des échantillons dans une glacière de transfert avec des blocs réfrigérants
- Les échantillons sont conservés au réfrigérateur selon les indications précisées dans chaque méthode d'analyse.

Concernant le produit fini (sac échantillon de triple concentré de tomate, Brix 36-38 %), (03) unités d'échantillons :

- Le TCT est conditionné sous vide dans des sacs aseptiques, le prélèvement est assimilé à une simple collecte.
- Identification et placement des échantillons dans la glacière de transfert.
- Les échantillons sont conservés au réfrigérateur selon les indications précisées dans chaque protocole expérimental.

II.2.2. Méthodes de dénombrement des micro-organismes

Dans le tableau N°7 sont donnés les milieux de cultures et le diluant utilisés pour le dénombrement des microorganismes.

Tableau N°7 : Milieux de cultures et diluant utilisés pour le dénombrement des microorganismes

Dénombrement des microorganismes	Milieux de cultures	Diluant
Germes totaux à 30°C	- Gélose nutritive	- Diluant TSE : 1g de peptone, 8,5g de chlorure de sodium et 1000ml d'eau distillée.
Germes totaux à 55°C		
Entérobactéries à 37°C	- Gélose VRBG (Violet Red Bile Glucose Agar) / 1L d'eau distillée : 7g de peptone, 3g d'extrait de levure, 1,5g de sels biliaires N°3, 10g glucose, 5g de chlorure de sodium, 0,03g de rouge neutre, 0,002g de cristal violet, 15g d'agar et un pH final à 25°C = $7,4 \pm 0,2$.	
Levures et moisissures à 25°C	- Milieu OGA / 1L d'eau distillée : 5g d'extrait autolytique de levure, 20g de glucose, 0,1g d'oxytétracycline, 15g d'agar agar et pH du milieu à 25°C = $6,6 \pm 0,2$.	

II.2.2.1. Dénombrement des micro-organismes – Méthode par comptage des colonies obtenues à 30 °C (NF V 08-011)

Il estensemencé des dilutions décimales obtenues à partir de l'échantillon ou de la suspension mère. L'incubation des boîtes est à 30 °C, en aérobioses, pendant 72 h. A partir du nombre de colonies dans les boîtes de Petri retenues, il est calculé le nombre de micro-organismes par millilitre ou par gramme d'échantillon.

Pour le jus de tomate, l'échantillon est agité afin d'avoir une répartition uniforme des micro-organismes, il est prélevé 1 ml avec une pipette. La prise d'essai est ajoutée à 9 ml de diluant contenus dans un tube en évitant tout contact entre la pipette et le diluant. L'ensemble est mélangé soigneusement pendant 10 s.

Pour ce qui est du concentré de tomate, il est prélevé une masse (m) suffisante pour que tous les examens et toutes les dilutions successives prévues dans la norme spécifique concernée puissent être exécutés. Le mélange de la suspension mère est bien homogénéisé.

La relation est : $V = 9 \times m$

V = volume du diluant (ml)

m = masse (g)

Les dilutions décimales sont effectuées à partir de la suspension mère (10^{-1}). De cette dernière 1 ml est prélevé puis additionné à 9 ml de diluant existant dans un tube à essai stérilisé. Le tout est mélangé soigneusement pendant 10 s, pour obtenir la dilution (10^{-2}). Les opérations ci-dessus sont répétées avec la dilution (10^{-2}). Les dilutions nécessaires sont obtenues. Dans deux boîtes de Petri stériles, à l'aide d'une pipette stérile, il est placé dans chacune des boîtes de Petri 1 ml de jus de tomate. La même opération est effectuée avec 1 ml de la suspension mère de concentré de tomate. Dans deux boîtes de Petri, à l'aide d'une nouvelle pipette stérile, il est placé 1 ml de la première dilution décimale de jus de tomate. La même opération est exécutée mais en transférant 1 ml de la première dilution décimale de la suspension mère du concentré de tomate. Il est procédé de la même manière avec les dilutions suivantes. Il est coulé dans chaque boîte de Petri 15 ml de la gélose pour dénombrement à $45 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$, l'inoculum est mélangé soigneusement au milieu de culture. Après solidification complète, les boîtes ainsi préparées sont retournées et incubées à l'étuve réglée à 30 °C pendant $72 \text{ h} \pm 3 \text{ h}$.

Le comptage des colonies est pour chaque boîte contenant au plus 300 colonies, au niveau de deux dilutions successives.

Le nombre N de micro-organismes par millilitre ou par gramme de produit, en tant que moyenne pondérée, est donné par l'équation suivante

$$N = \frac{\sum C}{(n_1 + 0,1n_2)d}$$

Où :

- $\sum C$ est la somme des colonies comptées sur toutes les boîtes retenues
- n_1 est le nombre de boîtes retenues à la première dilution
- n_2 est le nombre de boîtes retenues à la deuxième dilution
- d est le taux de dilution correspondant à la première dilution.

Les résultats calculés sont arrondis à deux chiffres significatifs. Il est noté le nombre de micro-organismes par millilitre ou par gramme de produit, exprimé par un nombre compris entre 1,0 et 9,9 multiplié par 10^{-x} . x est la puissance appropriée de 10.

II.2.2.2. Dénombrement des micro-organismes – Méthode par comptage des colonies obtenues à 55 °C (NF V 08-011)

Dans les mêmes conditions, il estensemencé des dilutions décimales obtenues à partir de l'échantillon pris pour essai ou de la suspension mère. L'incubation des boites est à 55 °C, en aérobioses, pendant 72 h. A partir du nombre de colonies se trouvant dans les boites de Petri retenues, il est calculé le nombre de micro-organismes par millilitre ou par gramme d'échantillon.

Par rapport au jus de tomate, l'échantillon pris pour essai est agité afin d'avoir une répartition uniforme des micro-organismes. Il est prélevé 1 ml avec une pipette. Cette prise d'essai est placée avec 9 ml de diluant existant dans un tube à essai en évitant tout contact entre la pipette et le diluant. L'ensemble est mélangé durant 10 s.

Au sujet du concentré de tomate, il est prélevé une masse (m) suffisante pour que tous les examens et toutes les dilutions successives prévues dans la norme spécifique concernée puissent être exécutés. Le mélange de la suspension mère est bien homogénéisé. La relation considérée est : $V = 9 X m$

V = volume du diluant (ml)

m = masse (g)

Les dilutions décimales sont effectuées à partir de la suspension mère (10^{-1}). De cette dernière 1 ml est versé dans un nouveau tube contenant 9 ml de diluant stérile. Le contenu est mélangé pendant 10 s, pour obtenir la dilution (10^{-2}). Il est procédé comme précédemment pour avoir les autres dilutions exigées. Dans deux boites de Petri stériles, il est mis 1 ml de jus de tomate. La même opération est refaite, il est introduit 1 ml de la suspension mère du concentré de tomate. 1 ml de la première dilution décimale de jus de tomate est placé dans deux boites de Petri. La même opération est appliquée mais en transférant 1 ml de la première dilution décimale de la suspension mère du concentré de tomate. Ces manipulations sont recommencées avec les dilutions suivantes. Dans chaque boite de Petri, il est versé environ 15 ml de la gélose pour dénombrement à $45^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. L'inoculum est bien mélangé au milieu de culture. Après solidification complète, les boites sont retournées et incubées à l'étuve réglée à 55°C pendant $72\text{h} \pm 3\text{h}$. L'expression des résultats est après la période d'incubation spécifiée. Il est procédé au

comptage des colonies pour chaque boîte contenant au plus 300 colonies, au niveau de deux dilutions successives.

Le nombre N de micro-organismes par millilitre ou par gramme de produit, en tant que moyenne pondérée, est trouvé grâce à l'équation suivante :

$$N = \frac{\sum C}{(n_1 + 0,1n_2)d}$$

Où :

- $\sum C$ est la somme des colonies comptées sur toutes les boîtes retenues
- n_1 est le nombre de boîtes retenues à la première dilution
- n_2 est le nombre de boîtes retenues à la deuxième dilution
- d est le taux de dilution correspondant à la première dilution

Les résultats sont arrondis à deux chiffres significatifs. Il est noté le nombre de micro-organismes par millilitre ou par gramme de produit, exprimé par un nombre compris entre 1,0 et 9,9 multiplié par 10^{-x} . x est la puissance appropriée de 10.

II.2.2.3. Dénombrement des *Enterobacteriaceae* par comptage des colonies à 37 °C (NF V 08-025)

Il est pris une boîte de Petri stérile pour chaque échantillon. A l'aide d'une pipette stérile, il est transféré 1 ml de jus de tomate. La même chose est faite avec 1 ml de la suspension mère du concentré de tomate. Dans une autre boîte de Petri stérile utilisée pour chaque échantillon, à l'aide d'une pipette stérile, il est transféré 1 ml de jus de tomate de la première dilution décimale. La même opération est exécutée avec 1 ml de la première dilution décimale de la suspension mère du concentré de tomate. Il est procédé de la même manière avec les dilutions suivantes. Il est coulé dans chaque boîte de Petri, environ 15 ml de la gélose VRBG à 45 °C ± 0,5 °C. L'inoculum est mélangé au milieu de culture. Il est ajouté une double couche de gélose VRBG à la surface. Après solidification complète, les boîtes ainsi préparées sont retournées et incubées à l'étuve réglée à 37°C pendant 24 h ± 2 h.

Il est procédé au comptage des colonies caractéristiques d'entérobactéries qui sont généralement rouge-violet pour chaque boîte contenant moins de 150 colonies.

II.2.2.4. Dénombrement des levures et moisissures : technique par comptage des colonies à 25 °C (NF V 08-022)

Un nombre de boîtes de Petri nécessaire pour le dénombrement contenant environ 15 ml de la gélose OGA coulée sont préparées. Dans une boîte de Petri 4 gouttes de jus de tomate sont

placées et étalées avec un râteau. La même manipulation est réalisée avec 4 gouttes de la suspension mère du concentré de tomate. Dans une autre boîte préparée pour chaque échantillon. A l'aide d'une nouvelle pipette stérile, il est transféré et étalé 4 gouttes de la première dilution décimale de jus de tomate. Dans les mêmes conditions que précédemment avec 4 gouttes de la première dilution décimale de la suspension mère du concentré de tomate la même chose est faite. Il est procédé de la même manière avec les autres dilutions. Il est préparé également une boîte témoin contenant 15 ml du milieu et 4 gouttes du diluant (TSE) pour contrôler la stabilité. Les boîtes sont placées à l'étuve à 25 °C pendant 5 jours. La lecture est faite tous les jours. Les colonies sur chaque boîte sont comptées après 3, 4 et 5 jours d'incubation. Après 5 jours, les boîtes contenant moins de 150 colonies sont retenues. Si des parties des boîtes sont envahies par des moisissures ou s'il est difficile de compter les colonies bien isolées, les comptages obtenus après 4, ou même 3 jours d'incubation sont considérés.

Le nombre de levures et moisissures par gramme ou par millilitre est donné par la formule suivante :

$$N = \frac{\sum C}{(n_1 + 0,1n_2)d}$$

Où :

- $\sum C$ est la somme des colonies comptées sur toutes les boîtes retenues
- n_1 est le nombre de boîtes retenues à la première dilution
- n_2 est le nombre de boîtes retenues à la deuxième dilution
- d est le taux de dilution correspondant à la première dilution

Les résultats sont arrondis à deux chiffres significatifs. Il est noté le nombre de micro-organismes par millilitre ou par gramme de produit. L'expression par un nombre compris entre 1,0 et 9,9 multiplié par 10^x . x est la puissance appropriée de 10.

II.2.3. Données microbiologiques du jus de tomate et du produit fini obtenus

Les données microbiologiques du jus de tomate et du produit fini sont représentées dans le tableau N°8.

Tableau N°8 : Données microbiologiques du jus de tomate et du produit fini

Méthodes d'analyses	Jus de tomate	Produit fini
Germes totaux à 30°C	2,4 10 ⁵ UFC/g	Absence
Germes totaux à 55°C	Absence	Absence
Entérobactéries à 37°C	Absence	Absence
Levure	Absence	Absence
Moisissure	1 moisissure	Absence
Test de stabilité/pH		Stable pH _T = 4,19 pH = 4,19

UFC/g : unité formant une colonie/g ; pH_T: pH du témoin ; pH : pH de l'échantillon.

II.3. Conception et validation des barèmes de stérilisation

La conception et la validation des barèmes de stérilisation ont été effectuées grâce au logiciel de calcul normalisé par CTCPA (Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles - France) au sein de la conserverie CAB.

Il a été établi :

- Stérilisation à 108 °C pendant 3 minutes
- Stérilisation à 102 °C pendant 2 minutes 53 secondes

Les données des paramètres des deux barèmes de stérilisation utilisés dans le processus technologique sont représentées dans le tableau N°9.

Tableau N°9: Paramètres des deux barèmes de stérilisation utilisés dans le processus technologique

Paramètres	Barèmes de stérilisation	
	S ₁ 108 °C/3 min	S ₂ 102 °C/2 min 53 s
Débit (L/h)	8833	10500
Capacité de chambrage (L)	442	442
Z (valeur caractérisant la pente de la courbe de mortalité de la population microbienne considérée) (°C)	13	13
T* de référence (°C)	94	94
P (valeur stérilisatrice)	65	21
P° (valeur stérilisatrice spécifique aux conserves de tomates)	> 10	> 10
Refroidissement (°C)	37	37

II.4. Processus technologique de la transformation de la tomate : Fabrication du triple concentré de tomate

Le TCT (Triple Concentré de Tomate) est un produit intermédiaire destiné à être dilué pour fabriquer soit du DCT (Double Concentré de Tomate), soit des sauces de type Ketchup. Sa fabrication s'avère intéressante. Il est conditionné en boîtage (1 kg, 2 kg ou 5 kg) ou en contenants aseptiques de 200 litres. Le triple concentré de tomate a été fabriqué selon le processus technologique continu par la méthode du Cold break et un conditionnement aseptique. Le concentré ainsi obtenu a un résidu sec soluble entre 36-38 %.

II.4.1 Réception de la tomate industrielle, lavage et triage

La tomate récoltée dans des champs de Guelma (Bouchegouf, Boumahra, Ennadour), d'Annaba (El-Hadjar, Daghoussa, Ben-Mhidi) et de Skikda (Azzaba, Bni-Azzouz), est transportée à l'usine pour être transformée. Le frais est contenu dans des cageots en plastique de 20-25 kg ou des conteneurs agricoles placés sur véhicule. Ces dernières sont vidées par introduction d'eau et l'écoulement du produit à travers des cloisons appropriés, reliés à la piscine d'alimentation de la ligne de traitement. La tomate ayant subi de stricte contrôle quant au contenu et à l'eau de support (rapport tomate/ eau 1 : 2) suit le courant d'eau pour alimenter les lignes de traitement suivantes : Trois lavages soigneux sont effectués, le premier à l'entrée avec de l'eau du puits n°1, l'eau du puits n°2 (qui sera filtrée et recyclée pour alimenter le puits n°1) et l'eau du puits n°3 (qui sera filtrée et recyclée pour alimenter le puits n°2). Le second au niveau des roulettes de transport avec l'eau chlorée des tours de refroidissements (condensat de l'évaporation du produit). La tomate accumulée dans la piscine passe automatiquement au dernier lavage pour éliminer le chlore avec l'eau des douches. Il est noté que l'eau servant pour la transformation de la tomate provient de l'Oued Seybouse. Cette eau est directement traitée et prise en charge sur tous les plans microbiologiques et physico-chimique avant son utilisation. Sur les plateaux de triage, les tomates sont triées d'une façon à éliminer les pourritures, la coloration insuffisante, corps étrangers, cette étape est aussi automatique, le système est équipé d'une manière à déclencher des dispositifs d'expulsion si la couleur n'est pas comprise entre la gamme prévue. Les lignes de triages sont parfaitement éclairées.

II.4.2. Broyage et raffinage

Cette étape est commune pour la production du concentré de tomate de n'importe quel résidu (Brix 22, 28 et 36 %). Le broyage se fait par une découpeuse automatique, à la fin on obtient une tomate concassée acheminée à travers les tubes de transport pour arriver au traitement

enzymatique qui se traduit dans notre cas par le « Cold Break ». Ce dernier consiste à réchauffer la pulpe en provenance du broyeur à une température de 65°C - 70°C, provoquant une destruction des enzymes pectolytiques, provoquant ou pas une destruction des pectines, dont la présence est responsables de la viscosité du jus. Une pompe de transfert délivre le broyat en continu à des faisceaux tubulaires étalonnés de façon à assurer un chauffage de la pulpe à 65°C - 75°C. Depuis les échangeurs, à l'aide d'une pompe de pression le produit est envoyé à l'étape du raffinage en utilisant le turbo-extracteur à chaud 0,8 mm, il s'agit d'un système fonctionnant à haute vitesse à axe horizontale ou verticale, à chambre cylindrique ou tronc-conique, équipé d'aubes battant et pressant la pulpe contre les solides tamis (passoire *Sig Mancini*) à diamètres respectivement 1,25 mm et 0,75 mm. Le résultat de cette étape est l'obtention d'un jus de tomate à Brix (5-7 %), accumulés dans la cuve et les pelures sont exclues à travers un entonnoir dans une bascule à déchets.

II.4.3. Concentration et évaporation

Dans cette étape, des concentrateurs à trois effets, condensateurs et évaporateurs sont nécessaires pour produire du triple concentré de tomate. Le jus ainsi obtenu est accumulé dans une cuve à capacité de 1500 tonnes, rappelons que le processus est un système continu. Le produit circule à travers des faisceaux tubulaires grâce à des pompes de pressions. Le système est équipé de réfractomètre de station indiquant à chaque niveau le résidu sec atteint permettant des réglages et des corrections instantanés à l'aide des tableaux de contrôle. Les trois effets de la concentration du jus de tomate fonctionnent de la manière suivante :

La concentration débute au niveau du troisième effet, le jus a un résidu sec de 7 % et une température de 75°C, subit une concentration donc une évaporation de l'eau contenue dans le produit, cette vapeur est conduite en parallèle aux condensateurs pour être condensée en eau recyclable au niveau de la station d'eau et les tours de refroidissement. Au niveau du deuxième effet, le jus a un résidu sec de 12,5 % et par la même méthode la concentration du produit se poursuit progressivement pour atteindre 22 % Brix. Concernant le premier effet qui est lui-même divisé en deux effets : 01' et 01'', le Brix passe respectivement de 22 % à 28 % et de 28 % à 36%. Après avoir atteint la concentration fixée, l'évaporation est achevée, la condensation de la vapeur est assurée et l'eau recyclée est conduite vers la station du traitement des eaux implantées au niveau de l'usine.

II.4.4. Traitement thermique

Le processus est en continu. Le concentré ayant un résidu sec de 36-38 %, est maintenant introduit dans la cuve. Il est prêt pour la stérilisation. Avant toute stérilisation du concentré, le système de stérilisation est lui-même traité d'une façon très minutieuse, assisté par un logiciel de contrôle affichant tous les paramètres. L'étape du traitement thermique se traduit par la stabilisation du triple concentré de tomate (TCT) sur le plan microbiologique. Le matériel de stérilisation est composé d'un stérilisateur en forme de serpentin munie de faisceaux tubulaires assurant ainsi une adhésion complète du produit à la paroi du tube. Il est divisé en deux parties : une partie de préchauffage et une autre de chambrage (maintien). Un système de refroidissement pour refroidir le produit après la stérilisation empêchant sa sur-cuisson qui est pour cause d'altérer les propriétés organoleptiques du TCT. Le barème de stérilisation est spécifique à l'usine, il est conçu d'après la qualité de la tomate et la quantité transformée (débit). Le refroidissement est généralement entre 37 – 40 °C.

II.4.5. Conditionnement

Le conditionnement final du TCT constitue la dernière étape du processus. La doseuse aseptique est un système de remplissage du TCT dans des Binns de 2000 kg ou bien des futs de 200 kg. Le sac est jetable de matière stratifiée, stérilisé pour être utilisé dans l'environnement du conditionnement aseptique, sans aucun additif. La structure du sac est composé de 5 couches de stratifié et 3 couches externes d'aluminium. Il existe en différents volumes. Le triple concentré de tomate préparé à partir de la tomate fraîche, est conservé à température ambiante avec une date limite de consommation optimale variant de deux à trois ans pouvant être prolongée à cinq ans.

Dans cette étude, les échantillons ont été conditionnés dans des sacs de remplissage de 1 kg. Le témoin a été prélevé dans des flacons préalablement stérilisés, avec conditions stériles au niveau du concentrateur avant l'étape de stérilisation.

II.5. Prélèvements des échantillons et répartition des lots

Les prélèvements des échantillons du TCT ont été effectués de la façon suivante :

- Un lot témoin (14 unités d'échantillons) : il n'a pas subi de traitement thermique, il a été prélevé au niveau de l'évaporateur avant l'étape de stérilisation dans des flacons stériles hermétiques et étiquetés, après avoir désinfecté l'endroit du prélèvement. Il a été transporté dans une glacière contenant des blocs réfrigérants. Il a été ensuite placé dans un réfrigérateur à 5°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

- Un lot S₁ (10 unités d'échantillons) : il a subi un traitement thermique à 108 °C pendant 3 min, il a été conditionné sous formes de sac de remplissage de 1 kg et prélevé à la fin du processus.
- Un lot S₂ (10 unités d'échantillons) : il a subi un traitement thermique à 102 °C pendant 2 min 53 s, il a été conditionné sous formes de sac de remplissage de 1 kg et prélevé à la fin du processus. Les échantillons ont été numérotés et conservés à température ambiante. Après ouverture, ils ont été transférés dans un réfrigérateur à 5°C (± 0,1°C).

II.6. Détermination des paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate (TCT)

II.6.1. Test de stabilité (NF V 08-402)

Le test de stabilité consiste à étuver des échantillons du produit pendant un certain temps à une température précise, en parallèle, un échantillon témoin est gardé à une température ambiante.

Une unité est étuvée durant 21 jours à une température de 30 °C ± 02 °C. Le témoin est laissé à température ambiante 20 à 25 °C. Lorsque le délai d'incubation est écoulé, les conserves sont stabilisées à température ambiante. Il est examiné par la suite les facteurs suivants :

- L'aspect de l'emballage, il est noté la présence éventuelle de bombement, de fuites ou de flockages.
 - Le pH du produit directement s'il est homogène, sur un broyat dans le cas où il est hétérogène.
- La conserve analysée est considérée comme stable, s'il est constaté l'absence de modification de l'aspect de l'emballage et du produit après étuvage et la variation du pH par rapport au témoin non étuvé est inférieure ou égale à 0,5 unité de pH.

II.6.2. Matières sèches solubles

C'est la concentration en saccharose d'une solution aqueuse ayant le même indice de réfraction que le produit analysé, dans des conditions données de préparation et de température. Cette concentration est exprimée par le pourcentage en masse. Il est mesuré au moyen d'un réfractomètre, l'indice de réfraction d'une solution d'essai à la température de 20°C et conversion de l'indice de réfraction en matières solubles naturelles ou la lecture directe des matières solubles naturelles. Le réfractomètre est muni d'une échelle graduée indiquant le pourcentage en masse de saccharose et précis à 0,1 % près. Il est ajusté de telle sorte qu'il fasse apparaître une teneur en résidu sec soluble (saccharose) égale à zéro pour l'eau distillée, à une température de 20 °C. Il doit également être étalonné au moyen de prismes ou d'une solution étalon pour une valeur de l'ordre de 36 % de matières sèches solubles exprimées en saccharose.

Les résultats sont exprimés en pourcentage de matière sèche soluble ou Brix. Pour l'échelle indiquant l'indice de réfraction il est appliqué la formule suivante :

$$n^{20}_D = n^t_D - 0,00013 (t - 20)$$

Où :

t est la température de mesurage, en degrés Celsius

Il est lu sur la table le pourcentage en masse de saccharose correspondant à la valeur lue et corrigée, si nécessaire. La matière sèche soluble est égale au nombre trouvé.

II.6.3. potentiel Hydrogène (pH)

Il exprime si la tomate est acide ou alcaline. Il n'a pas de signification hygiénique, mais il représente une notion très importante pour la détermination de l'agressivité de la tomate. Il définit en outre l'appartenance du produit aux différentes catégories de conserves classées selon le pH soit $< 4,5$ ou $\geq 4,5$. Le pH de la tomate en triple concentré doit se situer entre 4,20 et 4,50. Il ne doit en aucun cas aller au-delà de 4,60. La détermination du pH des dérivés de tomates s'effectue électro-métriquement à l'aide d'un pH-mètre. Les échantillons de TCT sont ramenés à une température située entre 20-25 °C. La mesure est effectuée sur le concentré de tomate par immersion directe de la sonde dans le produit. Une homogénéisation préalable du contenu du sac est réalisée à l'aide d'une spatule métallique. Le pH-mètre est calibré à l'aide des solutions tampons. La température du produit est mesurée au moyen d'un thermomètre et l'instrument est ajusté à cette température. L'électrode combinée est plongée dans le produit sans dilution. Le résultat est indiqué directement par l'appareil (NF V08-406).

II.6.4. Taux d'acidité titrable

Il est mesuré approximativement la teneur totale en acides naturels. Le dosage étant effectué par titration avec des bases fortes par virage de la phénolphthaléine au rose clair (NA 691, NF V05-101).

La formule utilisée est :

$$\text{Acidité} = \frac{\alpha \times 0,07 \times 200 \times 100}{10 \times 50 \times P} = \frac{V \times 1400}{\text{Brix} \times 50}$$

Où :

α : ml de NaOH N/10 versés pour obtenir le virage

P : poids de la prise d'essai (g).

L'acidité titrable est exprimée en acide citrique monohydraté par 100 g de produit. Il est noté que 1 ml NaOH N/10 = 0,07 g d'acide citrique hydraté.

L'acide prédominant dans la tomate est considéré comme étant l'acide citrique monohydraté (Règlement CEE n° 1764/86).

II.6.5. Taux de chlorures

Les chlorures précipitent sous forme chlorures d'argent après l'addition d'un excès de nitrate d'argent et d'acide nitrique. L'excès d'AgNO₃ est titré avec du thiocyanate de potassium. L'alun ferrique ammoniacal est comme indicateur.

A 25 g de triple concentré de tomate placés dans un bécher de 250 cm³ est ajouté 100 ml d'eau distillée chaude. Le contenu du bécher est mélangé jusqu'à obtention d'une consistance homogène et porté à ébullition durant 1 min. Après refroidissement la quantité est transvasée dans une fiole jaugée de 250 ml. Le volume est complété au trait avec de l'eau. La préparation est mélangée soigneusement puis laissée au repos durant 15 min. Après filtration sur papier filtre plissé, le filtrat est recueilli dans un récipient sec. A 10 ml d'AgNO₃, 5 ml d'acide nitrique et 2 ml d'alun de fer et d'ammonium se trouvant dans une fiole conique, il est réalisé avec le thiocyanate de potassium N/10 jusqu'à l'apparition d'une coloration brun rouge persistante. Il est noté le volume de la solution de thiocyanate de potassium utilisée.

La teneur en chlorures, exprimée en pourcentage en masse de chlorure de sodium. La formule considérée est :

$$Cl = \frac{7,30625 (V_1 - V_2)}{m}$$

Où :

V₁ : Volume, en ml, de la solution de nitrate d'argent

V₂ : Volume, en ml, de la solution de thiocyanate de potassium

m : Masse, en g, de la prise d'essai.

1 ml de nitrate d'argent N/10 correspond à 0,00585g de chlorure de sodium.

II.6.6. Taux de protéines : Méthode de KJELDAHL

Il y a minéralisation de 0,5 g d'échantillon en présence d'acide sulfurique et d'un catalyseur chimique composé de sélénium et de sulfate de cuivre. A la suite de l'alcalinisation des produits de la réaction et distillation, l'ammoniac libéré est titré.

La teneur en azote est exprimée en pourcentage en masse du produit. Elle est égale à :

$$\% N = \frac{1,4 \times V_1 \times T}{m}$$

Où :

V_1 : Volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique

T : Normalité de l'acide chlorhydrique utilisé pour le titrage.

m : Masse en g de la prise d'essai.

La teneur en protéines totale (%) est déterminée en multipliant le taux d'azote par le facteur conventionnel.

II.6.7. Teneurs en sucres réducteurs : Méthode de LANE-EYNON

Pour déterminer les sucres dans les dérivées de tomates par la méthode de Lane-Eynon, la quantité prélevée de l'échantillon doit permettre après clarification et dilution d'avoir une solution contenant une quantité de glucides données pour que la réduction complète de 10 ml de liqueur de Fehling soit obtenue par 25 à 50 ml de solution de sucre. Il est pesé une quantité de dérivé de tomates correspondant à $150/R$ g. R est égal à 36 %. Il correspond à la matière sèche soluble naturelle. La prise d'essai est placée dans un ballon jaugé de 200 ml. Après lavage à l'eau distillée, le volume est complété jusqu'au trait au moyen d'eau distillée. 100 ml de cette solution sont prélevés au moyen d'une pipette et introduits dans une fiole jaugée de 250 ml.

Il est ajouté 4 à 5 ml de solution saturée d'acétate de plomb. Il est mis avec précaution 2 gouttes à la fois jusqu'à ce que le liquide se clarifie. Après 15 min, une quantité de solution saturée de sulfate de sodium ou d'oxalate de sodium afin d'éliminer tout excès d'acétate de plomb est additionnée. Après 15 minutes, le volume est porté avec de l'eau distillée à 250 ml. Une partie du filtrat clair obtenue par agitation et filtration est placée dans une burette de 100 ml. Pour déterminer la teneur en sucre, il est procédé à :

- *Première opération :*

Dans une fiole Erlenmeyer de 200-250 ml placée sur un treillis métallique, il est mis 10 ml d'un mélange composé de volumes égaux de solutions de Fehling A et B préparées quelques minutes avant la détermination. A l'aide d'une burette, il est ajouté environ 25 ml de la solution sucrée. L'ensemble est porté à ébullition pendant 15 secondes. Il est ensuite versé des quantités supplémentaires de solution toutes les 10 secondes jusqu'à affaiblissement de la coloration bleue. Il est introduit 1 ou 2 gouttes d'indicateur bleu de méthylène en continuant à verser la solution sucrée jusqu'au changement complet de la couleur de l'indicateur. Le liquide en prend une coloration brun-rouge.

- Deuxième opération :

Dans un Erlenmeyer de 250 ml contenant 10 ml d'un mélange en parties égales des solutions de Fehling, il est ajouté directement la quantité de solution sucrée qui a été consommée pendant la titration d'essai en soustrayant 0,5 ml. Le mélange est porté et maintenu à ébullition pendant exactement 2 minutes. Il est utilisé 2 à 4 gouttes de bleu de méthylène et 2-3 gouttes de solution sucrée toutes les 10 secondes jusqu'à ce que la couleur bleue de l'indicateur vire au brun-rouge.

La table de Lane-Eynon permet d'obtenir, à partir du nombre de ml de solution sucrée consommée, la teneur en sucre inverti de la solution sucrée et de la quantité de dérivé de tomates contenue dans la prise d'essai. La formule appliquée est :

$$\text{Sucres totaux en g pour 100 g de produit} = \frac{C \times 0,5}{\text{Poids de l'échantillon}}$$

Où :

C : Volume A de solution sucrée consommée

En divisant la teneur en sucre inverti par rapport au poids du dérivé de tomates par la teneur en matières sèches solubles naturelles (NTSS), il est obtenu la teneur en sucre inverti pour 100 g de matières sèches solubles.

II.6.8. Viscosité

Le viscosimètre de Bostwick permet un contrôle rapide et précis de la consistance de la viscosité et des taux d'écoulement. Il mesure la consistance d'un produit en évaluant sa résistance à l'écoulement dans des conditions spécifiques et pendant un laps de temps donné. C'est une cuve rectangulaire séparée en deux parties par une porte guillotine. La plus petite section sert de réservoir pour le matériel à évaluer. La plus grande section est munie de graduations de 0,5 cm partant de la porte et allant jusqu'à l'extrémité opposée. La porte est actionnée par un ressort. Elle est maintenue en position basse grâce à un bras de levier. Ce mécanisme assure une libération instantanée du produit. La porte glisse verticalement dans des rainures situées dans les parois latérales de la cuve rectangulaire. Le déclencheur en forme de "L" permet de maintenir la porte en position basse (Codex Stan, 13-1981).

L'échantillon de TCT est dilué à 12,5 % dans un bécher. La cuve rectangulaire de l'appareil est remplie. Le produit est libéré par pression sur la gâchette de la guillotine. Il est mesuré la distance parcourue en 30 secondes. La viscosité est exprimée en cm Bostwick.

II.6.9. Dosage du lycopène

Le taux est mis en évidence par un spectrophotomètre « LAB LC-01 maselli » qui mesure les pigments (b-carotène, chlorophylle), la couleur et le lycopène (mg/100g de produit). L'étalonnage de l'appareil se fait chaque jour. Pour mesurer la couleur, le TCT est dilué à 12,5 % Brix avec de l'eau distillée. A la suite de l'homogénéisation, la cuve remplie est placée dans la chambre de lecture. Après fermeture, la mesure est définie.

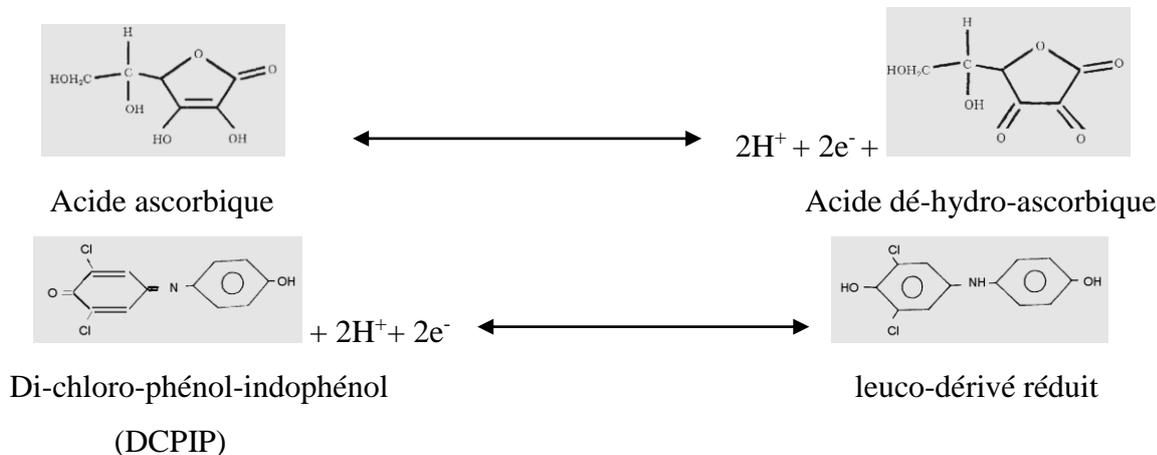
Pour les autres pigments et le lycopène, le TCT à 50% avec de l'eau distillée. A la suite de l'homogénéisation la cuve remplie est placée dans la chambre de lecture. La mesure est relevée.

Le lycopène, le b-carotène et la chlorophylle sont en mg/ 100 g de produit. Pour la luminosité, il est indiqué le rapport a/b.

II.6.10. Dosage de l'acide ascorbique

Méthode volumétrique au dichloro-2,6 phénol indophénol (CACQE N° 08.97.22)

Il est utilisé le dichloro-2,6 phénol-indophénol (DCPIP) qui possède plusieurs particularités. Il permet d'oxyder la vitamine C en milieu acide. Il est coloré sous sa forme oxydé et incolore sous sa forme réduite.



Equation-Bilan :



Extraction de l'acide ascorbique par une solution d'acide oxalique. Titrage au colorant DCPIP jusqu'à une obtention d'une coloration rose saumon.

Il est posé une quantité de 10 à 100 g de TCT. Il est mélangé la prise d'essai avec la solution d'extraction de façon que le volume, en ml, soit numériquement 1 : 1 et 1 : 5 fois la masse, en g, de la prise d'essai. Il est procédé à la filtration de la solution. Il est étalonné la solution de colorant avec un mélange égal d'acide ascorbique et de la solution d'extraction. Il est réalisé

un essai à blanc. Il est soustrait le résultat de l'essai à blanc du volume de la solution de colorant utilisé pour l'étalonnage. La concentration de la solution de colorant en masse, en mg, d'acide ascorbique est l'équivalent de 1 ml de la solution.

Un volume du filtrat est titré avec la solution de colorant jusqu'à obtention d'une coloration rose saumon. La teneur en acide ascorbique, exprimée en mg pour 100 g de produit, est égale à :

$$\frac{(V_0 - V_1)m_1}{m_0} \times 100$$

Où :

V_0 : Volume, en ml, de la solution de colorant utilisé pour le titrage

V_1 : Volume, en ml, de solution de colorant utilisé pour l'essai à blanc

m_1 : Masse, en mg, d'acide ascorbique équivalant à 1 ml de colorant

m_0 : Masse, en g, de la prise d'essai dans la partie aliquote prélevée pour le titrage.

II.6.11. Dosage de l' α -tocophérol (Gobon et Loisel, 1997)

Après saponification de l'échantillon et extraction à l'hexane, les extraits sont purifiés par lavage à l'acide sulfurique et la vitamine E est dosée par colorimétrie.

De 5 à 10 g de la prise d'essai sont introduit dans un récipient à saponification avec 1,5 g d'acide ascorbique et 10 ml d'eau. L'homogénéisation est exécutée au moyen d'une baguette. Il est ajouté 40 ml d'alcool absolu. Après ébullition pendant quelques minutes, 3 ml de KOH 50 % sont coulés. Le réfrigérant ensuite branché et maintenu à ébullition pendant 30 min. Lorsque le mélange est refroidie 40 ml d'eau distillée sont apportés. L'extraction est réalisée avec 4 fois 50 ml d'hexane. Les extraits lavés sont réunis avec 50 ml d'eau. L'extrait est récolté dans un ballon à travers un entonnoir obstrué par un coton imbibé d'hexane. L'évaporation est à sec. Il est repris par 30 ml d'hexane et transféré dans une ampoule à décanter de 100 ml. Il est ajouté 8 ml de H_2SO_4 80 %. La décantation se fait après agitation de 2 à 3 minutes. La phase hexane est récupérée dans une ampoule à décanter. La partie sulfurique est extraite par 4 fois 30 ml d'hexane. Les extraits réunis sont lavés par 1 fois 50 ml de $NaHCO_3$ et par 2 à 3 fois 50 ml d'eau. il y a récupération dans une fiole jaugée de 250 ml surmontée d'un entonnoir contenant du Na_2SO_4 anhydre. Le tout est porté à 250 ml avec de l'hexane. Il est prélevé 20 ml dans un ballon de 100 ml à fond rond. L'évaporation se fait à l'évaporateur rotatif. La reprise est immédiate par 10 ml d'éthanol. Pour le dosage colorimétrique la réaction colorée se fait dans deux fioles de 10 ml (à verre brin) à l'abri de la lumière vive. Il est pipeté dans une fiole n°1 (témoin) 2 ml d'éthanol et dans la fiole n°2 2 ml

de la solution de tocophérol à titrer. Dans les deux fioles, il est pipeté successivement 0,25 ml de la solution 2-2' dipyridyle et 0,25 ml de solution de chlorure ferrique. La substance est remuée doucement. L'ajustement au trait est atteint avec de l'éthanol. La cuve témoin est remplie avec de l'éthanol. La 2^{ème} cuve est remplie avec le contenu de la fiole n°1, et la 3^{ème} avec le contenu de la fiole n°2. La mesure est à 520 nm, après 2 minutes de l'introduction du chlorure ferrique dans les fioles.

Les résultats sont exprimés comme suit :

- Calcul de la valeur E

$$E = \frac{do \times dil}{100 \times poids}$$

Où :

Do : Absorbance de la cuve 3 moins l'absorbance de la cuve 2

Dil : Dilution

- Calcul du titre exprimé en %

$$\text{Titre \%} = \frac{E \times 100}{E \text{ théorique}}$$

Le E théorique du tocophérol est déterminé par étalonnage. Il est égal à 373.

II.7. Analyse statistique

Pour l'analyse statistique le logiciel STATISTICA (v.6) a été utilisé. Il a été fait usage de l'analyse de la variance à un critère de classification model fixe (ANOVA), le test t de STUDENT, détermination du coefficient de corrélation et l'analyse en composante principale (ACP).

II.7.1. Description des données

Les résultats sont présentés sous forme de moyennes arithmétiques (\bar{X}) \pm l'écart-type (SD) des trois répétitions des dix paramètres de qualité et les antioxydants naturel du triple concentré de tomate. Ils sont regroupés et illustrés par un histogramme.

II.7.2. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance à un critère de classification model fixe consiste à comparer plusieurs moyennes de plusieurs populations normales et de même variance à partir des données des échantillons simples, aléatoires et indépendants. Les résultats de cette analyse ont été interprétés par comparaison de la valeur F_{obs} avec la valeur $F_{1-\alpha}$ de la tables des

distributions F de SNEDECOR pour un niveau de signification α égal à (0,05 ; 0,01 et 0,001) pour k_1 et k_2 degrés de liberté (ddl). Soit par la comparaison de la valeur de probabilité p avec les différentes valeurs de α (0,05 ; 0,01 ; 0,001). L'hypothèse d'égalité des moyennes est rejetée si $F_{obs} \geq F_{1-\alpha}$ au niveau $\alpha = 0,05 ; 0,01 ; 0,001$, il est dit respectivement qu'il existe des différences significatifs (*), hautement significatifs (**) ou très hautement significatifs (***). L'ANOVA a été appliquée pour comparer les moyennes de chacun des dix paramètres étudiés des deux barèmes de stérilisations S1 (108°C/3 min) et S2 (102°C/2 min 53 s).

II.7.3. Test t de STUDENT

Le test t de STUDENT consiste à comparer les moyennes de deux populations de même variance avec des données des échantillons aléatoires, simples et indépendants. Les résultats de ce test ont été interprétés par comparaison de la valeur t_{obs} avec la valeur $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ de la table des distributions t de STUDENT pour un niveau de signification $\alpha = 0,05$ pour k degrés de liberté (ddl). Si $t_{obs} \geq t_{1-\frac{\alpha}{2}}$, l'hypothèse d'égalité des moyennes est rejetée, il existe des différences significatives entre les deux moyennes. Soit par la comparaison de la valeur de probabilité p avec le niveau de signification $\alpha = 0,05$. Si la valeur de $p \leq \alpha = 0,05$, il est considérée qu'il existe des différences significatifs. Le test t de STUDENT a été appliqué pour comparer les moyennes de chacun des dix paramètres (Brix, pH, acidité, chlorures, sucres réducteurs, protéines, viscosité, lycopène, acide ascorbique et α -tocophérol) du triple concentré de tomate traité par les deux différents barèmes de stérilisation S1 (108°C/3 min) et S2 (102°C/2 min 53 s).

II.7.4. Coefficient de corrélation

Afin de mettre en évidence les relations entre les dix paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate des deux traitements thermiques appliqués, il a été calculé le coefficient de corrélation « r » de Pearson qui sert à mesurer la netteté ou l'intensité de la relation qui existe entre les deux séries de données, pour autant que cette relation soit linéaire ou approximativement linéaire.

- Test de signification du coefficient de corrélation : La valeur du coefficient de corrélation « r » est comprise entre $-1 \leq r \leq +1$. Lorsque r est proche ou égale à (-1), il y a une très forte corrélation négative entre les deux variables. Lorsque r est proche ou égal à (+1), il y a une très forte corrélation positive entre les deux variables. Si r à une valeur nulle ou presque nulle, ce qui signifie, pas de corrélation, les deux variables sont indépendantes l'une de l'autre. Le signe du coefficient de corrélation indique si la relation est croissante ou décroissante.

Lorsqu'il est positif, les valeurs élevées d'une variable correspondent aux valeurs élevées de l'autre variable, et de même pour les valeurs faibles. Lorsqu'il est négatif, les valeurs élevées d'une variable correspondent aux valeurs faibles de l'autre variable et vice versa. La signification de la corrélation est interprétée à partir de la valeur de probabilité p . Si la valeur de $p > \alpha = 0,05$ il est dit qu'il n'y a pas de différences significatives entre r et la valeur zéro, donc pas de corrélation entre les deux variables. Par contre, si $p \leq \alpha = 0,05$ il existe des différences significatives entre r et zéro, par conséquent il y a une corrélation (*); si $p \leq \alpha = 0,01$ il existe des différences hautement significatives entre r et zéro (**); et si $p \leq \alpha = 0,001$ il existe des différences très hautement significatives entre r et zéro (***) .

II.7.5. Analyse en composante principale (ACP)

L'ACP est une technique multivariée dite d'interdépendance car il n'y a pas de variable dépendante ou indépendante identifiée au préalable et il n'y a pas d'hypothèse nulle à tester ou à vérifier. Elle calcule les composantes principales et une large étendue de statistiques associées. L'analyse est réalisée sur la matrice de corrélation, la caractéristique spéciale de ce module est d'aider à classer visuellement les variables et les observations actives.

Les résultats sont sous deux formes : feuille de données (coordonnées factorielles des variables et observations, contributions des variables et observations, résultats factoriels, valeurs propres), les graphiques associés (tracé de valeurs propres, projection des variables sur le plan factoriel) permettent une aide visuelle pour classer les variables et les observations. Sur la base des valeurs propres beaucoup de critères peuvent être utilisés pour décider du nombre idéal de facteurs dans une situation donnée, puisque la somme des valeurs propres est égale au nombre variables actives, la moyenne des valeurs propres est de 1, et l'approche générale est de commencer tout d'abord avec les valeurs propres supérieures à 1. L'interprétation des composantes principales doit être faite en termes de corrélation et de contribution des variables. La contribution d'une variable est en fait la contribution relative d'une variable à la variance d'un axe. Les valeurs de cette statistique permettent de sélectionner les variables à interpréter par rapport à leurs coordonnées factorielles, c'est-à-dire leurs corrélations avec les axes factoriels. Naturellement, il faut étudier les variables qui expliquent relativement le plus de variance sur l'axe factoriel. Plus la valeur absolue du poids factoriel (coordonnée factorielle) d'une variable sur un facteur particulier est élevée, plus la variable est corrélée à ce facteur. Dans une représentation graphique à 2D, elles se retrouvent à l'intérieur d'un cercle appelé cercle de corrélation avec la paire d'axe factorielle pour ses propres axes. Les variables quand elles sont projetées dans ce cercle. Apportent beaucoup

d'informations. Par exemple, plus un point est proche du cercle meilleure est la corrélation de la variable correspondante avec les axes factoriels. Les variables corrélées avec un axe particulier peuvent ainsi être identifiées, comme participants de ce fait à l'information apportée par les variables expliquant le facteur donné.

chapitre III : résultats et discussion

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Résultat du test de stabilité des échantillons du triple de concentré de tomate

Les résultats concernant les variations du pH en fonction des barèmes de stérilisations des échantillons du triple concentré de tomate sont représentés dans le tableau N°10. Cet examen est effectué pour les conserves de pH inférieur à 4,5. Le contrôle de stabilité du triple concentré de tomate se fait à 32 °C. L'échantillon est considéré comme stable lorsqu'il présente l'ensemble des caractéristiques suivantes après incubation par rapport au témoin :

- Absence de déformation de l'emballage
- Absence de modifications concernant l'odeur, l'aspect et la texture du produit par rapport au témoin
- Différence de $\text{pH} \leq 0,5$ unité de pH, le pH le plus élevé doit rester inférieur à 4,5.

Les échantillons du barème de stérilisation S1 sont considérés stables. Dans le tableau, il est noté que le pH du témoin est de 4,10 et celui de l'étuvé est de 4,09. La différence est inférieure à 0,5 unité de pH. Il n'y a pas de déformation ou de bombage, ni observations de changements d'odeur ou de texture. De même, pour les échantillons du barème de stérilisation S2, il n'est remarqué aucun changement dans l'aspect, l'odeur et la texture par rapport au témoin. Le pH du témoin est de 4,06. Celui de l'étuvé est 4,04. La différence d'unité de pH est inférieure à 0,5. Ils sont considérés comme stables. L'incubation seule ne suffit pas, elle est moins sûre que l'analyse de la stabilité car l'absence de bombage ne signifie pas l'absence de contamination. Il existe des bactéries non-gazogènes ou peu gazogènes (*Clostridium botulinum*) dont le développement ne s'accompagne pas de gonflement des boîtes. D'où la nécessité de réaliser des tests de stabilité qui permettent de suivre l'évolution du pH.

Tableau N°10 : Variation du pH en fonction des barèmes de stérilisation

Test de stabilité Barèmes de stérilisation	pH témoin	pH étuvé	Interprétation
S ₁ (108 °C/3 min)	4,10	4,09	- Absence de déformation ou de bombage et pas de fuitage.
S ₂ (102 °C/2 min 53 s)	4,06	4,04	- Différence de pH < 0,5 unité de pH => stabilité du produit.

III.2. Présentation des résultats des variations des paramètres de qualité et des antioxydants naturels du triple concentré de tomate en fonction des barèmes de stérilisation appliqués

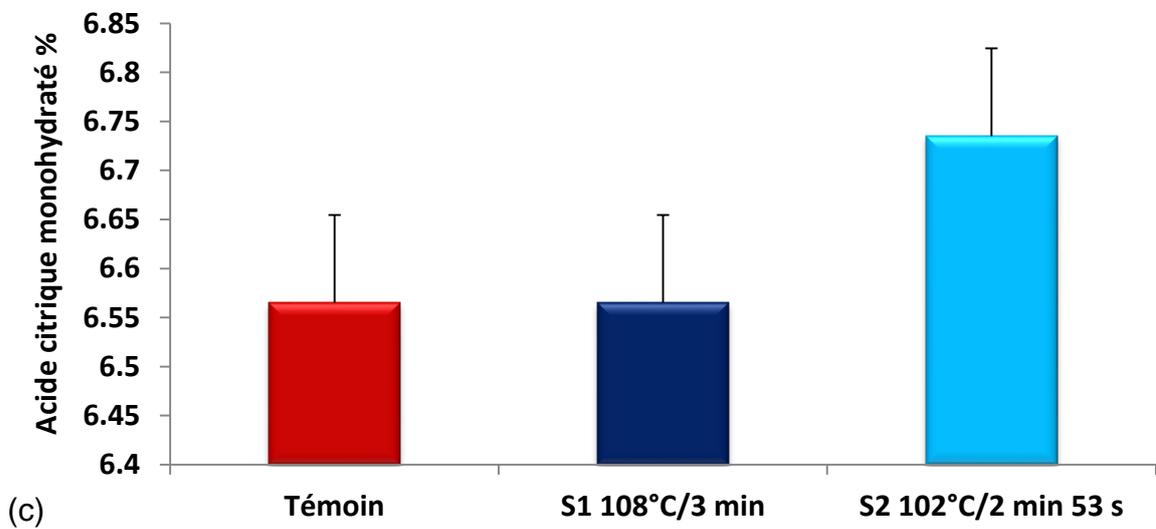
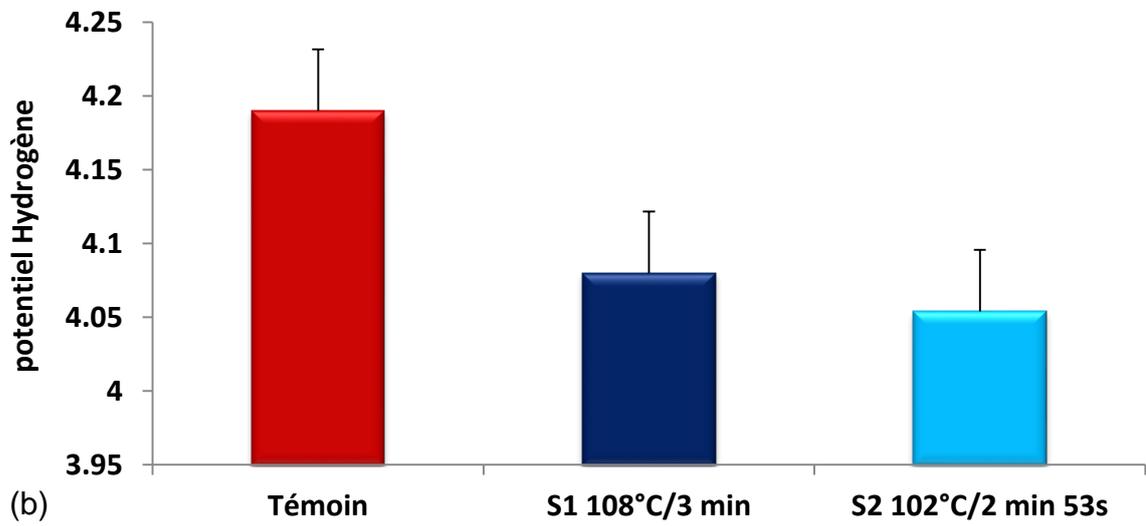
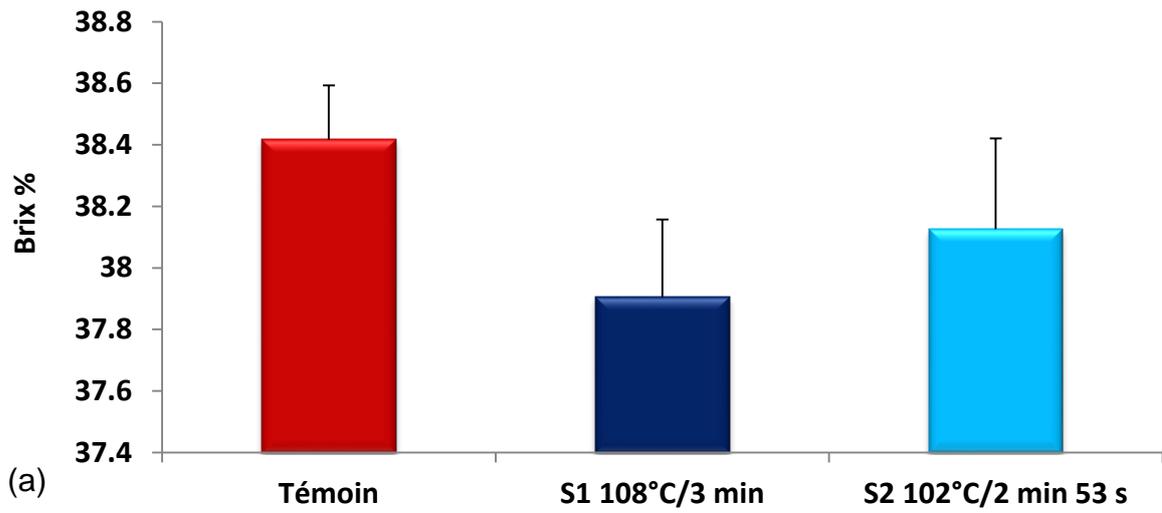
L'évaluation des teneurs en constituants du triple concentré de tomate produit selon la méthode du cold break avant et après les procédés de transformation a permis d'observer des évolutions très différentes entre les divers composés dosés dans les trois lots étudiés (témoin, S1 et S2). Par ailleurs, certains composés sont plus au moins affectés selon les conditions de transformation employées. La figure N°9 donne les résultats descriptifs concernant les taux de Brix, les pH, les taux d'acidité, les taux de chlorures, les taux de protéines, les teneurs en sucres réducteurs, les viscosités, les taux du lycopène, les teneurs en acide ascorbique et les teneurs en α -tocophérol étudiés.

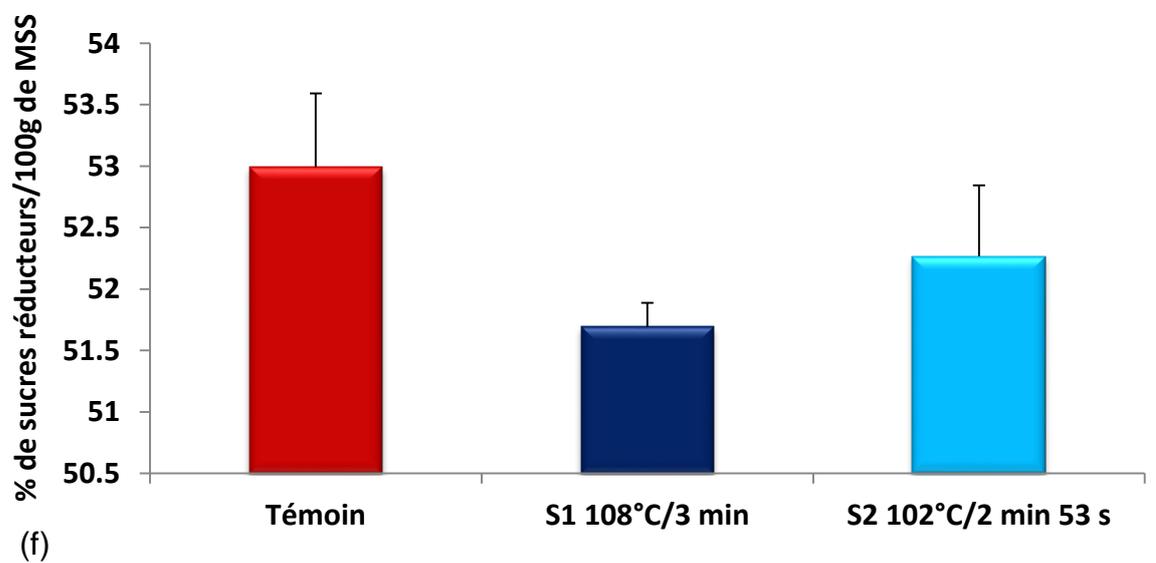
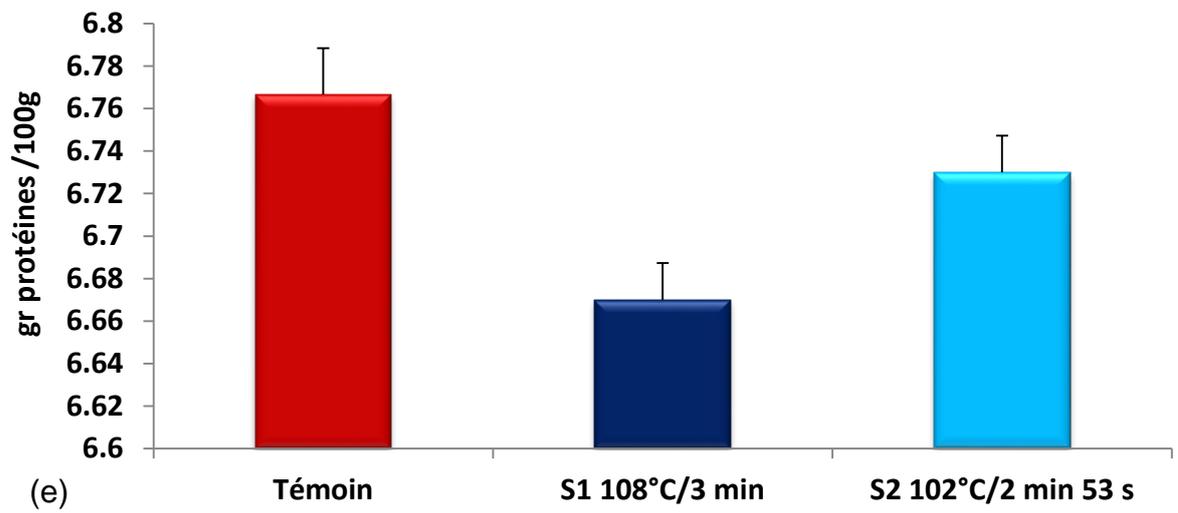
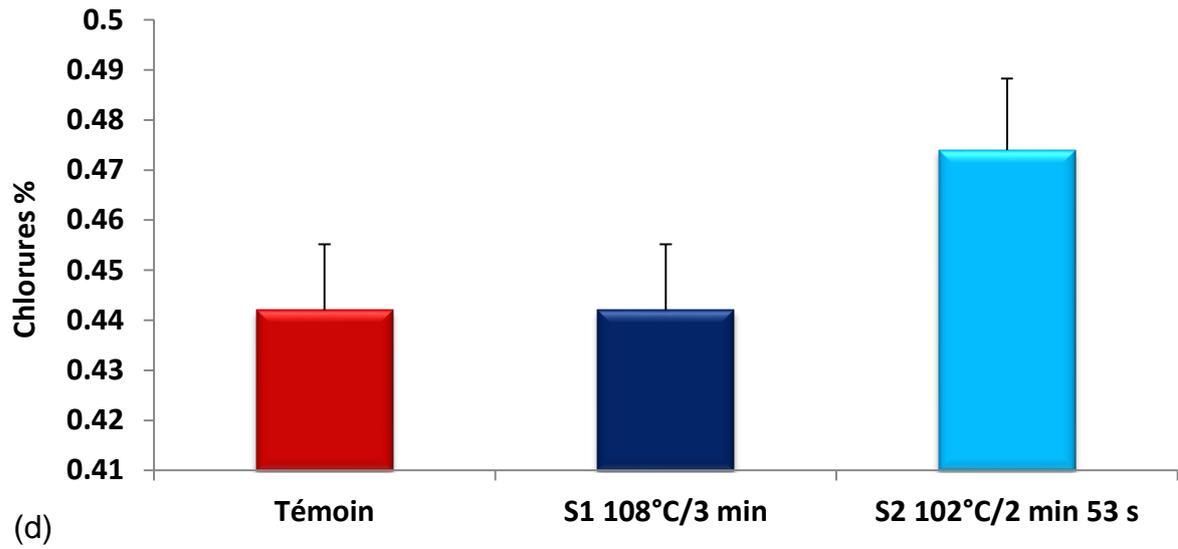
Les taux de Brix du témoin, du lot S1 et du lot S2 sont respectivement 38,41 %, 37,90 % et 38,12 %. Le taux de matières sèches solubles est inversement proportionnel à l'augmentation de la température de stérilisation. Cette diminution par rapport au témoin est due à la destruction ou à la réaction entre certains composés à pouvoir rotatoire appartenant à la composition biochimique de la tomate.

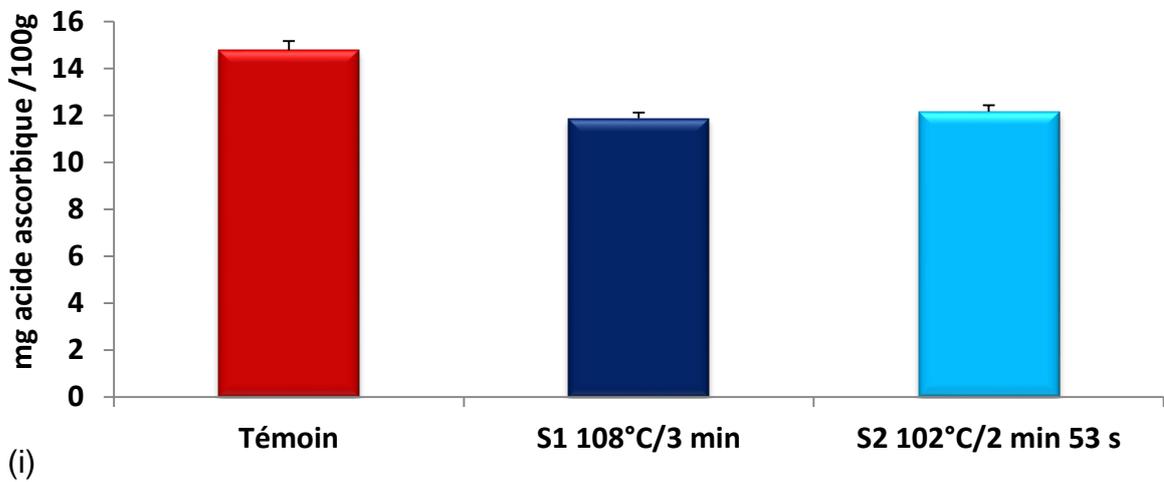
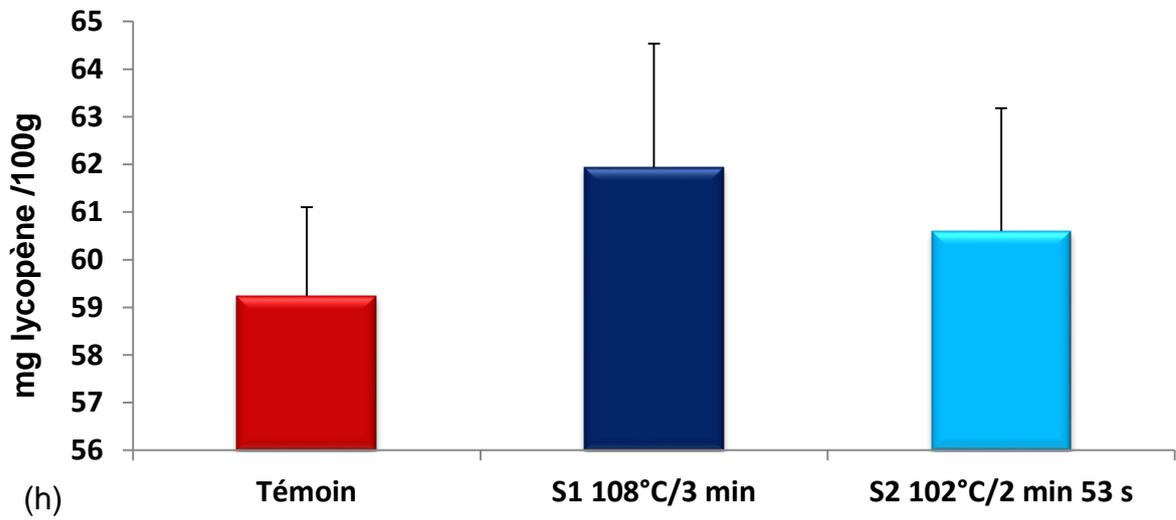
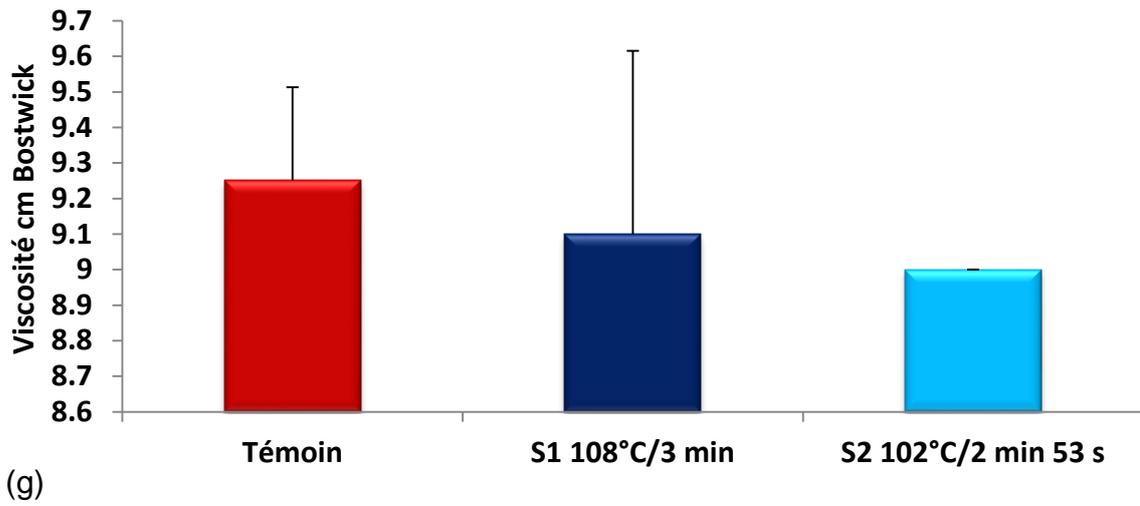
Les pH des produits témoin, du premier barème de stérilisation S1 et du second barème de stérilisation S2 des trois lots du triple concentré de tomate sont respectivement 4,19, 4,08 et 4,05. Ils sont dans l'énorme de classification des concentrés de tomates à pH inférieur à 4,5. Le pH du témoin est plus élevé, par rapport aux pH des lots S1 et S2. La diminution du pH du lot S1 est plus que dans le lot S2.

Les taux d'acidité titrable du lot témoin, du lot S1 (108°C/3 min) et du lot S2 (102°C/2 min 53 s) sont respectivement 6,56%, 6,56% et 6,73%. Les teneurs en acides naturels des échantillons sont inférieurs à 10 %. Pour le premier barème de stérilisation S1, aucun changement n'est observé dans le taux des acides, contrairement au deuxième barème de stérilisation S2. Pour ce dernier, il est observé une augmentation dans la concentration d'acides présents dans la tomate par rapport au témoin.

Les taux de chlorures des lots témoin, S1 et S2 sont respectivement 0,44%, 0,44% et 0,47%. Pour le TCT, il est remarqué que le produit issu du premier barème de stérilisation (108°C/3 min) ne présente aucun changement par rapport au témoin. Pour le TCT stérilisé à (102°C/2 min 53 s), il est constaté une augmentation par rapport au témoin.







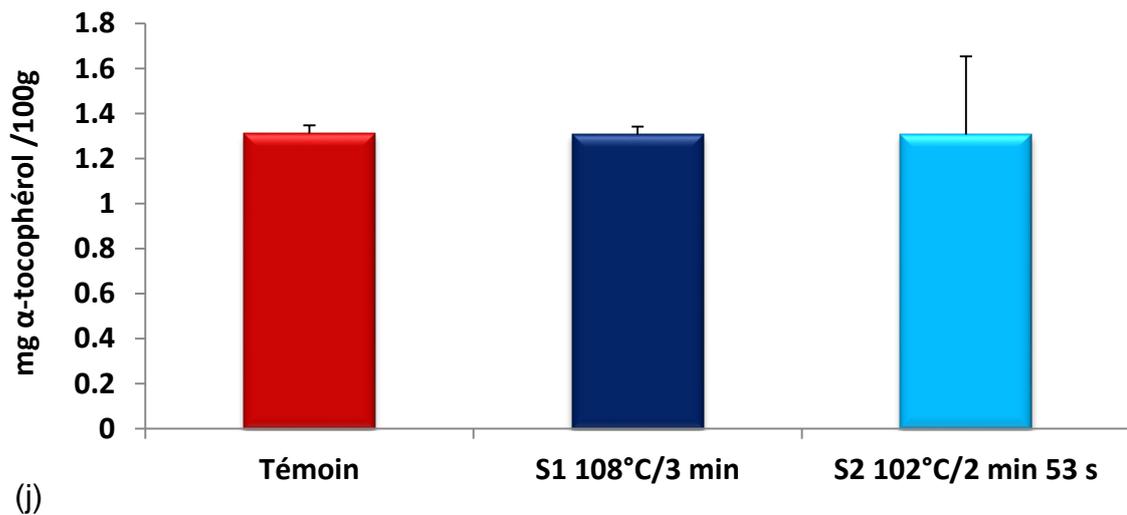


Figure 9 : Histogrammes des Variations des paramètres de qualité et des antioxydants naturels du triple concentré de tomate en fonction des barèmes de stérilisation S1 et S2 par rapport au témoin (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j)

Les teneurs en protéines du TCT du témoin, du barème de stérilisation S1 et du barème de stérilisation S2 sont respectivement 6,77 mg, 6,67 mg et 6,73 mg. Le taux de protéine diminue avec l'augmentation de la température de stérilisation dans les deux traitements thermiques par rapport au témoin.

Les teneurs en sucres réducteurs du témoin de TCT du lot S1 et du lot S2 sont respectivement 52,99 %, 51,69 % et 52,26 %. Par rapport au témoin une diminution du taux de sucres réducteurs est observée dans le premier barème de stérilisation 108 °C/3 min. cette diminution est plus importante que celle du produit du lot S2 stérilisé à (102 °C/2 min 53 s).

La viscosité mesurée des échantillons de TCT des trois lots étudiés, le témoin, le S1 et le S2 est respectivement 9,25 cm Bw, 9,1 cm Bw et 9 cm Bw. Les centimètres Bostwick déterminants la viscosité du TCT traité par les barèmes de stérilisation 108°C/3 min et 102°C/2 min 53 s ont diminué par rapport à ceux du témoin. La consistance du concentré augmente lorsque le produit a été stérilisé à 102°C/2 min 53 s. La consistance diminue lorsque la stérilisation est faite à 108°C/3 min.

Les teneurs en lycopène enregistrées pour le témoin, le S1 et le S2 du TCT sont respectivement 59,24 mg, 61,94 mg et 60,60 mg. Le triple concentré de tomate étant très riche en cet antioxydant. Il est possible que le traitement par la chaleur ait un effet positif sur sa biodisponibilité. Le taux du lycopène est proportionnel à l'augmentation de la température des

traitements thermiques. Il est remarqué une concentration plus élevée de cet antioxydant dans le lot S1 stérilisé à 108°C/3 min et le lot S2 stérilisé à 102°C/2 min 53 s par comparaison au témoin.

Les teneurs en acide ascorbique du TCT analysé du témoin, du S1 et du S2 sont respectivement 14,77 mg, 11,87 mg et 12,15 mg. Les résultats montrent qu'il y a une diminution du taux d'acide ascorbique plus importante lorsque la stérilisation est réalisée à 108°C/3 min. Ceci explique la sensibilité de cette vitamine hydrosoluble vis-à-vis de l'augmentation de la température.

Les taux d' α -tocophérol dans le témoin, le S1 et le S2 des différents échantillons du TCT étudiés sont respectivement 1,31 mg, 1,30 mg et 1,30 mg. Ces concentrations sont presque égales, cela montre la stabilité de cet antioxydant face aux traitements thermiques appliqués par rapport au témoin.

III.3. Analyse des effets de la stérilisation sur les paramètres de qualité du triple concentré de tomate

Les tableaux N°11 et N°12 donnent les résultats de l'analyse de la variance à un critère de classification model fixe et le test t de STUDENT concernant la comparaison de l'effet des barèmes de stérilisation sur les paramètres de qualité du triple concentré de tomate.

Pour le taux d'acidité, le taux de chlorures et le taux de protéines, les valeurs de p données par l'analyse de la variance sont nulles ($p=0,000 \leq 0,001$). Il existe des différences très hautement significatives entre chacun des paramètres en fonction des barèmes de stérilisation appliqués au triple concentré de tomate. Il a été observé que le taux d'acide citrique est plus élevé dans le second traitement thermique employé, ce qui explique la diminution du pH à 102 °C/2 min 53 s, par rapport à 108 °C/3 min. Cette différence reste non significative pour le pH.

Tableau N°11 : Comparaison des paramètres de qualité du TCT pour les deux barèmes de stérilisation par l'analyse de la variance à un critère de classification model fixe

Paramètres de qualité	Statistiques ANOVA						F _{obs}	p
	Différence factorielle			Différence résiduelle				
	ddl	SCE _f	CM _f	ddl	SCE _r	CM _r		
Taux de Brix (%)	1	0,244	0,244	18	1,355	0,075	3,243	0,088 ^{NS}
pH	1	0,003	0,003	18	0,059	0,003	1,034	0,323 ^{NS}
Taux d'acidité (%)	1	0,144	0,144	18	0,145	0,008	18,000	0,000 ^{***}
Taux de chlorures (%)	1	0,005	0,005	18	0,003	0,000	27,106	0,000 ^{***}
Taux de sucres réducteurs (%)	1	1,647	1,647	18	3,360	0,187	8,824	0,008 ^{**}
Taux de protéines (mg/g)	1	0,012	0,012	18	0,011	0,001	18,383	0,000 ^{***}
Taux de viscosité (cm Bw)	1	0,050	0,050	18	2,400	0,133	0,375	0,548 ^{NS}

NS : Différences non significatives, * : Différences significatives, ** : Différences hautement significatives,

*** : Différences très hautement significatives.

Tableau N°12 : Comparaison des paramètres de qualité du triple concentré de tomate pour les deux barèmes de stérilisation étudiés par le test t de STUDENT

Paramètres de qualité	Test t de STUDENT			
	Moyennes		t _{obs}	p
	S1 108 °C /3 min	S2 102 °C/2 min 53 s		
Taux de Brix (%)	37,905	38,126	1,801	0,088 ^{NS}
pH	4,08	4,054	1,017	0,323 ^{NS}
Taux d'acidité (%)	6,565	6,735	4,243	0,000 ^{***}
Taux de chlorures (%)	0,442	0,474	5,206	0,000 ^{***}
Taux de sucres réducteurs (%)	51,692	52,266	2,971	0,013 [*]
Taux de protéines (mg/g)	6,676	6,724	4,288	0,000 ^{***}
Taux de viscosité (cm Bw)	9,10	9,00	0,612	0,555 ^{NS}

NS : Différences non significatives, * : Différences significatives, ** : Différences hautement significatives,

*** : Différences très hautement significatives.

Les traitements thermiques moins agressifs favorisent la libération des acides naturels présents dans la tomate qui contribuent à la saveur du produit final. Le test t de STUDENT a démontré une différence très hautement significative à $p = 0,000 \leq 0,001$. Le taux d'acide citrique est inversement proportionnel à l'augmentation de la température de stérilisation. Le pH des tomates dépend de plusieurs facteurs, y compris les cultivars, le stade de maturité, les pratiques et les variations saisonnières. La teneur des sols en potassium peut jouer un rôle important sur la teneur totale en acides de la tomate (Garcia et Barrett, 2006).

D'après les résultats de l'analyse de la variance, il a été démontré que le taux de chlorures est inversement proportionnel avec l'augmentation de la température de stérilisation. Le test t démontre une différence très hautement significative ($p = 0,000 \leq 0,001$) entre la stérilisation à 108 °C/3 min et à 102 °C/2 min 53 s, ceci s'explique par les incidences des traitements thermiques sur les minéraux, des pertes en sels et en minéraux sont susceptibles de se produire au cours des procédés de transformation de la tomate fraîche en triple concentré de tomate par diffusion dans la phase aqueuse de l'aliment. Ils jouent un rôle positif dans la qualité des fruits en limitant l'absorption d'eau (meilleure concentration). Le chlore favorise l'assimilation du calcium et permet d'augmenter la salinité des substrats (Thybo *et al.*, 2006). Une salinité plus élevée provoque de larges ajustements dans le métabolisme des fruits et la physiologie (Saito *et al.*, 2008). Elle augmente la teneur en amidon dans les fruits de tomate immatures en prolongeant la période d'accumulation (Gao *et al.*, 1998; Gautier *et al.*, 2010).

La stérilisation agit très fortement sur la teneur en protéines du triple concentré de tomate en les diminuant de (- 1,04 %) par rapport au témoin. Le test t a démontré une différence très hautement significative entre la stérilisation à 108 °C/3 min avec une perte de (- 1,48 %) et à 102 °C/2 min 53 s avec une perte de (- 0,60 %), donc le taux de protéines diminue avec l'augmentation de la température de stérilisation ($\alpha = 0,001$). Ce qui est expliqué par un déploiement et une entrée en réaction des protéines avec d'autres molécules à température élevée induisant leur dénaturation (Boumendjel et Boutebba, 2003 ; Anthon *et al.*, 2011).

Pour le taux de sucres réducteurs, la valeur $p = 0,008 \leq 0,01$, il existe des différences hautement significatives entre les teneurs en sucres réducteurs en fonction des barèmes de stérilisation S1 et S2. Ces changements peuvent être liés à la réaction du brunissement non enzymatique (la réaction de Maillard) par l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement aminé (acide aminé, peptide, protéine).

Elle a lieu lors du stockage des aliments ou plus fréquemment lors de leurs expositions à des traitements thermiques. Elle a pour conséquence, la naissance de composés cancérigènes et également la réduction de la valeur nutritionnelle des aliments en dégradant les acides aminés essentiels et la vitamine C. Les sucres présents dans les tomates sont à 95 % des sucres réducteurs (Beckles, 2012). Le test t de STUDENT a confirmé les différences hautement significatives entre les effets deux barèmes de stérilisation, avec une perte de (- 2,45 %) à 108°C/3 min et (- 1,37 %) à 102 °C/2 min 53 s. Le taux de sucres réducteurs diminue avec l'augmentation de la température du traitement thermique ($\alpha = 0,01$).

En ce qui concerne le Brix, le pH et la viscosité, il n'y a pas de différences significatives entre chacun des paramètres en fonction des traitements thermiques employés. Les valeurs de p sont successivement 0,088 ; 0,323 et 0,548 supérieures à $\alpha = 0,05$. Le taux de Brix n'a pas été affecté par les changements de température. Mais, il est remarqué une légère diminution avec (- 1,33 %) et (- 0,76 %) respectivement à 108 °C/3 min et 102 °C/2 min 53 s. Le taux de matières sèches solubles diminue avec l'augmentation de la température de stérilisation mais cette différence reste non significative.

La viscosité n'a pas été influencée par les traitements thermiques appliqués lors de la stérilisation du triple concentré de tomate, les résultats d'analyse ANOVA et le test t de STUDENT n'ont montré aucune différence significative entre les effets des deux barèmes de stérilisation à $\alpha = 0,05$. La viscosité du triple concentré de tomate est stable vis-à-vis l'augmentation de la température. Certains chercheurs ont rapporté que lorsque la méthode Hot-Break est appliquée, les températures sont suffisamment élevées pour l'inactivation de l'enzyme pectolytique, cela conduit à un concentré de grande viscosité. Les différences de viscosités sont causées par l'activité enzymatique (Hsu, 2008). La viscosité représente l'un des facteurs technologiques les plus importants dans la qualité des pâtes de tomates. Elle est une caractéristique en relation avec la teneur des fruits en substances insolubles dans l'alcool tel que les protéines, les pectines et les polysaccharides (Gallais et Bannerot, 1992). Elle est l'effet combiné des liquides, de la matière soluble et insoluble en suspension, pectine, qui contribuent à la consistance générale de la pâte de tomate (Hawbecker, 1995). L'importance de l'étude de la viscosité renseigne d'une part sur les modalités des traitements technologiques à utiliser (propriétés d'écoulement de la matière, capacité à la condensation, fluidité lors des traitements de transformation, thermoconductivité, densité...) et d'autre part sur les caractéristiques de qualité nutri-sensorielle pour le consommateur.

III.4. Analyse des effets de la stérilisation sur les antioxydants naturels du triple concentré de tomate

Les tableaux N°13 et N°14 donnent les résultats de l'analyse de la variance à un critère de classification modèle fixe et le test t de STUDENT concernant la comparaison de l'effet des barèmes de stérilisation sur les antioxydants naturels du triple concentré de tomate.

Il n'existe pas de différences significatives entre les taux de lycopène ($p = 0,262 > 0,05$) et entre les taux d' α -tocophérol ($p = 0,975 > 0,05$) des deux barèmes de stérilisation appliqués au triple concentré de tomate. Les résultats de l'analyse de la variance ont montré que la stérilisation n'a pas agi de façon significative sur les teneurs en lycopène. Il est observé un phénomène d'augmentation dans les taux de cet antioxydant proportionnel avec l'augmentation de température de stérilisation autant plus à 108 °C/3 min avec (+ 4,56 %) qu'à 102 °C/2 min 53s avec (+ 2,30 %) par rapport au témoin. La transformation des produits alimentaires peut améliorer la biodisponibilité du lycopène en dégradant les parois cellulaires ce qui affaiblit les forces des liaisons entre le lycopène et la matrice de tissu, et augmente sa biodisponibilité. Il a été démontré que l'activité antioxydante plus élevée dans les produits de concentré de tomate par rapport à des échantillons de tomates fraîches correspondants est très significatif (Pernice *et al.*, 2010). De toute évidence, le chauffage est une étape nécessaire et doit se produire très rapidement, la cinétique de cuisson et la montée en température au cours du traitement de la tomate modulent la bioaccessibilité du lycopène (Page *et al.*, 2012). La bioaccessibilité se définit comme la fraction d'un nutriment ingéré susceptible d'être absorbée au niveau de l'intestin après la digestion. D'autre part, on définit la biodisponibilité comme la quantité d'un nutriment ingéré qui atteint la circulation et des sites d'action spécifiques. La bioaccessibilité affecte ainsi directement la biodisponibilité. Ces deux concepts sont de plus en plus étudiés, il apparaît que les procédés technologiques améliorent la bioaccessibilité et la biodisponibilité des caroténoïdes par altération de la matrice alimentaire, ceci étant lié à la fois à la conversion en isomères cis et à une déstructuration des complexes natifs (Porrini et Riso, 2008 ; Borguini et Torres, 2009). De nombreuses publications rapportent une augmentation des teneurs en caroténoïdes ou leur stabilité au cours de procédés de fabrication de purées, pulpes et concentrés de tomate (Abushita *et al.*, 1997 ; Seybold *et al.*, 2004 ; Georgé *et al.*, 2011). Sur des jus de tomate, d'après Lin et Chen (2005) il existe une augmentation (d'environ 30%) des concentrations mesurées de trans-lycopène, lutéine et β -carotène, après le traitement thermique initial (ici chauffage à 82°C précédant le raffinage), puis une diminution au raffinage (d'environ 20%) et une diminution supplémentaire lors de la pasteurisation (90°C, 5 min ou 100°C, 3 min), tout en restant à des valeurs supérieures à celles mesurées dans la tomate fraîchement broyée pour la lutéine et le trans lycopène. Un

traitement 40 s à 121°C évite cette dernière diminution et conduit à des valeurs nettement supérieures ; il favorise par contre plus la formation d'isomères cis, notamment pour la lutéine.

Tableau N°13 : Comparaison des antioxydants naturels du TCT par l'analyse de la variance à un critère de classification model fixe

Antioxydants naturels	Statistiques ANOVA							
	Différence factorielle			Différence résiduelle			F _{obs}	p
	ddl	SCE _f	CM _f	ddl	SCE _r	CM _r		
Taux de lycopène (mg/g)	1	8,978	8,978	18	120,564	6,698	1,340	0,262 ^{NS}
Taux d'acide ascorbique (mg/g)	1	0,398	0,398	18	1,260	0,070	5,679	0,028*
Taux d'α-tocophérol (mg/g)	1	0,000	0,000	18	0,022	0,001	0,001	0,975 ^{NS}

NS : Différences non significatives, * : Différences significatives, ** : Différences hautement significatives,

*** : Différences très hautement significatives.

Tableau N°14 : Comparaison des antioxydants naturels du triple concentré de tomate sous l'effet des deux barèmes de stérilisation appliqués par le test t de STUDENT

Antioxydants naturels	Test t de STUDENT			
	Moyennes		t _{obs}	p
	S1 108 °C /3 min	S2 102 °C/2 min 53 s		
Taux de lycopène (mg/g)	61,94	60,60	1,158	0,262 ^{NS}
Taux d'acide ascorbique (mg/g)	11,87	12,152	2,383	0,028*
Taux d'α-tocophérol (mg/g)	1,3065	1,307	0,032	0,975 ^{NS}

NS : Différences non significatives, * : Différences significatives, ** : Différences hautement significatives,

*** : Différences très hautement significatives.

Il n'y a pas de variation du taux d'α-tocophérol entre les deux traitements thermiques employés. Par ailleurs, l'analyse de la variance n'indique aucune différence significative entre les deux lots étudiés (p<0,05). Aussi, le test t de STUDENT ne révèle pas de différences significatives à p<0,05. Ceci s'explique par la bonne stabilité des tocophérols vis-à-vis les traitements thermiques. Malgré une diminution de (- 0,46 %) à 108 °C/3 min et (- 0,42 %) à 102°C/ 2 min 53 s, ce pourcentage reste toutefois moins important par rapport aux autres vitamines. Selon une étude de la stabilité des microconstituants dans des systèmes modèles mimant le procédé industriel de préparation de sauce de tomate à partir de concentré de tomate, il

a été observé que la présence d' α -tocophérol, en plus des polyphénols, montre un effet antioxydant fortement accentué. Ces deux types de composés agissant en synergie. Zhou *et al.* (2005) ont observé le même phénomène en milieu micellaire préparé à partir de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate). Enfin, il existerait un effet protecteur de la vitamine C vis-à-vis du tocophérol. La vitamine E, en agissant comme briseur de chaîne, est oxydé en radical α -tocophéroxyde. Ces radicaux sont ensuite régénérés par la vitamine C. Ceci a été observé dans une solution contenant du linoléate de méthyle et portée à 37 et 50 °C (Niki *et al.*, 1984).

Il a été mis en évidence l'existence des différences significatives entre les teneurs en acide ascorbique ($p = 0,028 < 0,05$). La stérilisation agit très fortement sur la teneur en acide ascorbique, en la diminuant de (- 19,67 %) et de (- 17,77 %) respectivement à 108 °C/3 min et 102 °C/2 min 53 s. Le test t de STUDENT a démontré une différence significative à $\alpha = 0,05$. La dégradation de ce composé est due à sa forte sensibilité face aux oxydants et à la chaleur. Les teneurs en vitamine C sont très généralement diminuées lors des différentes opérations de lavage, cuisson, raffinage... Quand l'évolution des concentrations a été modélisée, elles suivent une cinétique de premier (ou pseudo-premier) ordre avec une activation par le chauffage conforme à la loi d'Arrhenius ; cependant les constantes sont variables selon les matrices (Leskova *et al.*, 2006 ; Lin et Chen, 2005). L'oxydation de cette vitamine est influencée par différents facteurs : elle se produit même à température ambiante. L'augmentation de température accélère fortement sa oxydation (Chanforan *et al.*, 2012). En effet, sa diminution est proportionnelle à l'augmentation de la chaleur.

III.5. Détermination et analyse des relations entre les différents paramètres étudiés du triple concentré de tomate sous l'effet des barèmes de stérilisation

Des tests de corrélations ont été effectués afin d'évaluer les relations entre les différents paramètres étudiés (paramètres de qualité antioxydants naturels) du triple concentré de tomate pour mieux comprendre les modifications qui ont subi au cours des traitements thermiques. Le tableau N°15 donne les différentes relations entre les paramètres du triple concentré de tomate étudiés. Il y est indiqué les coefficients de corrélation et les niveaux de signification. Les coefficients de corrélation entre le Brix et le taux d'acidité, le taux de sucres réducteurs et la teneur en protéines sont successivement +0,70 ; +0,69 et +0,52. Le coefficient de corrélation entre le Brix et le taux d'acidité est très hautement significatif. La valeur de p est de $0,000 \leq \alpha = 0,001$. Le Brix est un paramètre à la fois productif et économique, il est en relation avec le rendement par hectare du fruit et un élément-clef de l'aptitude à la transformation industrielle de la tomate. Le procédé de transformation de la tomate fraîche en triple concentré

de tomate entraîne des modifications significatives de la valeur nutritive, du métabolisme et de la teneur en substances désirables et indésirables, se traduisent par les effets favorables sur la qualité organoleptique et plus particulièrement au niveau du goût mais aussi de la couleur et de la texture. La corrélation entre le Brix et le taux de sucres réducteurs est très hautement significative $p = 0,001 \leq \alpha = 0,001$. La corrélation entre le Brix et le taux de protéines est significative $p = 0,017 \leq \alpha = 0,05$. Les sucres simples, fructose et glucose, en présence des acides aminés peuvent donner la réaction de Maillard qui rend ceux-ci inutilisables pour l'organisme.

Tableau N°15 : Relations entre les paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate étudiés

Paramètres de qualité et antioxydants naturels	Coefficients de corrélation									
	Brix (%)	pH	Acidité (%)	Chlorures (%)	Sucres réducteurs (%)	Protéines (mg/g)	Viscosité (cm Bw)	Lycopène (mg/g)	Acide ascorbique (mg/g)	α -tocophérol (mg/g)
Brix (%)	1	0,12	0,70***	0,29	0,69***	0,52*	-0,01	-0,00	0,38	0,22
pH	0,12	1	0,21	-0,46*	-0,13	0,02	-0,17	0,07	0,00	0,00
Acidité (%)	0,70***	0,21	1	0,51*	0,69***	0,58**	-0,10	-0,16	0,46*	0,00
Chlorures (%)	0,29	-0,46*	0,51*	1	0,44*	0,58**	0,01	-0,15	0,39	-0,04
Sucres réducteurs (%)	0,69***	-0,13	0,69***	0,44*	1	0,36	-0,02	-0,14	0,29	0,00
Protéines (mg/g)	0,52*	0,02	0,58**	0,58**	0,36	1	0,08	0,18	0,82***	0,18
Viscosité (cm Bw)	-0,01	-0,17	-0,10	0,01	-0,02	0,08	1	0,14	0,08	-0,00
Lycopène (mg/g)	-0,00	0,07	-0,16	-0,15	-0,14	0,18	0,14	1	0,61**	-0,03
Acide ascorbique (mg/g)	0,38	0,00	0,46*	0,39	0,29	0,82***	0,08	0,61**	1	0,05
α -tocophérol (mg/g)	0,22	0,00	0,00	0,00	-0,04	0,18	-0,00	-0,03	0,05	1

*: La corrélation est significative au niveau $\alpha = 0,05$, **: La corrélation est hautement significative au niveau $\alpha = 0,01$,

*** : La corrélation est très hautement significative au niveau $\alpha = 0,001$.

Les coefficients de corrélation entre le Brix et la viscosité ($r = -0,17$), et entre le Brix et le taux de lycopène ($r = 0,07$) ne sont pas significatifs ($p > \alpha = 0,05$). L'élimination des pectines et autres composants de fibres alimentaires lors des étapes de broyage et raffinage peut se traduire

par une augmentation de la digestibilité des autres nutriments et plus particulièrement des protéines. Le pH est corrélé avec le taux de chlorures ($r = -0,46$), il existe une relation linéaire négative entre les deux variables significative à $\alpha = 0,05$. Des pertes en éléments et sels minéraux sont susceptibles de se produire d'une part par élimination mécanique de certaines parties de l'aliment (peau et pépins), et d'autre part une augmentation du taux de ces derniers au cours des étapes de concentrations et de traitement thermique, les sels minéraux solubles se concentrent et agissent sur le pH de l'aliment. La corrélation entre le pH et le taux d' α -tocophérol est nulle, ces deux variables sont indépendantes l'une de l'autre.

Les coefficients de corrélation entre le taux d'acidité et le taux de sucre réducteurs, le taux de protéines, le taux de chlorures et la teneur en acide ascorbique sont respectivement $+0,69$; $+0,58$; $+0,51$ et $+0,46$. Il existe une corrélation positive très hautement significative entre le taux d'acidité et celui des sucres réducteurs ($\alpha = 0,001$). La corrélation entre l'acidité et les protéines est hautement significative, la valeur de p est de $0,007 \leq \alpha = 0,01$. En ce qui concerne la relation entre les chlorures et l'acide ascorbique avec l'acidité, elle est significative à $\alpha = 0,05$. Le coefficient de corrélation entre le taux de chlorures et le taux de protéines ($r = +0,58$) est hautement significatif ($p = 0,006 \leq \alpha = 0,01$) et entre le taux de chlorures et la teneur en sucres réducteurs ($r = +0,44$) est significatif ($p = 0,049 \leq \alpha = 0,05$).

Le coefficient de corrélation entre le taux de protéines et la teneur en acide ascorbique est égal à $+0,82$, il existe une très forte corrélation positive entre ces deux variables. La valeur de $p=0,000 \leq \alpha = 0,001$, est très hautement significative. Lorsque le taux de protéines diminue la teneur en acide ascorbique diminue. L'étude des vitamines est très complexe au cours de la préparation des aliments. Différents pH ont été testés (1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 et 10) afin de déterminer les voies de dégradation de l'acide ascorbique influencées par ce paramètre. Il apparaît qu'à pH acide et en présence d'oxygène cet acide est converti en acide 2-furoïque et 3-hydroxy-pyrone par l'intermédiaire de l'acide dé-hydro-ascorbique. Une autre voie n'impliquant pas l'oxygène est possible: la dégradation de l'acide ascorbique en furfural. Celle-ci semble favorisée en conditions très acides (pH 1) (Rojas et Gerschenson, 1997). Certaines conditions appliquées lors de cette étude (pH 3-5) pourraient se rapprocher d'un milieu modèle de sauce tomate très simplifié. Au cours d'une autre étude, le milieu modèle aqueux acide (pH 3,5) contenant de l'acide ascorbique a été complexifié: des électrolytes (NaCl et KCl) et des sucres ont été ajoutés (fructose, xylitol et un mélange glucose/mannitol) (Chanforan, 2010 ; Louarme et Billaud, 2012). Le milieu a été porté à plusieurs températures (24, 33, 45, 70, 80 et 90°C). La présence des sucres et des électrolytes accélérerait la dégradation de l'acide ascorbique. Par ailleurs, un brunissement non enzymatique, impliquant les sucres réducteurs se développe lorsque les températures sont

supérieures ou égales à 45°C. L'acide ascorbique peut intervenir en tant que substrat de ces réactions.

La viscosité n'est corrélée avec aucun des paramètres étudiés, il n'existe pas de relation entre elle et le reste des paramètres. Le raffinage est une étape clé du procédé de fabrication. Ce traitement mécanique va déterminer, dans une large mesure, la taille et la distribution des particules en suspension ainsi que la teneur en pulpe. Ces paramètres auront une influence déterminante sur les propriétés rhéologiques et donc la texture des produits. Le raffinage induit également une diminution de la matière sèche puisque la peau et les pépins sont enlevés à cette étape. Dans certains cas le traitement mécanique appliqué est plus sévère, il s'agit d'une homogénéisation. Cette opération de fractionnement des particules (réalisée avec un homogénéisateur statique à hautes pressions) est utilisée dans la plupart des produits à base de tomate (Magerramov *et al.*, 2007 ; Bayod *et al.*, 2008). L'homogénéisation entraîne une diminution de la taille des particules ce qui a des répercussions sur les propriétés rhéologiques des suspensions. Bayod *et al.* (2008) ont observé qu'avant homogénéisation, des concentrés de tomates étaient constituées de particules de grande taille (cellule entière), déformables et de forme assez sphérique, alors qu'après homogénéisation elles étaient constituées d'un nombre important de petites particules. Celles-ci ont donc été fractionnées ce qui résulte en un nombre important de petites particules comme des fibres, fragments de parois de cellules, des polymères, etc., qui ont tendance à s'agréger pour former des sortes de particules fibreuses, ce qui fait varier leur distribution en taille. L'homogénéisation crée un réseau interne différent avec des propriétés rhéologiques différentes. Le traitement thermique influence la viscosité du produit par la dégradation des pectines des parois et leur solubilisation. Dans le cas du triple concentré de tomate, une augmentation de la solubilisation des pectines coïncide avec la diminution de la viscosité du sérum. Anthon *et al.*, (2008) ont suivi les modifications du sérum lors de plusieurs étapes de fabrication du concentré de tomate. Ils ont observé que suite au traitement thermique la viscosité du sérum diminuait de 35% par rapport au jus initial de tomate. Hsu (2008) a comparé les jus de tomate obtenus par Hot Break (92°C, 2 min) et Cold Break (60 °C, 2 min) et il a observé que la viscosité du jus diminue avec le traitement type Cold Break, mais qu'elle augmentait avec le Hot Break. La différence entre les viscosités obtenues avec les deux traitements a été attribuée à l'activité enzymatique et la solubilisation des pectines que celle-ci entraîne. En effet, après le Cold Break les activités de la PME et de la PG ont diminué respectivement de 30 % et 12 %, tandis qu'avec le Hot Break elles ont diminué respectivement de 100 % et 95 %.

Le coefficient de corrélation entre le lycopène et le taux d'acide ascorbique est +0,611, il existe une relation linéaire positive entre eux. La corrélation est hautement significative à $\alpha = 0,01$.

L' α -tocophérol n'est en relation avec aucuns paramètres, les coefficients de corrélation ne sont pas significatifs ($\alpha = 0,05$). D'après une étude réalisée sur la disparition de l' α -tocophérol dans un modèle steochio-cinétique mimant la sauce tomate, sa dégradation ne semble pas suivre une cinétique d'ordre 1 comme l'acide ascorbique et les caroténoïdes. Ainsi la présence de tocophérol dans les produits à base de tomate limiterait l'oxydation des lipides et la dégradation d'autres microconstituants antioxydants.

III.6. Analyse de l'incidence des traitements thermiques appliqués sur les relations entre les paramètres de qualité et les antioxydants naturels du triple concentré de tomate produit selon la méthode du cold break

Le tableau N°16 donne les résultats de l'analyse en composante principale basée sur la matrice de corrélation, les valeurs propres et la projection des variables sur le plan factoriel. Il y a dix facteurs, le choix des variables actives à interpréter a été basé sur les valeurs propres supérieures à l'unité 1. Dans cette analyse les quatre premières variables sont sélectionnées pour l'interprétation des composantes principales et leurs corrélations avec les axes factoriels. De ce fait, on a obtenu à partir des quatre valeurs propres six cercles de corrélation par combinaisons des axes (1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 et 3-4). Ces axes sont représentés dans des graphiques de projection des variables sur les plans factoriels.

Tableau N°16 : Résultats des feuilles de données de l'analyse en composante principale représentés par les valeurs propres et les contributions des variables actives

Val. Propres (matrice de corrélation) & stat. Associées des variables actives seules				
	Val. propres	% Total	Cumul	Cumul
1	3,629379	36,29379	3,62938	36,2938
2	1,694346	16,94346	5,32373	53,2373
3	1,468597	14,68597	6,79232	67,9232
4	1,054719	10,54719	7,84704	78,4704
5	0,903308	9,03308	8,75035	87,5035
6	0,653690	6,53690	9,40404	94,0404
7	0,239254	2,39254	9,64329	96,4329
8	0,198987	1,98987	9,84228	98,4228
9	0,133133	1,33133	9,97541	99,7541
10	0,024587	0,24587	10,00000	100,0000

■ Les valeurs en fluorescence sont celles sélectionnées >1.

En ce qui concerne les deux premières composantes de l'ACP représentent respectivement 36,29% et 16,94% de l'information, soient au total 53,23 % (Fig. 10). La plupart des variables sont corrélées et portées par les composantes du premier axe de cercle de corrélation. Ainsi il y a un premier groupe avec les caractéristiques de la composition de la matière sèche soluble du triple concentré de tomate : Brix, sucres réducteurs, acidité et chlorures.

L'analyse en composante principale conduit aux hypothèses suivantes : les variations du taux de Brix dépendent beaucoup plus des variations du taux des sucres réducteurs ($r = 0,71$), d'acidité ($r = 0,70$) et des protéines ($r = 0,53$) que celles des chlorures. Étant donné que la composition du résidu sec de la tomate est de 10 % d'acides organiques (l'acide citrique seul représente 70 % des acides totaux), 52 % de sucres dans la tomate sont principalement des sucres réducteurs (fructose et glucose, dans un rapport de 54/46). Les sélectionneurs de tomate consacrent une large mesure de l'effort à produire des lignées de tomate avec de hauts niveaux de matières sèches solubles.

D'une part, les variations saisonnières ainsi que des pratiques horticoles peuvent affecter le contenu de MSS de tomate et d'autre part, l'augmentation de la teneur en MSS au cours de la maturation des fruits peut être attribuée à la conversion de l'amidon en sucres simples (Akbudak *et al.*, 2009). Il est à signaler la présence du saccharose, mais en quantité négligeables car par l'action de l'enzyme invertase, le contenu éventuel de saccharose sera totalement supprimé pendant la transformation industrielle. Ce qui permet de conclure que les différences existantes sont dues aux interactions que les molécules sont susceptibles d'établir entre elles, et leur vitesse de dégradation en fonction du traitement thermique (Beckles, 2012).

Sur le premier axe de cercle de corrélation, un deuxième groupe est observé et caractérisé par une corrélation entre le taux de protéines et le taux d'acide ascorbique ($r = 0,83$). En milieu acide et à chaud, les conditions sont favorables au processus de brunissement non enzymatique qui, par conséquent, engendre la réduction de la valeur nutritionnelle de la tomate en dégradant les acides aminés essentiels et la vitamine C (Guil-Guerrero et Reboloso-Fuentes, 2009). En effet, la vitesse de la réaction est en moyenne doublée lorsque la température augmente de 10 °C ($Z = 33$ °C). Il est à noter que la réaction a lieu même à 4 °C et qu'il faut prendre en compte le couple temps-durée. Ceci est dû à la différence entre les deux traitements physiques employés.

Projection des variables sur le plan factoriel (1-2)

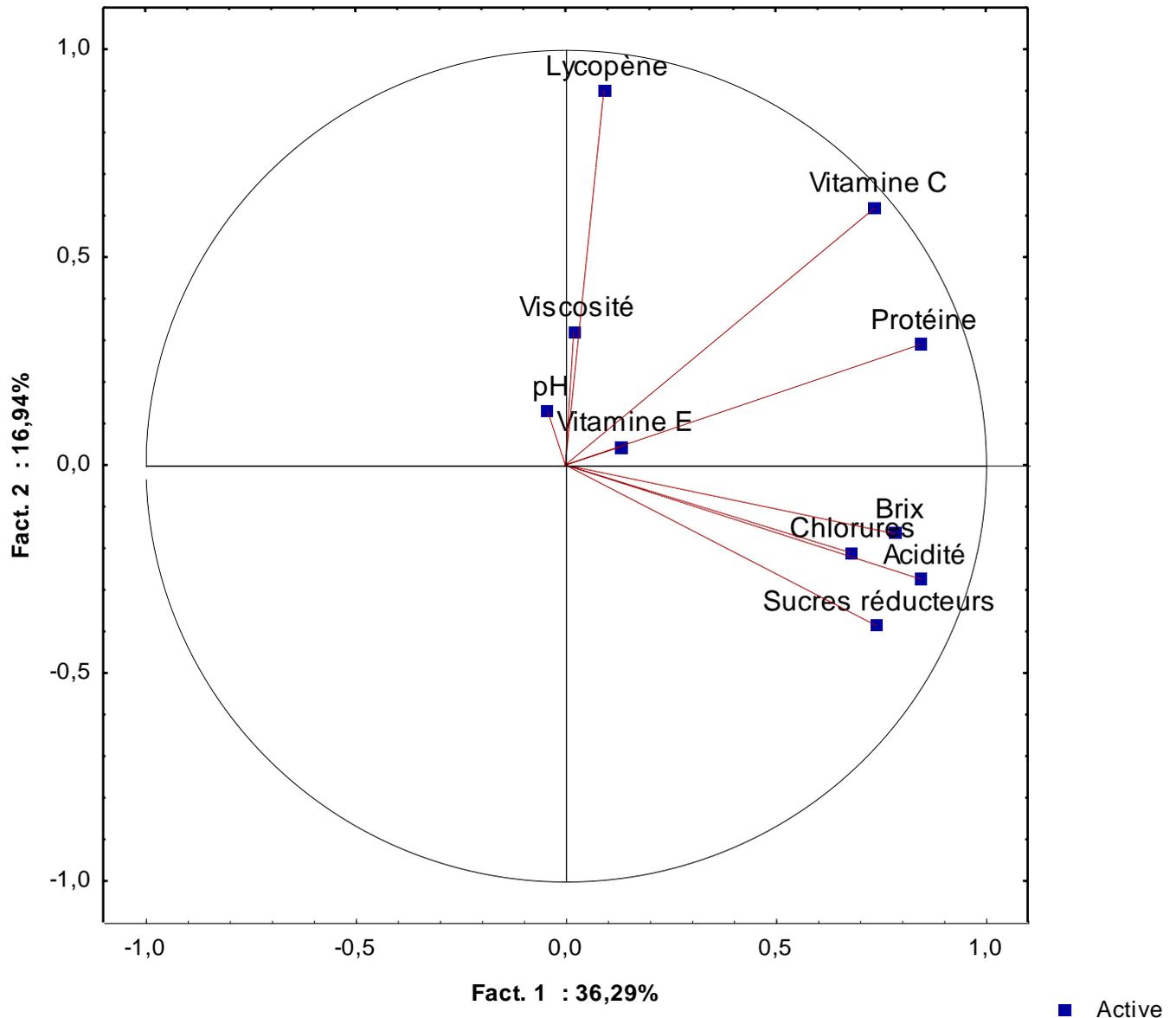


Figure 10 : Cercle de corrélation de l'axe (1-2)

Les première et troisième composantes de l'ACP représentent respectivement 36,29 % et 14,69 % de l'information, soient au total 50,98 % (Fig. 11). Les coordonnées des variables sont logiquement similaires au premier plan de l'axe 1. Ils peuvent donner accès aux informations suivantes : Les teneurs en acides naturels et en chlorures sont fortement influencées par les traitements thermiques ($p \leq 0,001$). Il existe une relation inverse entre le pH et l'acidité titrable. La moyenne d'acidité de tomates de transformation est d'environ 0,35 % (Akbudak *et al.*, 2009). Le pourcentage d'acidité doit être en dessous de 10 %. Des tomates moins matures produisent

des concentrés de tomates avec une plus grande acidité titrable. Parmi les paramètres analysés pour l'évaluation de la qualité de la tomate, le pH est très important car l'acidité influe sur les conditions de traitement thermique.

Projection des variables sur le plan factoriel (1-3)

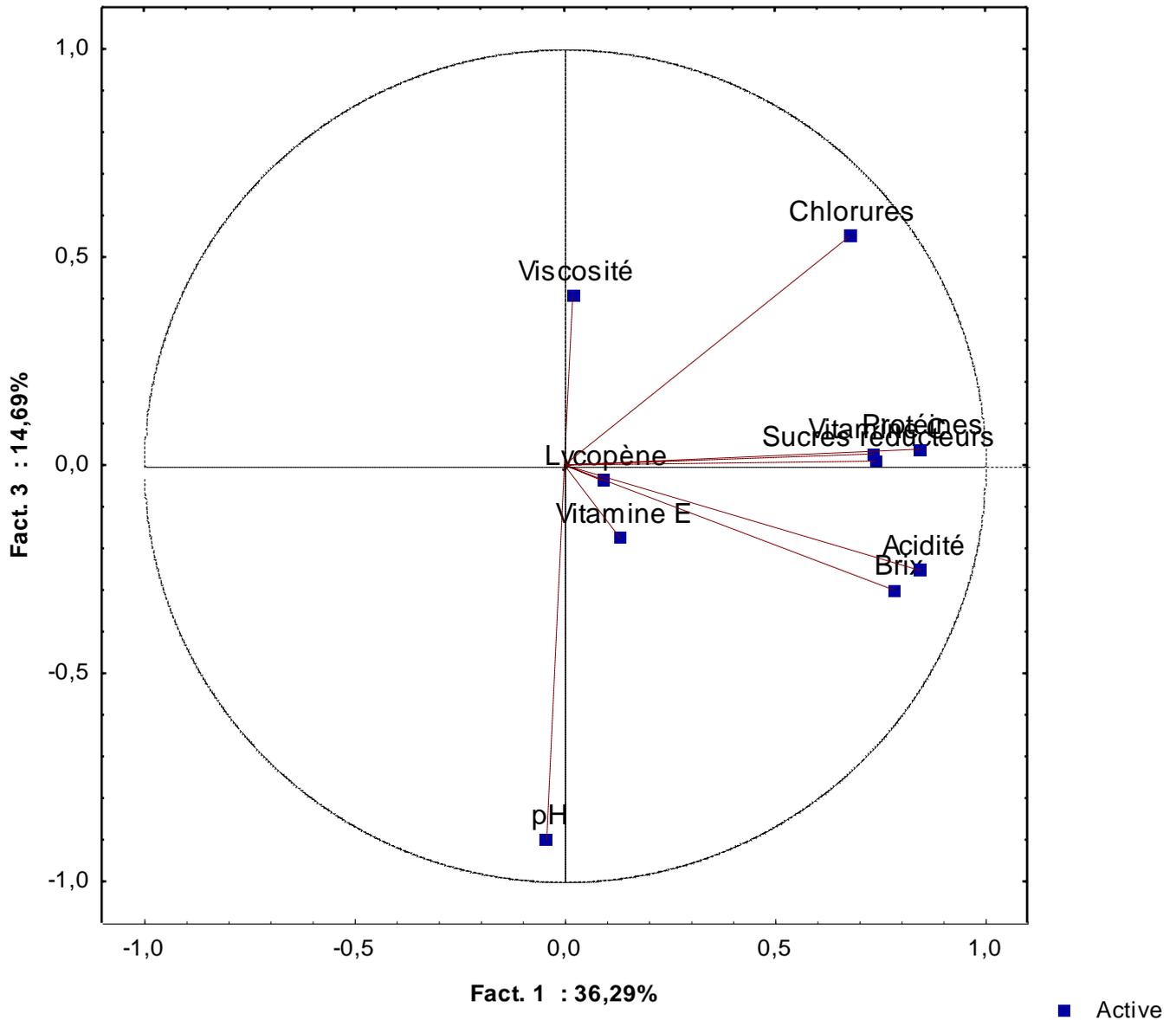


Figure 11 : Cercle de corrélation de l'axe (1-3)

Les première et quatrième composantes de l'ACP représentent respectivement 36,29 % et 10,55 % de l'information, soient 46,84 % au total (Fig. 12). Les deuxième et troisième composantes de l'ACP représentent respectivement 16,94 % et 14,69 % de l'information, soient 31,63 % au total (Fig. 13). Les coordonnées des variables sur le plan factoriel de l'axe 3 et de l'axe 4, montrent que les mesures de la viscosité sont inversement corrélées avec celles du pH et de l'acidité. Il est supposé que la viscosité d'un concentré de tomate dépend de plusieurs paramètres. La température de préchauffage qui peut inactiver, ou pas, les enzymes pectinolytiques. La durée du traitement thermique lors d'un procédé Hot Break peut dégrader les pectines par β -élimination ou hydrolyse acide (Tehrani et Ghandi, 2007). La dégradation des composés pectiques par les biocatalyseurs pectinolytiques et la libération de l'acide galacturonique contribue fortement à accélérer la rupture des cellules (Bayod *et al.*, 2008). La viscosité du concentré de tomate diminue considérablement. Il n'y a pas de différence entre les effets des deux traitements appliqués sur la consistance du produit. La teneur en matières solubles et insolubles et leur distribution au sein du produit vont influencer les propriétés rhéologiques (Anthon *et al.*, 2011 ; Magerramov *et al.*, 2007; Chanforan, 2010).

Les études sur les pectines au cours de la concentration du jus de tomate en concentré de tomate ont montré que la consistance du jus a diminué. Ces pectines sont toutefois altérées par un chauffage prolongé qui entraîne une dépolymérisation et une destruction du gel (Anthon *et al.*, 2008 ; Anthon *et al.*, 2012). Une étude approfondie a été effectuée sur les sucres complexes présents dans la tomate, séparant la pectine et l'arabinogalactane (0,35 %) le xilane et l'arabinoxylane (0,14 %) et la cellulose (0,18 %). Ces substances font partie des éléments principaux des parois cellulaires et constituent la fraction insoluble, responsable de la consistance du fruit. La viscosité a largement été étudiée car la consistance est, avec la couleur et la flaveur, un paramètre qui caractérise la qualité du produit (Krebbbers *et al.*, 2003 ; Magerramov *et al.*, 2007).

Projection des variables sur le plan factoriel (1-4)

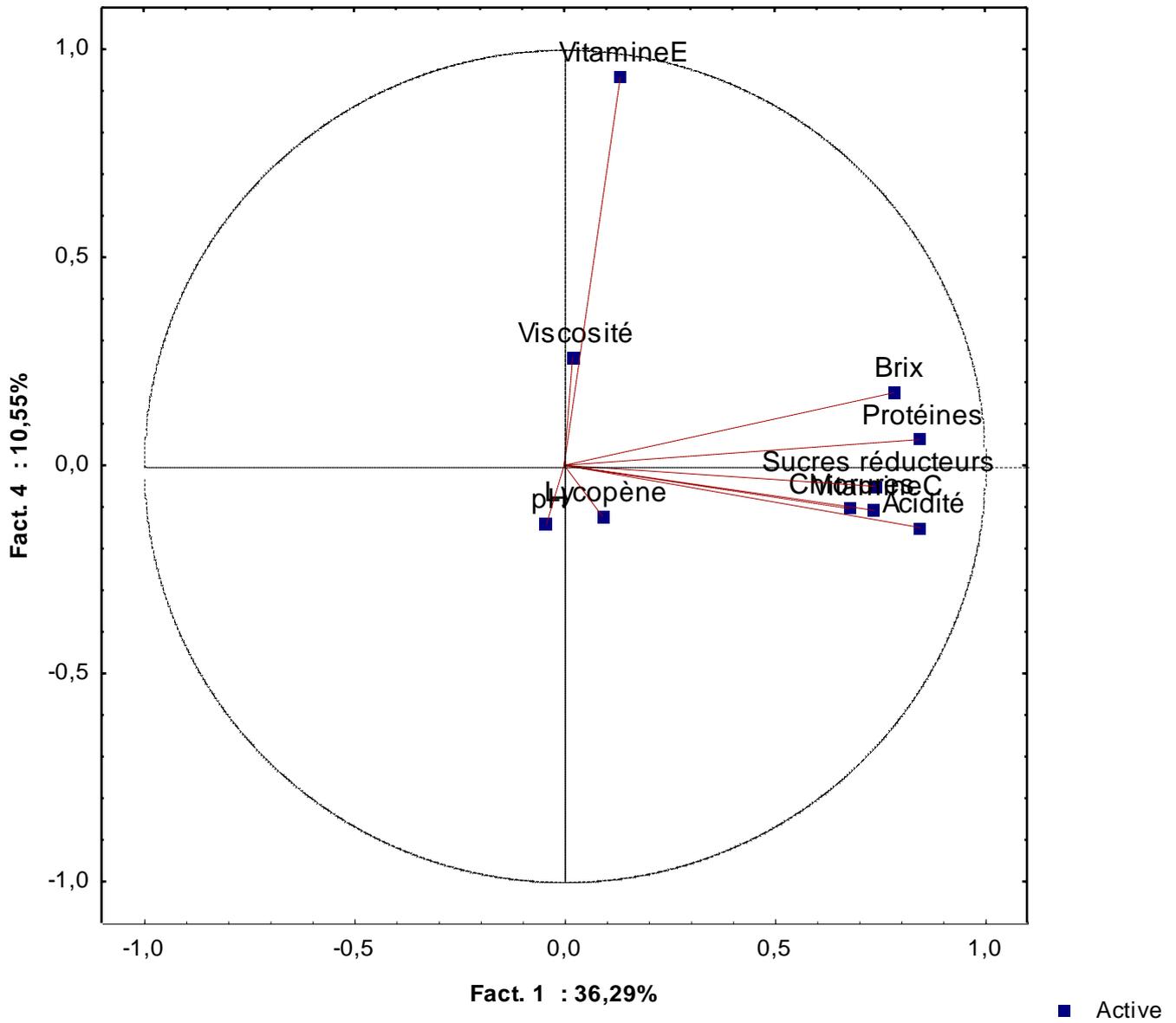


Figure 12 : Cercle de corrélation de l'axe (1-4)

Projection des variables sur le plan factoriel (2-3)

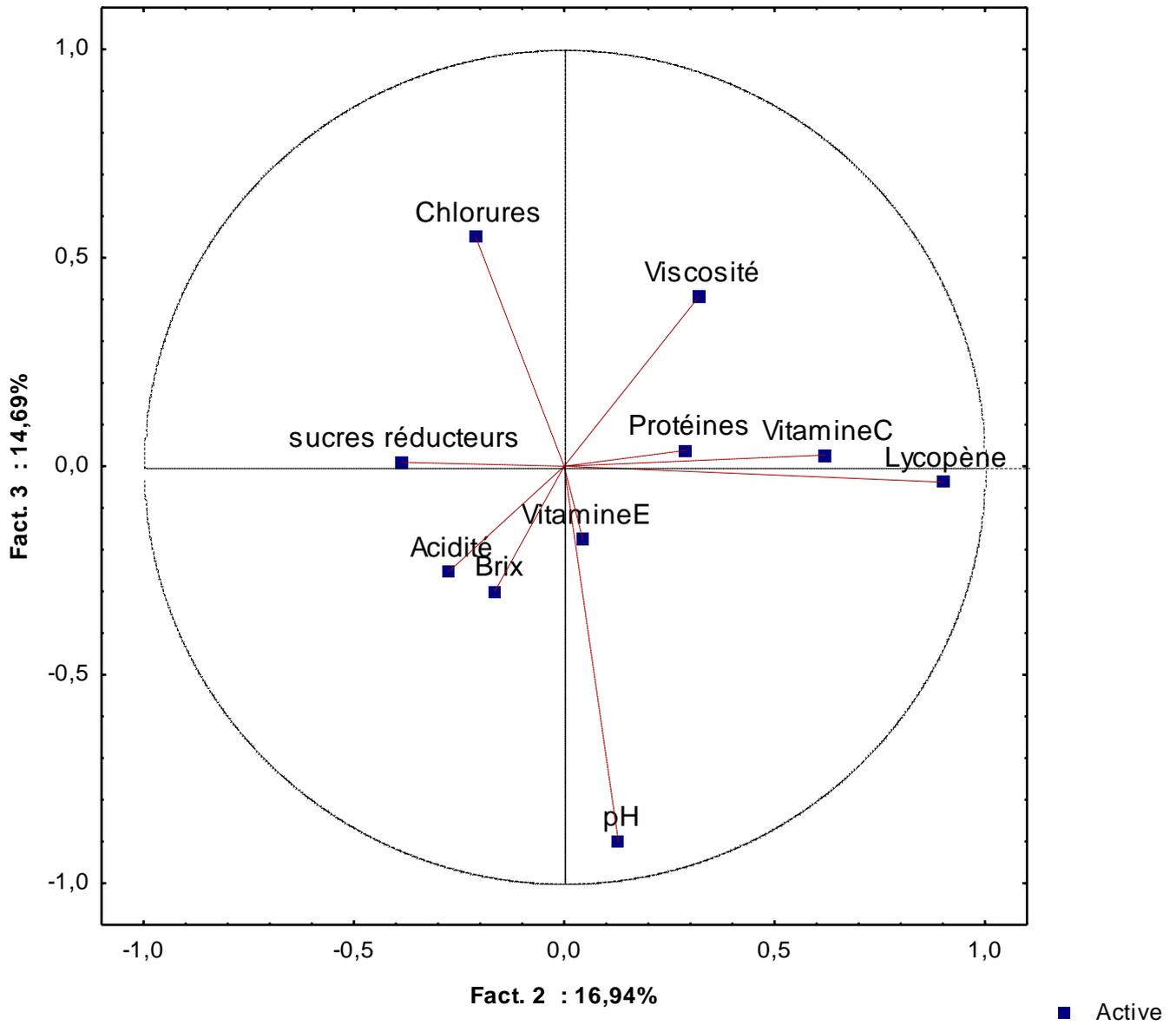


Figure 13 : Cercle de corrélation de l'axe (2-3)

À partir des projections des variables sur les axes (2-4) (Fig. 14), qui représentent 27,49 % du total de l'information, l'ACP conduit aux hypothèses suivantes : les produits à base de tomates sont riches en antioxydants qui leur procurent une protection contre les réactions d'altération chimique des composés nutritionnelles, les variations du lycopène sont corrélées avec l'acide ascorbique ($r = 0,62$), il est déduit qu'il existe un mécanisme de défense contre l'oxydation provenant des composés alimentaires comme la vitamine C, la vitamine E et le sélénium et probablement de substances caroténoïdes (Georgé *et al.*, 2011).

La capacité du lycopène à neutraliser les radicaux libres provenant de l'oxygène moléculaire se fait physiquement et chimiquement. Le lycopène est hautement hydrophobique et est principalement situé dans les membranes; pour cette raison, les réactions du lycopène avec les radicaux libres sont probablement limitées à cet endroit.

De nombreuses études se sont intéressées à l'évolution des caroténoïdes, et en particulier du lycopène, au cours de la préparation des produits à base de tomate. L'évolution du (E)-lycopène a été suivie pendant la préparation de concentré et de jus dans des conditions industrielles (Vallverdú-Queralt *et al.*, 2011 ; Colle *et al.*, 2013). Celui-ci semblait significativement affecté seulement lors de l'étape de concentration et pasteurisation pour le concentré et pendant l'homogénéisation pour le jus. Il faut noter que pour d'autres études, les résultats sont très différents et viennent contredire le fait que les procédés dégradent le lycopène. Par exemple, Capanoglu *et al.* (2008) ont observé des teneurs en (E)- lycopène relativement stables au cours des différentes étapes de la préparation industrielle de concentré. Les résultats d'Abushita *et al.* (1997), ont montré que la teneur en (E)-lycopène s'accroît au cours de la fabrication de ce même produit, ce qui s'explique par une meilleure extractibilité du lycopène lors de son dosage, phénomène dû à la libération du lycopène de la matrice végétale au cours du chauffage (Pérez-Conesa *et al.*, 2009 ; Xianquan *et al.*, 2005).

Le lycopène sous forme *E*, majoritairement présent dans les fruits de tomate est susceptible de se dégrader par des réactions d'oxydation ou d'isomérisation. Les isomères *Z* du lycopène sont parfois présents dans les tomates fraîches et retrouvés dans tous les produits à base de tomate. L'isomérisation du (E)-lycopène en (Z)-lycopène est favorisée par la chaleur et l'exposition à la lumière, des conditions auxquelles sont soumis les produits lors de la transformation. Les formes *Z* du lycopène apparaissent ainsi au cours des procédés, avant d'être à nouveau isomérisées ou oxydées en (E)-lycopène ce qui explique les faibles proportions d'isomères *Z* retrouvés dans les produits à base de tomate (Pérez-Conesa *et al.*, 2009 ; Chanforan, 2010).

Projection des variables sur le plan factoriel (2 - 4)

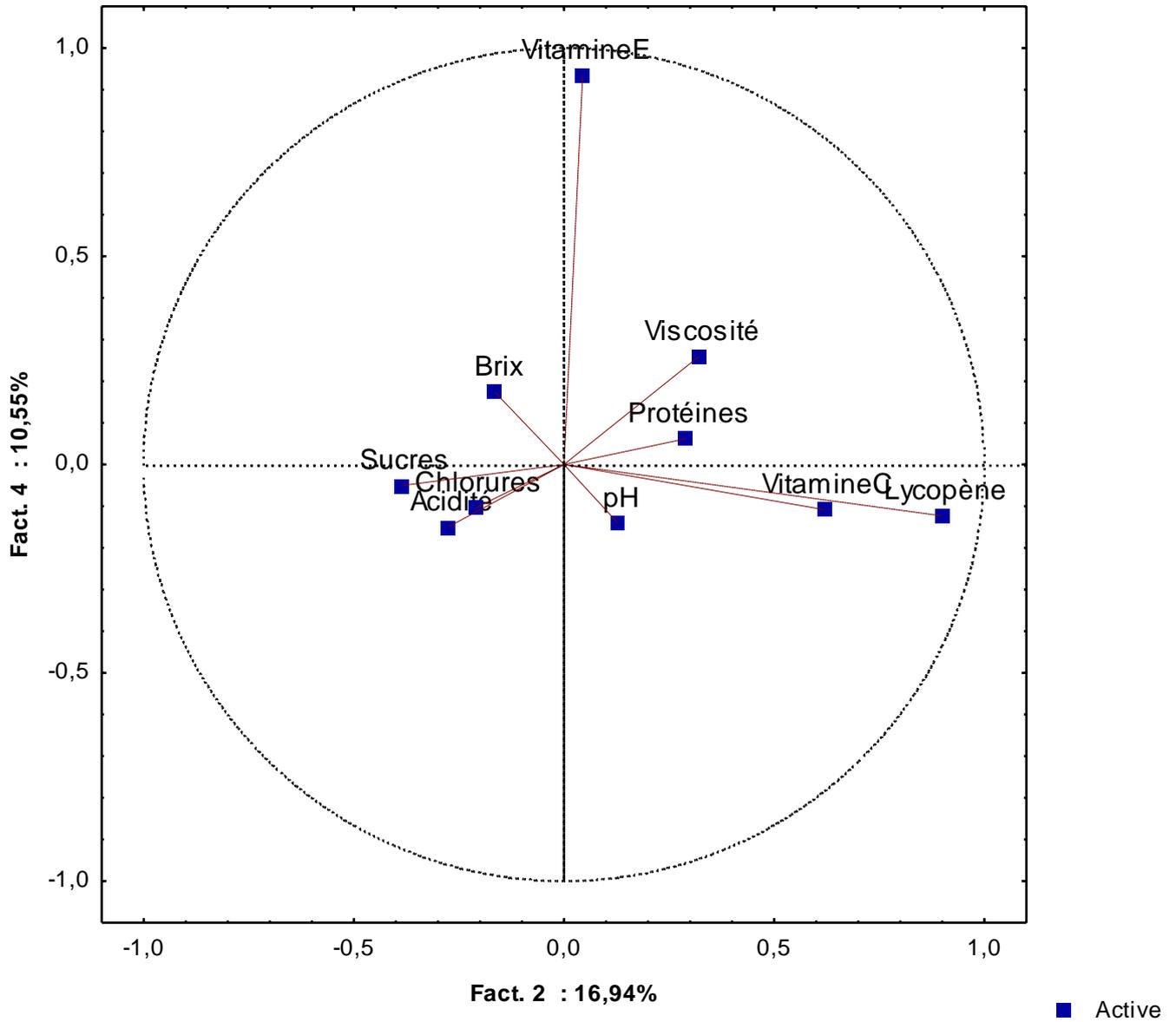


Figure 14 : Cercle de corrélation de l'axe (2-4)

Ces études concordent avec l'effet des deux barèmes de stérilisation étudiés, et l'augmentation des teneurs en lycopène dans le premier barème 108 °C/3 min, par comparaison avec le deuxième 102 °C/2 min 53 s, confirme la stabilité de cet antioxydant vis-à-vis la chaleur.

En définitive, les données de la littérature sont divergentes. Cependant, il est clair que le lycopène est sensible aux températures imposées par ces procédés et se dégrade de façon plus ou moins rapide selon l'intensité du chauffage. Le fait qu'il soit simultanément dégradé et libéré dans le milieu aqueux explique la diversité des résultats observés.

Par ailleurs, les tomates fraîches peuvent apporter des quantités de lycopène plus ou moins importantes selon les variétés. De même, leur état de maturité et leur fermeté peuvent influencer l'extractibilité du lycopène ainsi que la présence ou pas de certaines substances telles que les lipides (Anthon *et al.*, 2008 ; Mayeaux *et al.*, 2006 ; Colle *et al.*, 2013 ; Pérez-Conesa *et al.*, 2009 ; Patras *et al.*, 2009). Il est probable qu'un effet synergique soit produit lorsqu'on consomme le fruit entier parce que les autres composants du fruit (acide ascorbique, tocophérols, et d'autres caroténoïdes) peuvent augmenter l'efficacité du lycopène. Le lycopène, avec ses 11 doubles liaisons conjuguées et 2 non conjugués est 100 fois plus efficace que l' α -tocophérol en tant qu'antioxydant (Basuny *et al.*, 2009 ; Chanforan *et al.*, 2012).

Les teneurs en vitamine C totale dans la tomate sont variables selon les variétés et les conditions de culture. Elles sont généralement comprises entre 7 et 30 mg/100 g de matière fraîche. Elles peuvent atteindre 70 mg/100 g pour des tomates cerises (Raffo *et al.*, 2006). Les proportions des acides ascorbiques (AA) et déhydroascorbiques (DHAA) varient également en fonction des cultivars et des conditions environnementales. Ces variations sont dues aux modifications des conditions environnementales susceptibles d'induire un changement de l'état redox du système AA/DHAA. Son pouvoir antioxydant est en rapport avec l'interconversion réversible entre la forme oxydée et réduite (Guil-Guerrero et Reboloso-Fuentes, 2009). La forme oxydée peut représenter 0 à 85 % de la vitamine C totale (Toor *et al.*, 2006).

L'évolution de la vitamine C au cours des procédés de transformation a largement été étudiée dans divers produits à base de tomate. Étant donné sa forte sensibilité à la chaleur et à la lumière, la vitamine C est systématiquement dégradée par les procédés de transformation. Selon les conditions employées, les pertes sont plus ou moins importantes (Fig. 15). La température, le pH et la durée du traitement sont les principaux paramètres influençant la dégradation de ce composé (Rajchl *et al.*, 2010). Par l'intermédiaire de réactions d'oxydation, l'acide ascorbique donne de l'acide déhydroascorbique, qui est hydrolysé en produits n'ayant pas d'activité vitaminique. Ces réactions font intervenir l'oxygène et des métaux de transitions dont l'abondance au sein des produits aura un impact direct sur la vitesse de disparition de la vitamine

C (Georgé *et al.*, 2011). Aussi la vitesse de dégradation de ces composés antioxydants est liée aux effets synergiques existants entre eux (lycopène, β -carotène, la vitamine E, la vitamine C et certains polyphénols) (Hazewindus, *et al.*, 2012).

D'après la littérature, la dégradation de la vitamine C dans les produits alimentaires suit une cinétique de pseudo-ordre 1 (Chanforan, 2010 ; Lima *et al.*, 2010). Les pertes varient énormément selon la structure et la composition de la matrice alimentaire et les conditions de procédés appliquées. Malgré ces pertes, la vitamine C est toujours présente dans les produits à base de tomate en fin de fabrication.

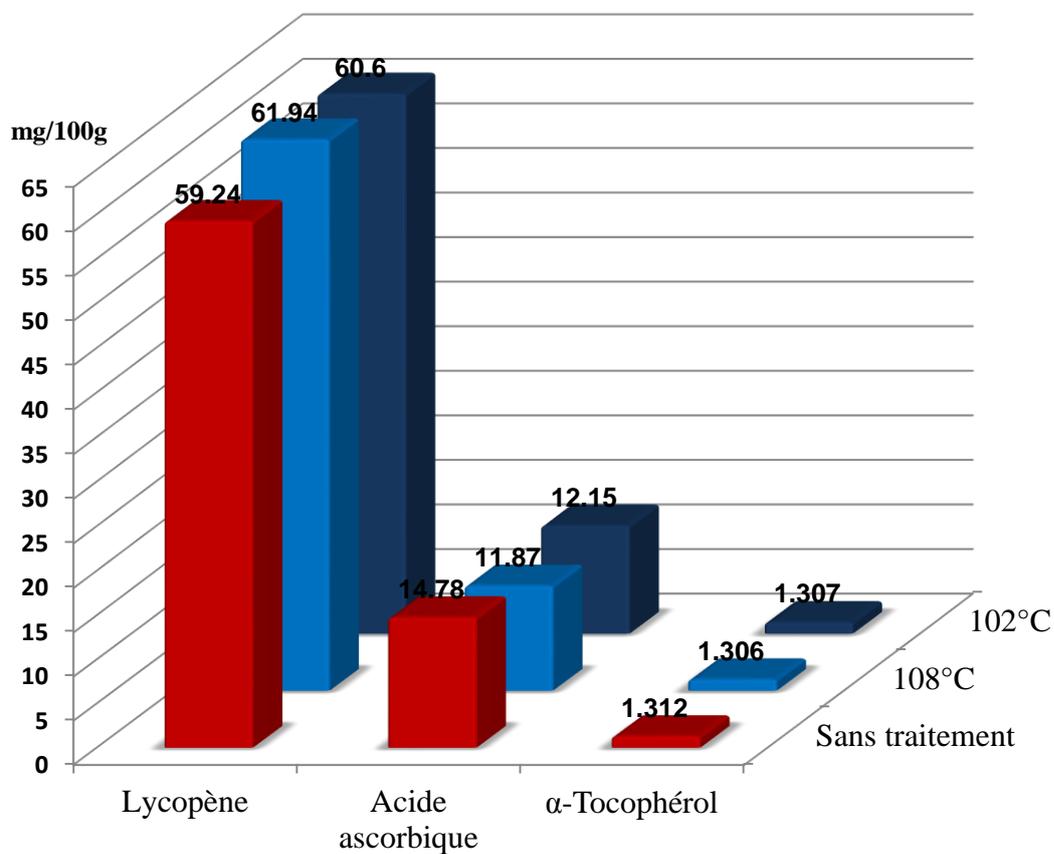


Figure 15 : Variations des taux d'antioxydants naturels en fonction des traitements thermiques appliqués

La projection des variables sur le plan factoriel (3-4), malgré la présence de fortes corrélations entre les différents paramètres, il a été choisi ceux qui peuvent donner accès de façon fine à différentes informations. Pour ce qui est de la vitamine E, d'après ses coordonnées sur l'axe 4 ne semble être corrélée avec aucun des paramètres étudiés (Fig.16). Du fait de sa teneur relativement faible dans les tomates fraîches, la vitamine E a été beaucoup moins étudiée que la vitamine C dans les produits à base de tomate. L' α -tocophérol est la forme de vitamine E majoritairement retrouvée dans les tomates fraîches. Les teneurs varient beaucoup en fonction des variétés et des dates de récolte (Dumas *et al.*, 2003). Dans le fruit, il est réparti dans les différents tissus mais c'est dans les graines que les concentrations les plus importantes sont rencontrées (Pinela *et al.*, 2012). Il est le troisième antioxydant de la tomate après le lycopène et l'acide ascorbique. Il intervient dans la protection de l'organisme contre plusieurs pathologies (Hazewindus *et al.*, 2012). La vitamine E serait un composé relativement stable aux traitements subis aux produits alimentaires lors de la transformation, de la conservation et du chauffage (Rickman *et al.*, 2007). Mais le faible nombre d'études réalisées sur les produits à base de tomates ne permet pas de l'affirmer (Rickman *et al.*, 2007).

Projection des variables sur le plan factoriel (3 - 4)

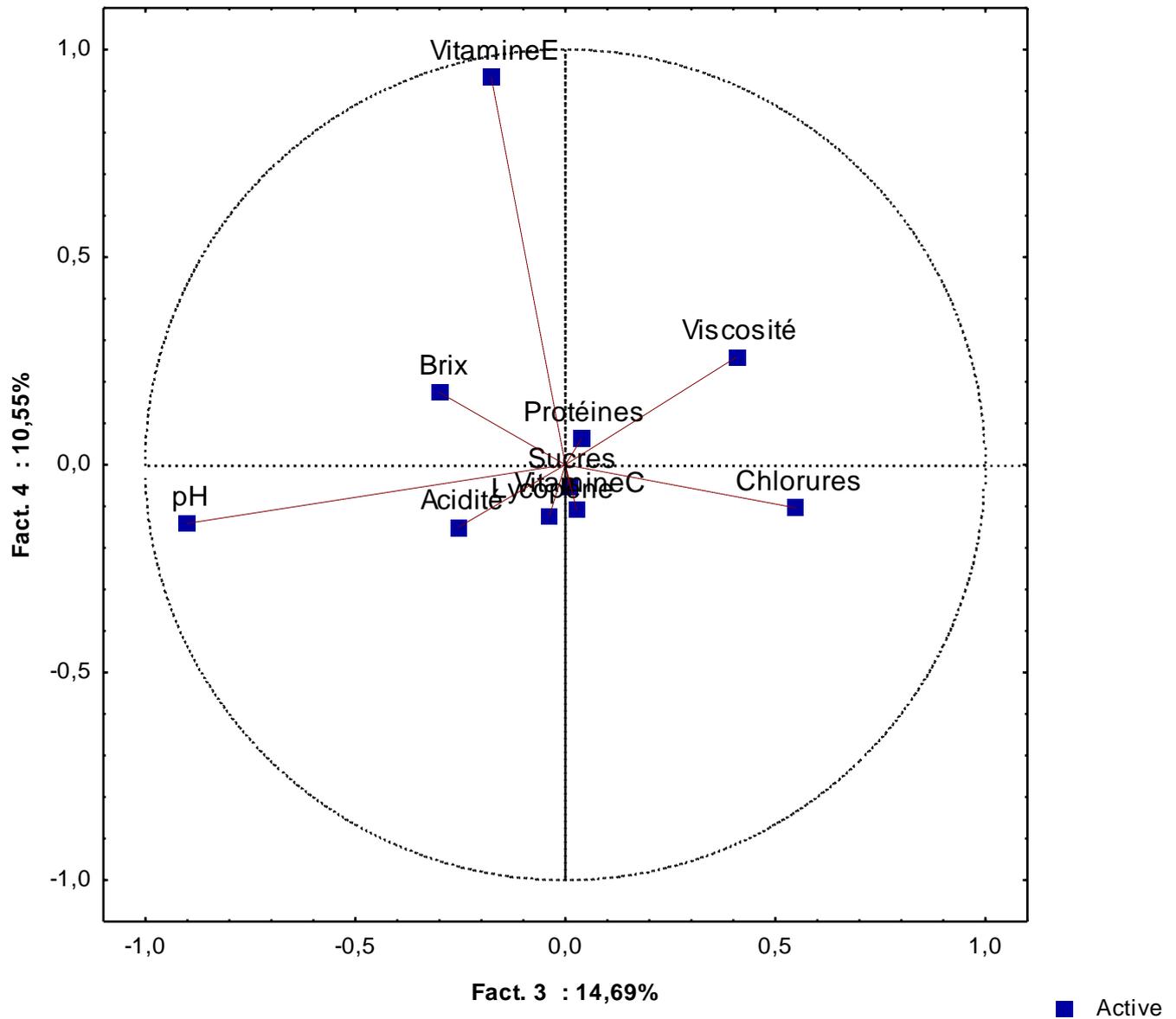


Figure 16 : Cercle de corrélation de l'axe (3-4)

conclusion

CONCLUSION

L'étude comparative entre les deux barèmes de stérilisation à 108 °C/3 min et 102 °C/2 min 53s a permis d'évaluer la stabilité des microconstituants du triple concentré de tomate fabriqué à partir des tomates fraîches. Les résultats obtenus pour les paramètres considérés ont été analysés statistiquement.

L'analyse de la variance à un critère de classification modèle fixe, le test t de STUDENT et la détermination des coefficients de corrélation ont montré que les barèmes de stérilisation optimisés et appliqués ont influencé la qualité biochimique, technologique et nutritionnelle du triple concentré de tomate produit selon la méthode du cold break. Le taux de Brix dépend plus des variations de l'acidité que celles des chlorures. Ils sont inversement proportionnels à l'augmentation de la température pendant les temps déterminés. La stérilisation à 108 °C/3 min a provoqué la diminution des teneurs en protéines et en sucres réducteurs par comparaison à celle à 102 °C/2 min 53 s. La viscosité est inversement corrélée avec le pH et l'acidité. Il n'existe pas de différences entre les effets des deux traitements appliqués sur la consistance du produit. Le taux du lycopène a augmenté en fonction des barèmes de stérilisation employés. Il existe une meilleure biodisponibilité de cet antioxydant. Il est corrélé avec celui de l'acide ascorbique. Ce dernier a été dégradé au cours de la fabrication du concentré produit. Il est sensible à la chaleur. L' α -tocophérol est stable vis-à-vis des conditions physiques définies. Il est démontré qu'à 102 °C/2 min 53s, il y a libération des acides naturels. Ces composés chimiques contribuent à la saveur du produit final. Pour le taux des chlorures, il existe une différence très hautement significative à $p = 0,000 \leq 0,001$ entre la stérilisation à 108 °C/3 min et à 102 °C/2 min 53 s. Le coefficient de corrélation entre le pH et le taux de chlorures est $r = -0,46$, il est significatif à $\alpha = 0,05$, il existe entre eux une relation linéaire négative. Les sels minéraux solubles se concentrent et agissent sur le pH de l'aliment. Lorsque le pH diminue le taux des chlorures augmente. Les coefficients de corrélation entre le taux d'acidité et la teneur en sucres réducteurs et celui des chlorures sont successivement $r = +0,69$ et $r = +0,51$. Il y a une diminution du pH et une augmentation en acides naturels et en sucres réducteurs. Il n'existe pas de relation entre la viscosité et les autres paramètres.

L'optimisation du couple temps-température permet l'amélioration des propriétés physico-chimiques du produit et elle conduit à un gain d'énergie et à un bon rendement. La réduction des barèmes de stérilisation sans effet sur la sécurité sanitaire améliore la qualité finale du triple concentré de tomate.

références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abushita A.A., Hebshi E.A., Daood H.G., & Biacs P.A.** (1997). Determination of antioxidant vitamins in tomatoes, *Food Chemistry*, 60, 2, 207-212.
- AFNOR – DGCCRF** (1993), Recueil de normes françaises. Tome I : Contrôle de la qualité des produits alimentaires : contrôle microbiologique. Éditée et diffusée par l'association française de normalisation (afnor), Tour Europe paris-la défense. pp : 22-39 ; 130-135 ; 218-227 ; 264-279.
- Akbudak B., Bolkan H. & Cohen N.** (2009). Determination of physicochemical characteristics in different products of tomato varieties. *Inter J Food Sci. and Nut*, 60 (S1), 126-138.
- Alais C., Linden G., & Miclo L.** (2003). Biochimie alimentaire 5 Ed de l'abrégé DUNOD ISBN : 2100038273 Paris. pp : 66-67 ; 90-93.
- Anonyme** (2012). Valeur nutritive de quelques aliments usuels. Santé Canada SC Pub. : 4772 ISBN : 978-0-662-08380-1. pp : 14-21. <http://www.fichier-pdf.fr/2012/07/20/canada/www.fichier-pdf.fr>
- Anthon G.E. & Barrett D.M.** (2012). Pectin methylesterase activity and other factors affecting pH and titratable acidity in processing tomatoes, *Food Chemistry*, 132, 915-920.
- Anthon G.E., Diaz J.V., & Barrett D.M.** (2008). Changes in pectins and products consistency during the concentration of tomato juice to paste. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 7100-7105.
- Anthon G.E., Le Strange M., & Barrett D.M.** (2011). Changes in pH, acids, sugars and other quality parameters during extended vine holding of ripe processing tomatoes, *J Sci Food Agric*, 91, 1175–1181.
- Basuny A. M., Gaafar A. M., & Arafat S. M.** (2009). Tomato lycopène is a natural antioxidant and can alleviate hypercholesterolemia. *African Journal of Biotechnology*, 8, 23, 6627-6633.
- Bayod E., Willers E.P., & Tornberg E.** (2008). Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *LWT*, 41, 1289-1300.
- Beckles D.M.** (2012). Factors affecting the postharvest soluble solids and sugar content of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 63, 129-140.
- Blum A., Monir M., Wirsansky I., & Ben-Arzi S.** (2005). The beneficial effects of tomatoes. *European Journal of Internal Medicine*, 16, 402-404.
- Bone R.A., Landrum J.T., Friedes L.M., Gomez C.M., Kilburn M.D., Menendez E., Vidal I., & Wang W.** (1997). Distribution of lutein and zeaxanthin stereoisomers in the human retina. *Exp. Eye Res*, 64, 211-218.
- Borguini R. G. & Torres E.** (2009). Tomatoes and tomato products as dietary sources of antioxidants. *Food Reviews International*, 25, 313-325.
- Boumendjel M.E. & Boutebba A.** (2003). Heat treatment effects on the biochemical and nutritional content of double concentrated tomato paste. – Proc. 8th IS on Processing Tomato. Eds.: B. Bieche and X. Branthome. *Acta Hort.*, 613, 429-432.
- Bourgeois C.F.** (2003). Les vitamines dans les industries agro-alimentaires. Ed : Tec et Doc Lavoisier. Paris. ISBN : 2-7430-0524-6.
- Brémaud C., Claisse J.-R., Leulier F., Thibault J., & Ulrich E.** (2008). Alimentation, santé, qualité de l'environnement et du cadre de vie en milieu rural. Educagri éditions ISBN : 978-2-84444-475-2. pp : 68-70 ; 76-110.
- CACQE méthode d'analyse N° 08.96.13** produits dérivés des légumes détermination de la teneur en chlorures 3 p.
- CACQE méthode d'analyse N° 08.97.22** fruits, légumes et produits dérivés détermination de la teneur en acide ascorbique partie 2 : méthodes pratiques 4 p.

Capanoglu E., Beekwilder J., Boyacioglu D., Hall R., & De Vos R. (2008). Changes in antioxidant and metabolite profiles during production of tomato paste. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 964-973.

Chanforan C. (2010). Thèse de doctorat. Stabilité de micro-constituants de la tomate (composés phénoliques, caroténoïdes, vitamines C et E) au cours des procédés de transformation : études en systèmes modèles, mise au point d'un modèle stoechio-cinétique et validation pour l'étape unitaire de préparation de sauce tomate. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse. 399 p.

Chanforan C., Loonis M., Mora N., Caris-Veyrat C., & Dufour C. (2012). The impact of industrial processing on health-beneficial tomato microconstituents. *Food Chemistry*, 134, 1786–1795.

Colle I.J-P., Lemmens L., Van Buggenhout S., Met K., Van Loey A.M., & Hendrickx M.E. (2013). Processing tomato pulp in the presence of lipids: The impact on lycopene bioaccessibility. *Food Research International*, 51, 32–38.

Codex Stan – 13 – 1981: Norme Codex pour les tomates en conserve. 7 p.

Coordination Branger A., Richer M-M., et Roustel S. (2007). Alimentation et processus technologiques éd : Educ agri éditions, Dijon ISBN : 987-2-8444-599-9. pp : 103-116 ; 186-194.

Coor. Gobon B., Loisel W. (1997). Guide pratique des analyses dans les industries des céréales (Lavoisier Tec et Doc) vitamines : A. Rougèreau. 2 éd ISBN : 2-7430-0123-2. pp : 426-433.

Coor. Guiland J.C., Herbeth B., & Le Moel G. (2007). Cahier de formation Biologie médicale N°38, Les vitamines. EGOPRIM, Paris. ISBN : 2-913633-49-8. pp : 29-36 ; 49-60 ; 176-181 ; 200-201.

Couvert O. (2002). Prise en compte de l'influence du ph dans l'optimisation des traitements thermiques. Thèse de doctorat. Université de Bretagne occidentale. 180 p.

Cuvelier C., Dotreppe O., & Istasse L. (2003). Chimie, sources alimentaires et dosage de la vitamine E. *Ann. Méd. Vét.*, 147, 315-324.

Dumas Y., Dadomo M., Lucca G.D., & Grolier P. (2003). Effects of environmental factors and agricultural techniques on antioxidant content of tomatoes, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 369-382.

Faure H., Fayol V., Galabert C., Grolier P., Le Moël G., Steghens J.-P., Van Kappel A., & Nabet F. (1999). Les carotenoids: 1. Métabolisme et physiologie. *Annales de Biologie Clinique*. 57, 2, 169-183.

Ferro-Luzzi A., Besançon P., Debosque S., Delpench F., Descomps B., Gerber M., Léger C.L., Padilla M., & Puygrenier M. (2000). Alimentation méditerranéenne et santé, actualité et perspectives. Ed : JL John Libbey EUROTEXT. Paris, AGROPOLIS-Montpellier, France. ISBN: 2-7420-0315-0. pp : 138-145.

Fraser P.D., Enfissi E.M.A., Halket J.M., Truesdale M.R., Yu D., Gerrish C., & Bramley P.M. (2007). Manipulation of Phytoene Levels in Tomato Fruit: effects on isoprenoids, plastids, and intermediary metabolism. *The Plant Cell*, 19, 3194-3211.

Frénot M., & Vierling E. (2001). Biochimie des aliments : Diététique du sujet bien portant. 2 éd. Sciences des aliments. Biosciences et Techniques. pp : 158 ; 162-164 ; 181-182 ; 186-187.

Gallais A. & Bannerot H. (1992). Amélioration des espèces végétales cultivées : objectifs et critères de sélection – INRA. pp : 379-391.

Gann P.H., Ma J., Giovannucci E., Willett W., Sacks F.M., Hennekens C.H. & Stampfer M.J. (1999). Lower prostate cancer risk in men with elevated plasma lycopene levels: result of prospective analysis. *Cancer Res*, 59, 1225-1230.

Gao Z.F., Sagi M., & Lips S.H. (1998). Carbohydrate metabolism in leaves and assimilate partitioning in fruits of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) as affected by salinity. *Plant Sci.*, 135, 149–159.

- Garcia E. & Barrett D.M.** (2006). Evaluation of processing tomatoes from two consecutive growing seasons: quality attributes peelability and yield. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30, 20-36.
- Gautier, H., Lopez-Lauri, F., Massot, C., Murshed, R., Marty, I., Grasselly, D., Keller, C., Sallanon, H., & Genard, M.** (2010). Impact of ripening and salinity on tomato fruit ascorbate content and enzymatic activities related to ascorbate recycling. *Funct. Plant Sci. Biotechnol.*, 4, 66–75.
- Georgé S., Tourniaire F., Gautier H., Goupy P., Rock E., & Caris-Veyrat C.** (2011). Changes in the contents of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes. *Food Chemistry*, 124, 4, 1603-1611.
- Giovannucci E., Rimm E.B., Liu Y., Stampfer M.J., Willett W.C.** (2002). A prospective study of tomato products, lycopene and prostate cancer risk. *J Natl Cancer Inst*, 94, 391-398.
- Guil-Guerrero J.L. & Reboloso-Fuentes M.M.** (2009). Nutrient composition and antioxidant activity of eight tomato (*Lycopersicon esculentum*) varieties. *Journal of Food Composition and Analysis*. 22, 123-129.
- Hackett M.M., Lee J.H., Francis D., & Schwartz S.J.** (2004). Thermal Stability and Isomerization of Lycopene in Tomato Oleoresins from Different Varieties. *Journal of Food Science*, 69, 7, C536-C541.
- Hak A.E., Ma J., Powel C.B., Campos H., Gaziano J.M., Willett W.C. & Stampfer M.J.** (2004). Perspective study of plasma carotenoids and tocopherols in relation to risk of ischemic stroke. *Stroke*, 35, 1584-1588.
- Hawbecker D.E.** (1995). Microbiology, Packaging, HACCP & Ingredients. *Plant Quality Control*. Comstock Michigan fruit Div., 7, 261-283.
- Hazewindus M., Haenen R.M.M.G., Weseler R.A., & Bast A.** (2012). The anti-inflammatory effect of lycopene complements the antioxidant action of ascorbic acid and α -tocopherol, *Food Chemistry*, 132, 954–958.
- Herberg S., Galan P., Preziosi P., Bertrais S., Mennen L., Malvy D., Roussel A.M., Favier A. & Briançon S.** (2004). The SU.VI.MAX. Study: a randomized, placebo-controlled trial of the health effects of antioxidant vitamins and minerals. *Arch Intem Med*, 164, 2335-2342.
- Hsu K-C.** (2008). Evaluation of processing qualities of tomato juice induced by thermal and pressure processing. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 3, 450-459.
- INRA-CRNH.** (2003). Stress oxydant, micronutriments et santé. Edmond ROCK. pp: 3-6.
- INRA** (2000). Les apports de la physiologie à l'élaboration de la qualité chez la tomate. Direction de l'information et de la documentation. 2p.
- James I.F. & Kuipers B.** (2003). La conservation des fruits et légumes. Ed Agrobok 3. STOAS Digrafi, Wageningen, Pays Bas. ISBN: 90-77073-32-9. pp: 8-14; 20-24.
- Kambale Valimunzigha C.** (2006). Étude du comportement physiologique et agronomique de la tomate (*Solanum lycopersicum L.*) en réponse à un stress hydrique précoce. Ed. Presses universitaires de Louvain. ISBN : 978-2874-6304-53. pp : 31-34.
- Krebbes B., Matser A.M., Hoogerwerf S.W., Moezelaar R., Tomassen M.M.M., & van den Berg R.W.** (2003). Combined high-pressure and thermal treatments for processing of tomato puree: evaluation of microbial inactivation and quality parameters. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 4, 4, 377-385.
- Krinsky N.I.** (1994) – The biological properties of carotenoids. *Pure & Appl. Chem.*, 66, 5, 1003-1010.
- Lamand M., Tressol J.C., Irland-Ripert J., Favier J.C., & Feinberg M.** (1996). Répertoire générale des aliments Tome 4. Table de composition minérale. Tomate crue (20047). Lavoisier Tec & Doc. ISBN : 2-85206-970-9. pp : 90.

Lee I.M., Cook N.R., Manson J.E., Buring J.E. & Hennekens C.H. (1999). Beta-carotene supplementation and incidence of cancer and cardiovascular disease: The Women's Health Study. *J Natl Cancer Inst*, 91, 2102-2106.

Leskova E., Kubikova J., Kovacikova E., Kosicka M., Porubska J. & Holcikova K. (2006). Vitamin losses: Retention during heat treatment and continual changes expressed by mathematical models. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 252-276.

Lima J. R., Elizondo N. J. & Bohuon P. (2010). Kinetics of ascorbic acid degradation and colour change in ground cashew apples treated at high temperatures (100 - 180 °C). *International Journal of Food Science and Technology*, 45, 1724-1731.

Lin C. H. & Chen B. H. (2005). Stability of carotenoids in tomato juice during processing. *European food research and technology*, 221, 274-280.

Lorient D. (1998). Modifications biochimiques des constituants alimentaires. Techniques de l'ingénieur. F3400.ISTRA IN. Paris. 20 p.

Louarme L. & Billaud C. (2012). Evaluation of ascorbic acid and sugar degradation products during fruit dessert processing under conventional or ohmic heating treatment. *LWT - Food Science and Technology*, 49, 184-187.

Lowe G.M. (2010). Étude des effets physiologiques des dérivés de la tomate *in vivo*. School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, Liverpool John Moores University, Liverpool, UK. LYCOCARD. Rapport annuel 2010. pp : 7-8.

Magerramov M.A., Abdulagatov A.I., Azizov N.D., & Abdulagatov I.M. (2007). Effect of temperature, concentration, and pressure on the viscosity of pomegranate and pear juice concentrates, *Journal of Food Engineering*, 80, 476-489.

Mayeaux M., Xu Z., King J.M., & Prinyawiwatkul W. (2006). Effects of cooking conditions on the lycopène content in tomatoes. *Food Chemistry and Technology*. 4p.

Naika S., Van Lidt de Jeude J., Marja de Goffau., Hilmi M., & Van Dam B. (2005). La culture de la tomate : production, transformation, commercialisation. Ed : 5 Agrobok 17 ISBN Agronisa : 90-8573-044-9.

Niki E., Saito T., Kawakami A., & Kamiya Y. (1984). Inhibition of oxidation of methyl linoleate in solution by vitamin E and vitamin C. *Journal of Biological Chemistry*, 259, 4177-4182.

Nout R., Hounhouigan J. D., & Van Boekel T. (2003). Les aliments : Transformation, Conservation et Qualité. Backhuys Publishers CTA, printed in Germany. ISBN : 90-5782-124-9. pp : 3-9 ; 15-22 ; 50 ; 90 ; 141-184.

Norme Française NF V 08-011 Microbiologie. Directives générales pour le dénombrement des micro-organismes.

Norme Française NF V 08-022 Microbiologie. Directives générales pour le dénombrement des levures et moisissures.

Norme Française NF V 08-025 Microbiologie. Directives générales pour la recherche des *Enterobacteriaceae* avec pré-enrichissement.

Norme Française NF V 08-402 Microbiologie alimentaire. Conserves de pH inférieur à 4,5 – contrôle de la stabilité à 32 °C.

Norme Française NF V 08-406 Microbiologie alimentaire. Conserves : détermination du pH (méthode de référence).

Norme Française NF V 05-101 concernant les produits dérivés des fruits et légumes : détermination de l'acidité titrable.

Norme Algérienne NA 691 concernant les produits dérivés des fruits et légumes : détermination de la teneur en acidité titrable (H⁺) (ions inorganiques).

Norme Française NF V 03-050 concernant les produits agricoles alimentaires : Directives générales pour le dosage de l'azote avec minéralisation selon la méthode de Kjeldahl.

Omoni A.O. & Aluko R.E. (2005). The anti- carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopène. *Trends in food science & technology*, 16, 8, 344-350.

Page D., Van Stratum E., Degrou A., & Renard C.M.G.C. (2012). Kinetics of temperature increase during tomato processing modulates the bioaccessibility of lycopene. *Food Chemistry*, 135, 2462-2469.

Patras A., Brunton N., De Pieve S., Butler F., & Downey G. (2009). Effect of thermal and high pressure processing on antioxidant activity and instrumental colour of tomato and carrot purees. *Innovative Food Science Emerging Technologies*, 10, 16-22.

Pelli K. & Lyly M. (2003). Antioxidants in the diet VTT biotechnology Finland. Consumers N° 3, INRA n° ISBN : 2-7380-1070-9. pp : 4-17.

Pérez-Conesa D., García-Alonso J., García-Valverde V., Iniesta M.-D., Jacob K., Sánchez-Siles L.M., Ros G., & Periago M.J. (2009). Changes in bioactive compounds and antioxidant activity during homogenization and thermal processing of tomato puree. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10, 179-188.

Periago M.J. (2010). Le lycopène et autres composés bioactifs dans la tomate et dans ses dérivés. Dept. of Food Technology, Food Science and Nutrition - University of Murcia, Spain. LYCOCARD. Rapport annuel 2010. pp : 9-11.

Pernice R., Parisi M., Giordano I., Pentangelo A., Graziani G., Gallo M., Fogliano V., & Ritieni A. (2010). Antioxidants profile of small tomato fruits: Effect of irrigation and industrial process. *Scientia Horticulturae*, 126, 156-163.

Pinela J., Barros L., Carvalho A. M., & Ferreira C.F.R.I. (2012). Nutritional composition and antioxidant activity of four tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) farmer' varieties in Northeastern Portugal home gardens, *Food and Chemical Toxicology*, 50, 829-834.

Porrini M. & Riso P. (2008). Factors influencing the bioavailability of antioxidants in foods: A critical appraisal. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 18, 647-650.

Raffo A., La Malfa G., Fogliano V., Malani G., & Quaglia G. (2006). Seasonal variations in antioxidant components of cherry tomatoes (*Lycopersicon esculentum* cv. Naomi F1), *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 11-19.

Rajchl A., Voldřich M., Čížková H., Hronová M., Ševčík R., Dobiáš J., & Pivoňka J. (2010). Stability of nutritionally important compounds and shelf life prediction of tomato ketchup. *Journal of Food Engineering*, 99, 4, 465-470.

Rao A.V. & Rao L.G. (2007). Carotenoids and human health. *Pharmacological Research*. 55, 207-216.

Reboul E., Borel P., Mikail C., Abou L., Charbonnier M., Caris-Veyrat C., Goupy P., Portugal H., Lairon D., & Amiot M.J. (2005). Enrichment of tomato paste with 6% of tomato peel increases lycopène and B-carotene bioavailability in men. *The Journal of Nutrition*, 790-795.

Reboul E., Klein A., Bietrix F., Gleize B., Malezet-Desmoulins C., Schneider M., Margotat A., Lagrost L., Collet X., & Borel P. (2006). Scavenger receptor class B type I (SR-BI) is involved in vitamin E transport across the enterocyte, *Journal of Biological Chemistry*, 281, 4739-4745.

Règlement (CEE) N° 1764/86 De La Commission du 27 mai 1986 fixant des exigences minimales de qualité pour les produits transformés à base de tomates dans le cadre du régime d'aide à la production. 1986R1764-FR-01.05.2004-004.001; 26.05.2001-003.001.

Rickman J.C., Barrett D.M., & Bruhn C.M. (2007). Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1: Vitamins C and B and phenolic compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 930-944.

Rissanen T.H., Voutilainen S., Nyyssonen K., Salonen R., Kaplan G.A. & Salonen J.T. (2003). Serum lycopene concentrations and carotid atherosclerosis: the Kuopio Ischaemic Heart Disease Risk Factor Study. *Am J Clin Nutr*, 77, 133-138.

- Rojas A.M. & Gerschenson L.N.** (1997). Ascorbic Acid Destruction in Sweet Aqueous Model Systems. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 30, 567–572.
- Saito T., Matsukura C., Ban Y., Shoji K., Sugiyama M., Fukuda N., & Nishimura S.** (2008). Salinity stress affects assimilate metabolism at the gene-expression level during fruit development and improves fruit quality in tomato (*Solanum lycopersicum* L.). *J. Jpn. Soc. Hortic. Sci.*, 77, 61–68.
- Sánchez-Moreno C., Plaza L., De Ancos B., & Cano M.P.** (2006). Nutritional characterization of commercial traditional pasteurized tomato juices: carotenoids, vitamin C and radical-scavenging capacity. *Food Chemistry*, 98, 749-756.
- Santé Canada.** Fichier canadien sur les éléments nutritifs 2012. [Consulté le 21 avril 2013]. www.hc-sc.gc.ca
- Sesso H.D., Buring J.E., Norkus E.P., & Gaziano J.M.** (2004). Plasma lycopene, other carotenoids, and retinol and the risk of cardiovascular disease in women. *Am J Clin Nutr*, 79, 47-53.
- Seybold C., Frohlich K., Bitsch R., Otto K., & Bohm V.** (2004). Changes in contents of carotenoids and vitamin E during tomato processing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7005-7010.
- Simpson R., Almonacid S., López D., & Abakarov A.** (2008). Optimum design and operating conditions of multiple effect evaporators: Tomato paste. *Journal of Food Engineering*, 89, 4, 488-497.
- Tehrani M.M. & Ghandi A.** (2007). Modification of Bostwick method to determine tomato concentrates consistency. *Journal of Food Engineering*, 79, 1483-1486.
- Thybo A.K., Edelenbos M., Christensen L.P., Sorensen J.N., & Thorup-Kristensen K.** (2006). Effect of organic growing systems on sensory quality and chemical composition of tomatoes. *LWT*, 39, 835–843.
- Toor R.K. & Savage G.P.** (2005). Antioxidant activity in different fractions of tomatoes. *Food Research International*, 38, 487-494.
- Toor R.K., Savage G.P., & Lister C.E.** (2006). Seasonal variations in the antioxidant composition of greenhouse grown tomatoes, *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 1-10.
- Vierling E.** (1998). Aliments et boissons : technologies et aspects réglementaires (dans la série : Science des aliments) éd : Doin éditeurs ISBN : 2-7040-0818-3. pp : 89-91 ; 107-108 ; 112-119.
- Xianquan S., Shi J., Kakuda Y., & Yueming J.** (2005). Stability of lycopene during food processing and storage. *J Med Food*, 8, 4, 413-422.
- Zhou B., Wu L.-M., Yang L., & Liu Z.-L.** (2005). Evidence for alpha-tocopherol regeneration reaction of green tea polyphenols in SDS micelles. *Free Radical Biology and Medicine*, 38, 78-84.
- Zuber F., Biton M., & Cazier A.** (2008). Conception et validation des barèmes d'appertisation - F2032 Pack Agroalimentaire, Techniques de l'ingénieur.

publication

EFFECTS OF HEAT TREATMENTS ON QUALITY PARAMETERS AND THE NATURAL ANTIOXIDANTS OF TRIPLE CONCENTRATED TOMATO PASTE

Boubidi Fatima^{1*}, Boutebba Aissa¹

Department of Biochemistry, Faculty of Science, Badji Mokhtar Annaba University, BP 12 Annaba 23000, Algeria

*E-mail : mizi.boubidi@hotmail.fr¹

Abstract

Transformation processes involve one or more heat treatments may affect the biochemical, technological and nutritional quality of finished products. It was determined the microbial load of tomato juice to calculating the sterilizing value. Validation of sterilization schedules was performed using the standard computation software by CTCPA (Technical Centre for the Conservation of Agricultural Products-France). It was established 108°C/3min and 102°C/2min 53s. The triple concentrated tomato paste was produced by the continuous technological process by the method of cold break. The influence of the two scales of sterilization on Brix, pH, acidity, chlorides, reducing sugars, protein, viscosity, lycopene, ascorbic acid and α -tocopherol determined by standard methods was evaluated. The analysis of variance ANOVA showed the existence of highly significant differences between the effect of 108°C/3min and the 102°C/2min 53s on acid contents with (+1.19%) at 102°C ($p \leq 0.001$), chlorides with (+7.24%) at 102°C ($p \leq 0.001$), reducing sugars with (-2.45%) at 108°C and (-1.37%) at 102°C ($p \leq 0.01$), proteins with (-1.48%) at 108°C and (-0.60%) at 102°C ($p \leq 0.001$), and ascorbic acid with (-19.67%) at 108°C and (-17.77%) at 102°C ($p < 0.05$). Tests of correlation and principal component analysis helped to highlight the relationship between the studied parameters and temperature changes. Brix rate is correlated with those of reducing sugars ($R=0.71$), acids ($R=0.70$) and proteins ($R=0.53$). The results revealed an improved bioavailability of lycopene (+4.56%) at 108°C and (+2.30%) at 102°C. There was a stable α -tocopherol and viscosity. Reducing rates of sterilization without effect on safety improves the final quality of triple concentrated tomato paste.

Keywords: triple concentrated tomato paste, scales of sterilization, quality parameters, natural antioxidants, PCA.

Submitted: 23.03.2013

Reviewed: 24.04.2013

Accepted: 13.05.2013

1. INTRODUCTION

Nowadays, the processing industry of fruit and vegetables has continued to seek to diversify and evolve its products. However, the development of this transformation process is confronted with a limit which is the basis of its existence: the heat treatment. This physical phenomenon responsible for the total elimination of micro-organisms leads nevertheless a number of damage to the quality of the product itself. Destruction of microorganisms by heat is often at the expense of nutritional and organoleptic qualities of the product. Will present canner's is towards reduction sterilization schedules to improve the quality of their final products, while ensuring the microbiological safety (Couvert, 2002).

Tomato *Lycopersicon esculentum*, is one of the most important international cultures. It is known for its nutritional benefits. It is the main source of antioxidants such as carotenoids (lycopene and β -carotene) and vitamins

(ascorbic acid and α -tocopherol) (Feudo Lo et al., 2011). Technological treatments applied in processing industries of tomato cause sometimes physical, chemical and biological changes. They can cause the modification of the nutritional value (Consonni and al., 2009).

The aim of our study is the demonstration of sterilization schedules without compromising the safety of the product and assessing their effects on quality parameters and natural antioxidants of triple concentrated tomato paste. For this, the pH, viscosity and levels of Brix, chlorides, acids, proteins, reducing sugars, ascorbic acid, lycopene and α -tocopherol were determined.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Preparation of samples

For the calculation of the sterilizing value, the first step is the determination of the total microbial load of tomato juice by the

enumeration of micro-organisms (AFNOR, 1993).

- Aerobic germs at 30 °C/72 h (NF V 08-011).
- Aerobic germs at 55 °C/72 h (NF V 08-011).
- Enterobacteriaceae 37 °C/24 h (NF V 08-025).
- Yeasts and molds at 25 °C/5 days (NF V 08-022).
- Stability Test incubation at 30 °C/21 days (NF V 08-402).

Samples collected under sterile conditions are:

- Tomato juice (Brix 6-7 %), (02) sample units of juice.

- Finished product (sample bag of triple tomato paste, (Brix 36-38 %), (03) sample units of finished product.

The second step is the design and validation of sterilization schedules, using the standard computation software CTCPA (Technical Centre for the Conservation of Agricultural Products-France). It has been established:

- Sterilization at 108 °C for 3 min.
- Sterilization at 102 °C for 2 min 53 s.

Gradual cooling to 37 °C is used to limit the over-cooking and losses in the organoleptic and nutritional qualities of the product. The triple concentrated tomato paste was produced by the continuous technological process by the method of cold break and aseptic packaging. The concentrate thus obtained has a dry soluble residue between 36-38 %.

Microbiological data of tomato juice and the finished product as well as the parameters of the two scales of sterilization used in the technological process are shown in table 1 and table 2.

Table 1: Microbiological data of tomato juice and finished product

Analysis methods	Tomato Juice	Finished product
Total germs at 30 °C	2.4 10 ⁵ UFC/g	Absence
Total germs at 55 °C	Absence	Absence
Enterobacteriaceae at 37 °C	Absence	Absence
Yeast	Absence	Absence
Mold	1 Mold	Absence
Stability test /pH		Stable pH _T = 4.19 pH = 4.19

pH_T: pH indicator, pH: pH of the sample.

Table 2: Parameters of the two scales of sterilization used in the technological process

Sterilization schedules	S ₁ 108 °C /3 min	S ₂ 102 °C /2 min 53 s
Output	8833 (L/h)	10500 (L/h)
Capacity chambering	442 (L)	442 (L)
Z (value characterizing the slope of the mortality curve of the microbial population considered)	13 (°C)	13 (°C)
T* Reference	94 (°C)	94 (°C)
P (sterilizing value)	65	21
P° (sterilizing value specific to canned tomatoes)	> 10	> 10
Cooling	37 (°C)	37 (°C)

2.2. Distribution of batches

A control: No heat treatment of the sample in the evaporator after concentration and before sterilization.

A batch sample S1: Heat treatment at 108 °C for 3 min.

A batch sample S2: Heat treatment at 102 °C for 2 min 53s. The samples were numbered and stored in a refrigerator at 5 °C (± 0.1 °C).

2.3. Determination of quality parameters and the natural antioxidants of triple concentrated tomato paste:

Soluble solids or Brix

This is the concentration of sucrose in an aqueous solution having the same refractive index as the product analyzed. This concentration measured by the refractive index is then expressed as a percentage, is measured using a refractometer Abbe (CEE 1764/86) (NA 5669).

This parameter represents a very important commercially quality and is subject to strict regulation. Classification of the product is based on its refractive index expressed as a percentage of Brix. The triple concentrated tomato paste must have a rate between 36-38%.

Potential Hydrogen

Potential Hydrogen expresses the acidity of the product. It is a very important concept for determining the aggressiveness of the tomato.

It also defines the membership of the various product categories classified according preserves the pH is $\text{pH} < 4.5$ or $\text{pH} \geq 4.5$ (JORA, 1998). The pH of triple concentrated tomato paste (Cold Break) should be between 4.20 and 4.50. The pH determination was conducted using a pH meter (NF V 08-406).

Acidity

The aim is to measure the total content of natural acids. The assay was performed by titration with NaOH 0.1N using phenolphthalein. Titratable acidity is expressed as citric acid monohydrate per 100g of product: $1\text{ml NaOH N}/10 = 0.07 \text{ g of citric acid monohydrate (NA 691) (NF V05-101)}$.

Rate of chlorides

Chlorides express the salinity of the product. The addition of salt as a conservative increases the Brix. Thus, the existing natural salt content is fixed at 2 % of the dry matter content. Beyond these values, measured chlorides are considered additional salts. The assay is done by titration of the excess of a standard solution of silver nitrate used in the precipitation of chloride by a standard solution of potassium thiocyanate in the presence of ferric ammonium alum (CEE 1764/86) (CACQE No.08.96.13). The chloride content is expressed as percentage by mass of sodium chloride (%).

Protein content: Kjeldahl method

Protein components are present in most fruits and vegetables. However, they are of paramount importance, as enzymes involved in the metabolism of fruit during growth. Protein is expressed in tomato-based products from the determination of total nitrogen (NF V03-050). Proteins contain an average of 16 % nitrogen, it is recognized by convention as: protein in $\text{g} = 6.25 \text{ g} \times \text{N}$. The results are expressed in mg of protein per 100 g of product.

Reducing sugar content: Lane-Eynon method

Sugars up to 65 % of the dry matter of tomato derivatives and are mostly reducing sugars, mainly glucose and fructose in roughly equal proportions (CEE 1764/86). The amount of sucrose existing naturally in tomatoes is negligible. The determination of reducing

sugars that occur naturally in the product is made by the Lane-Eynon method without inversion using Fehling's solution. The results are expressed as a percentage of invert sugar per 100 g of soluble solids (%).

Viscosity

Viscosity is one of the most important technological factors in the quality of tomato paste. It is related to the content of fruit in alcohol-insoluble substances such as protein, pectin and polysaccharides (Gallais and al., 1992). It is the combined effect of the liquid, soluble and insoluble material in suspension, pectin, which contribute to the general consistency of tomato paste (Hawbecker, 1995).

The importance of the study of viscosity on the one hand provides information on how to use technological treatments (flow properties of the material, ability to condensation flow during processing treatments, thermal conductivity, density ...) and secondly the characteristics of nutritional and sensory quality for consumers. It is done through a viscometer. It is calculated the distance in the measuring apparatus, the sample diluted to 12.5 % Brix for 30 s. The values are expressed in cm Bostwick (Codex STAN, 1981).

Lycopene

The carotenoid mainly found in red tomatoes, is (E)-lycopene. The latter is the most stable form of the thermodynamic point of view. It is their main pigment (Chanforan, 2010). The majority of lycopene found in the skin and pulp. It is responsible for the red color of tomatoes. With these 11 conjugated double bonds and two unconjugated lycopene is 100 times more effective than α -tocopherol as an antioxidant (Basuny and al., 2009). Lycopene is determined by spectrophotometry at 502 nm (LAB Maselli LC-01) after dilution of the sample with 50 % distilled water. The concentrations are expressed in mg/100 g of product.

Ascorbic acid

Levels of total vitamin C in tomatoes vary depending on the variety and growing conditions. They are generally between 7 and 30 mg/100 g of fresh matter. They can reach 70

mg/100 g in cherry tomatoes (Raffo and al., 2006). The proportions of ascorbic acid (AA) and dehydroascorbic acid (DHAA) also vary depending on the cultivar and environmental conditions. The oxidized form may represent 0 to 85% of the total vitamin C (Toor and al., 2006). These variations are due to changes in environmental conditions may induce a change in the redox state of the system AA / DHAA. Its antioxidant power is related to the reversible interconversion between the oxidized and reduced form (Guil-Guerrero and al., 2009). The method used for the determination of vitamin C is a standardized volumetric 2,6-dichloro-phenol indophenol (CACQE No. 08.97.22). Ascorbic acid is readily oxidized, especially in an alkaline medium, to dehydroascorbic acid. The reducing action of ascorbic acid is the basis for the determination of chemical compound. At acidic pH, ascorbic acid discolors 2,6-dichlorophenol indophenol reaction is quantitative and allows a determination of ascorbemy (Boumendjel and Boutebba, 2003a; Pascaud, 1998). It is expressed in mg/100 g of product.

α -Tocopherol

The α -tocopherol is form of vitamin E found mainly in fresh tomatoes. Levels vary greatly depending on the variety and harvest dates (Dumas and al., 2003). In the fruit, it is distributed in various tissues but it is in the seeds than highest concentrations are encountered (Pinela, and al., 2012). It is the third antioxidant of tomato after lycopene and ascorbic acid. It is involved in protecting the body against several diseases (Hazewindus and al., 2012). Vitamin E is measured in a spectrophotometer at 510nm after extraction with petroleum ether. It is expressed in mg/100 g of product (Rougereau, 1981).

2.4. Statistical analysis

For statistical analysis software Minitab (v.15) and STATISTICA (v.6) were used. It has been used in the analysis of variance (ANOVA), the Student t test and the principal component analysis (PCA). The results are presented as mean \pm standard deviation of three replicates.

Statistical tests were performed at a significance level of $\alpha = 0.05$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the quality parameters and natural antioxidants of triple concentrated tomato paste obtained are shown in Table 3.

Table 3: Quality Parameters and natural antioxidants of triple concentrated tomato paste

Parameters	Control	S ₁	S ₂
Brix (%)	38,417 \pm 0,176	37,905 \pm 0,252	38,126 \pm 0,295
Reducing sugars (%)	52,992 \pm 0,601	51,692 \pm 0,196	52,266 \pm 0,579
pH	4,190 \pm 0,080	4,080 \pm 0,073	4,054 \pm 0,035
Acidity (%)	6,565 \pm 0,090	6,565 \pm 0,090	6,735 \pm 0,090
Chlorides (%)	0,442 \pm 0,013	0,442 \pm 0,013	0,474 \pm 0,014
Viscosity (cm Bw)	9,250 \pm 0,264	9,100 \pm 0,516	9,000 \pm 0,000
Proteins (mg/100g)	6,770 \pm 0,022	6,670 \pm 0,017	6,730 \pm 0,017
Lycopene (mg/100g)	59,240 \pm 1,866	61,940 \pm 2,594	60,600 \pm 2,582
Vitamin C (mg/100g)	14,776 \pm 0,393	11,870 \pm 0,253	12,150 \pm 0,276
Vitamin E (mg/100g)	1,313 \pm 0,035	1,307 \pm 0,035	1,307 \pm 0,035

3.1. Brix - pH - Acidity – Chlorides

Levels of natural acids and chlorides are strongly influenced by the heat treatment ($p \leq 0.001$). They are inversely proportional to the increase in the sterilization temperature. The percentage of acid is below 10 %. The rates of Brix and pH were not affected by temperature changes ($p < 0.05$). The rate of soluble solids undergoes no significant change. Tests of correlation and principal component analysis PCA (Fig.1 and Fig.4) lead to the following hypotheses: the changes in the rate of Brix dependent longer of the variations in the rate of reducing sugars ($R=0.71$), the acidity ($R=0.70$) and protein ($R=0.53$) than those of chlorides. The variation of the protein did not affect the quality of the product. It has an effect on the overall expression of brix.

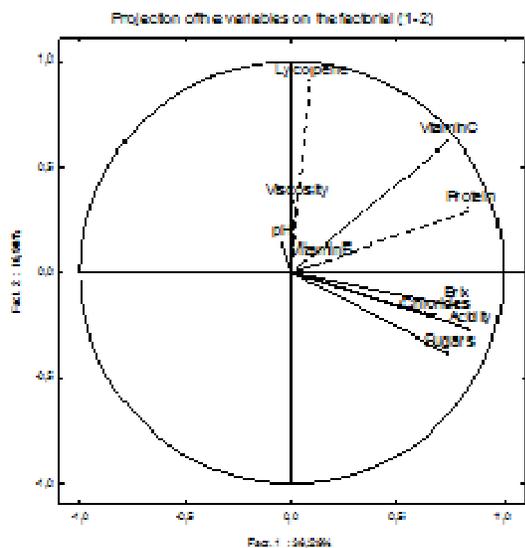


Fig. 1 Correlation circle axis (1-2)

3.2. Proteins - reducing sugars

Sterilization decreases very significantly the protein ($p \leq 0.001$) and reducing sugars ($p \leq 0.01$) levels. The t-test confirms the difference between sterilization at 108 °C/3 min and 102 °C/2 min 53 s. This is explained by deployment and into reaction of proteins with other molecules at high temperature induces their denaturation (Boumendjel and Boutebba, 2003b; Anthon and al., 2011). Sugars present in tomatoes are 95% reducing sugars. A positive correlation was observed between the protein and the rate of ascorbic acid ($R=0.83$). In acidic and hot medium, the conditions are favorable to the process of non-enzymatic browning, therefore, generates reducing the nutritional value of tomatoes by degrading the essential amino acids and vitamin C (Guil-Guerrero and al., 2009). This is due to the difference between the two physical treatments employed.

3.3. Viscosity

The t-test shows no significant difference in viscosity between sterilization at 108 °C/3 min and 102 °C/2 min 53 s ($p < 0.05$). Tests of correlation and principal component analysis, lead to the following hypotheses: on the axes (1-3) and (2-3) of PCA (Fig.2 and Fig.3), the viscosity measurements are inversely correlated with those of pH and acidity. It is

assumed that the viscosity of tomato depends on several parameters. The preheating temperature can inactivate or not, pectinolytic enzymes. The duration of the heat treatment process during a hot break can degrade pectin by β -elimination or acid hydrolysis (Tehrani and Gandhi, 2007).

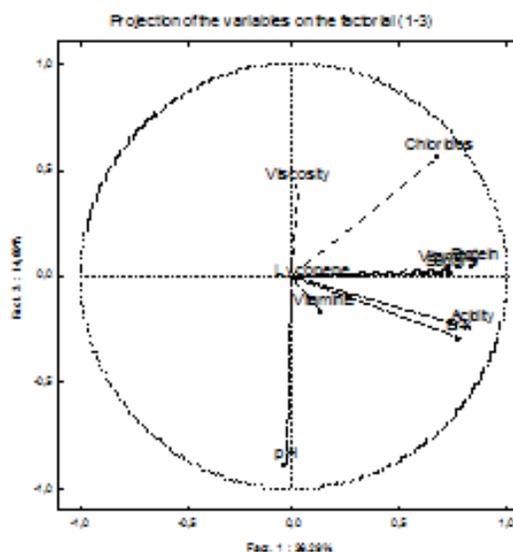


Fig. 2 Correlation circle axis (1-3)

The degradation of pectic compounds by pectinolytic biocatalysts and the release of galacturonic acid contribute greatly to accelerate the breakdown of cells (Bayod, and al., 2008). The viscosity of tomato decreases considerably. There is no difference between the effects of two treatments applied on the consistency of the product. The content of soluble and insoluble and their distribution within the product will influence the rheological properties (Chanforan, 2010). The viscosity has been extensively studied because consistency is with the color and flavor, a parameter that characterizes the quality of the product (Krebbbers, and al., 2003; Magerramov, and al., 2007).

3.4. Lycopene

Figures 1 and 3 on the axes (1-2) and (2-3), it was appears that the rates of lycopene are correlated with those of ascorbic acid ($R=0.62$). A defense mechanism against oxidation from dietary compounds such as vitamin C, vitamin

E, selenium and carotenoids substances probably may exist (George and al., 2011).

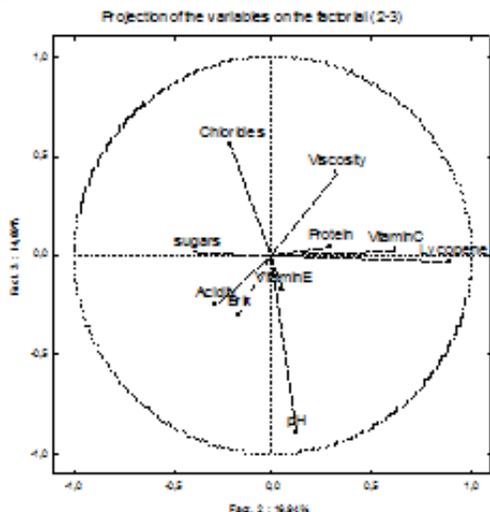


Fig. 3 Correlation circle axis (2-3)

It was observed an increase in lycopene levels when the heat increases (+4.56 %) at 108 °C/3 min and (+2.30 %) at 102 °C/2 min 53 s (Fig.5). The content of (E)-lycopene increases during the manufacture of that product, which could be explained by a better extractability of lycopene in dosage, phenomenon due to the release of lycopene from the plant matrix in during heating (Pérez-Conesa and al., 2009; Xianquan and al., 2005). It showed the stability of this antioxidant against heat.

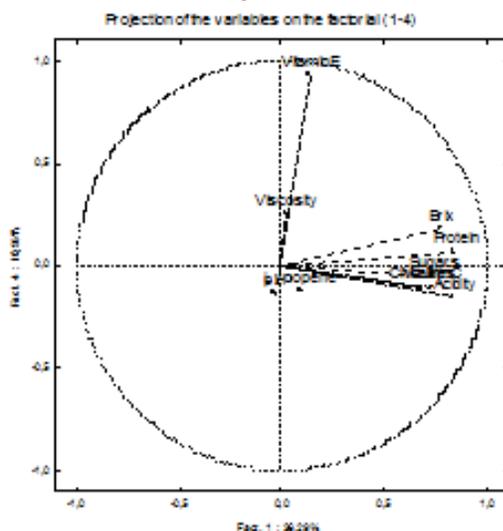


Fig 4 Correlation circle axis (1-4)

3.5. Ascorbic acid and α -tocopherol

From Figure 5, the sterilization acts strongly on the concentrations of ascorbic acid by decreasing significantly ($p < 0.05$) with (-19.67 %) at 108 °C/3 min and (-17.77 %) at 102 °C/2 min 53 s. Because of its high sensitivity to heat and light, vitamin C is systematically degraded by processing methods. Under the conditions used, the losses are more or less important. Temperature, pH, and the duration of treatment are the principal parameters affecting the degradation of this compound (Rajchl and al., 2010). Unlike vitamin C, for tocopherol levels, the Student's t-test revealed no significant difference at $p < 0.05$ after the two heat treatments used. This is explained by the stability of tocopherols against thermal treatments. According to Capanoglu and al., 2008, the total tocopherol (sum of forms α , β , γ and δ) is not significantly affected by treatment during the industrial preparation of a concentrate from fresh tomatoes. Because of its relatively low level in fresh tomatoes, vitamin E has been much less studied than vitamin C in tomato-based products. Publications regarding evolution are rare and contradictory. As the rate of degradation of the lycopene, β -carotene, vitamin E, vitamin C and certain polyphenols is linked to synergistic effects that exist between them (Hazewindus, and al., 2012).

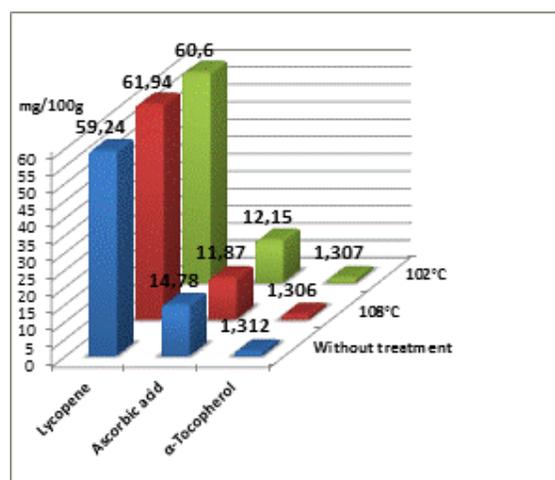


Fig 5. Variations in the rates of natural antioxidants as a function of heat treatments applied

4. CONCLUSIONS

Sterilization schedules optimized and applied influenced the biochemical, technological and nutritional quality of triple concentrated tomato paste product according to the method of cold break. The rate of Brix most depends on changes in acidity than chlorides. They are inversely proportional to the temperature increase during the determined time.

Sterilization at 108 °C/3 min caused the decrease in protein and reducing sugars contents compared to that at 102 °C/2 min 53 s. The viscosity is inversely correlated with pH and acidity. There are no differences between the effects of the two treatments applied on the consistency of the product.

The rate of lycopene increased depending on the sterilization schedules employees. There is a better bioavailability of the antioxidant. It is correlated with that of ascorbic acid. The latter has been degraded during the manufacture of the concentrated product. It is sensitive to heat. The α -tocopherol is stable against the defined physical conditions.

Reducing the rates of sterilization without effect on safety improves the final quality of triple concentrated tomato paste.

REFERENCES

- [1] COUVERT, O. Prise en compte de l'influence du pH dans l'optimisation des traitements thermiques. Thèse de doctorat en Microbiologie. Université de Bretagne occidentale. Bretagne. 2002. 180p.
- [2] LO FEUDO, G., MACCHIONE, B., NACCARATO, A., SINDONA, G., & TAGARELLI, A. The volatile fraction profiling of fresh tomatoes and triple concentrate tomato pastes as parameter for the determination of geographical origin. *Food Research International*, 2011, Vol. 44 (3), 781-788.
- [3] CONSONNI, R., CAGLIANI, L.R., STOCCHERO, M., & PORRETTA, S. Triple concentrated tomato paste: discrimination between Italian and Chinese products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, Vol. 57, 4506-4513.
- [4] AFNOR – DGCCRF. Recueil de normes françaises. Tome I: Contrôle de la qualité des produits alimentaires: contrôle microbiologique. Édité et diffusé par l'association française de normalisation (afnor), Tour Europe paris-la défense. 1993. 22-39; 130-135; 218-227; 264-279.
- [5] Norme Française NF V 08-011 Microbiologie. Directives générales pour le dénombrement des micro-organismes.
- [6] Norme Française NF V 08-025 Microbiologie. Directives générales pour la recherche des Enterobacteriaceae avec pré-enrichissement.
- [7] Norme Française NF V 08-022 Microbiologie. Directives générales pour le dénombrement des levures et moisissures.
- [8] Norme Française NF V 08-402 Microbiologie alimentaire. Conserves de pH inférieur à 4,5 – contrôle de la stabilité à 32°C.
- [9] REGLEMENT (CEE) n° 1764/86 de la commission du 27 mai 1986 fixant des exigences minimales de qualité pour les produits transformés à base de tomate. Document 1986R1764.
- [10] Norme Algérienne NA 5669 – Concernant les produits dérivés des fruits et légumes : détermination du résidu sec.
- [11] JORA n°35. Arrêté interministériel du 24 janvier 1998 modifiant et complétant l'arrêté interministériel du 24 août 1997 relatif aux spécifications microbiologiques de certaines denrées alimentaires, *Journal Officiel de la République Algérienne*.
- [12] Norme Française NF V 05-406 Microbiologie alimentaire. Conserves : détermination du pH (méthode de référence).
- [13] Norme Algérienne NA 691 - Concernant les produits dérivés des fruits et légumes : détermination de la teneur en acidité titrable (H+) (ions inorganiques).
- [14] Norme Française NF V 05-101 Concernant les produits dérivés des fruits et légumes : détermination de l'acidité titrable.
- [15] CACQE méthode d'analyse n° 08.96.13 Produits dérivés des légumes détermination de la teneur en chlorures.
- [16] Norme Française NF V 03-050 Concernant les produits agricoles alimentaires : Directives générales pour le dosage de l'azote avec minéralisation selon la méthode de Kjeldahl.
- [17] GALLAIS A. & BANNEROT H. Amélioration des espèces végétales cultivées : objectifs et critères de sélection – *INRA*. 1992. 379-391.
- [18] HAWBECKER D.E. Microbiology, Packaging, HACCP & Ingredients. *Plant Quality Control. Comstock Michigan fruit Div.* 1995. Vol. 7, 261-283.
- [19] CODEX STAN-13-1981- Norme codex pour les tomates en conserve. Référé au concentré de tomate cold break, caractéristiques principales.
- [20] CHANFORAN, C. Stabilité de micro-constituants de la tomate (composés phénoliques, caroténoïdes, vitamines C et E) au cours des procédés de transformation : études en systèmes modèles, mise au point d'un modèle stœchio-cinétique et validation pour l'étape unitaire de préparation de sauce tomate. Thèse de doctorat en Chimie. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse. France. 2010. 399p.

- [21] BASUNY, A. M., GAAFAR, A. M., & ARAFAT, S. M. Tomato lycopene is a natural antioxidant and can alleviate hypercholesterolemia. *African Journal of Biotechnology*, 2009. Vol. 8 (23), 6627-6633.
- [22] RAFFO, A., LA MALFA, G., FOGLIANO, V., MALANI, G., & QUAGLIA, G. Seasonal variations in antioxidant components of cherry tomatoes (*Lycopersicon esculentum* cv. Naomi F1). *Journal of Food Composition and Analysis*, 2006. Vol. 19, 11-19.
- [23] TOOR, R.K., SAVAGE, G.P., & LISTER, C.E. Seasonal variations in the antioxidant composition of greenhouse grown tomatoes. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2006. Vol. 19, 1-10.
- [24] GUIL-GUERRERO, J.L., & REBOLLOSO-FUENTES, M.M. Nutrient composition and antioxidant activity of eight tomato (*Lycopersicon esculentum*) varieties. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2009. Vol. 22, 123-129.
- [25] CACQE méthode d'analyse n° 08.97.22 Fruits, légumes et produits dérivés détermination de la teneur en acide ascorbique partie 2 : méthodes pratiques.
- [26] Boumendjel, M.E., et Boutebba, A. Effet des traitements thermiques sur la qualité biochimique, technologique et nutritionnelle des tomates en conserve. *Science & Technologie*. 2003a. Vol. 20, 51-55.
- [27] PASCAUD M. Vitamines. Multimédia CDROM Encyclopædia Universalis version 4.0. France. 1998.
- [28] DUMAS, Y., DADOMO, M., DI LUCCA, G., & GROLIER, P. Effects of environmental factors and agricutural techniques on antioxidant content of tomatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2003. Vol. 83, 369-382.
- [29] PINELA, J., BARROS, L., CARVALHO, A. M., & FERREIRA, C.F.R.I. Nutritional composition and antioxidant activity of four tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) farmer varieties in Northeastern Portugal Homegardens. *Food and Chemical Toxicology*, 2012. Vol. 50, 829-834.
- [30] HAZEWINDUS, M., HAENEN, G.R.M.M., WESELER, A.R., & BAST, A. The anti-inflammatory effect of lycopene complements the antioxidant action of ascorbic acid and α -tocopherol. *Food Chemistry*, 2012. Vol. 132, 954-958.
- [31] ROUGEREAU A. Technique d'analyse et de contrôle de la qualité dans l'industrie agro-alimentaire. *TEC&DOC, Lavoisier éd.* 1981. Vol. 5, 246-247.
- [32] BOUMENDJEL, M.E., & BOUTEBBA, A. Heat treatment effects on the biochemical and nutritional content of double concentrated tomato paste. *Acta Horticulturae*, 2003b. Vol. 613, 429-432.
- [33] ANTHON, G.E., LE STRANGE, M., & BARRETT, D.M. Changes in pH, acids, sugars and other quality parameters during extended vine holding of ripe processing tomatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011. Vol. 91, 1175-1181.
- [34] TEHRANI, M.M., & GHANDI, A. Modification of Bostwick method to determine tomato concentrates consistency. *Journal of Food Engineering*, 2007. Vol. 79, 1483-1486.
- [35] BAYOD, E., WILLERS, E.P., & TORNBORG, E. Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *LWT*, 2008. Vol. 41, 1289-1300.
- [36] KREBBERS, B., MATSER, A.M., HOOGERWERF, S.W., MOEZELAAR, R., TOMASSEN, M.M.M., & VAN DEN BERG R. W. Combined high-pressure and thermal treatments for processing of tomato puree: evaluation of microbial inactivation and quality parameters. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2003. Vol. 4 (4), 377-385.
- [37] MAGERRAMOV, M.A., ABDULAGATOV, A.I., AZIZOV, N.D., & ABDULAGATOV I.M. Effect of temperature, concentration, and pressure on the viscosity of pomegranate and pear juice concentrates. *Journal of Food Engineering*, 2007. Vol. 80, 476-489.
- [38] GEORGÉ, S., TOURNIAIRE, F., GAUTIER, H., GOUPY, P., ROCK, E., & CARIS-VEYRAT, C. Changes in the contents of carotenoids, phenolic compounds and vitamin C during technical processing and lyophilisation of red and yellow tomatoes. *Food Chemistry*, 2011. Vol. 124 (4), 1603-1611.
- [39] PÉREZ-CONESA, D., GARCÍA-ALONSO, J., GARCÍA-VALVERDE, V., INIESTA, M.-D., JACOB, K., SÁNCHEZ-SILES, L. M., ROS, G., & PERIAGO, M. J. Changes in bioactive compounds and antioxidant activity during homogenization and thermal processing of tomato puree. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2009. Vol. 10, 179-188.
- [40] XIANQUAN, S., SHI, J., KAKUDA, Y., & YUEMING, J. Stability of lycopene during food processing and storage. *Journal of Medicinal Food*, 2005. Vol. 8 (4), 413-422.
- [41] RAJCHL, A., VOLDŘICH, M., ČÍŽKOVÁ, H., HRONOVÁ, M., ŠEVČÍK, R., DOBIÁŠ, J., & PIVOŇKA J., Stability of nutritionally important compounds and shelf life prediction of tomato ketchup. *Journal of Food Engineering*, 2010. Vol. 99 (4), 465-470.
- [42] CAPANOGLU, E., BEEKWILDER, J., BOYACIOGLU, D., HALL, R., & DE VOS, R. Changes in antioxidant and metabolite profiles during production of tomato paste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008. Vol. 56, 964-973.