

Détermination de la rancidité d'un produit de boulangerie

Simone Bellassai Chimiste - OEnologue et expert en analyse des aliments et des boissons au CDR - *Lisa Mearelli* Chercheuse au laboratoire de chimie du CDR « Francesco Bonicolini »

Comme on le sait, les produits de boulangerie sont souvent fabriqués en utilisant de grandes quantités de matières grasses. La nature et la concentration de lipides dont elles se composent varient énormément selon le type de produit et la recette. En général, les graisses les plus utilisées dans leur préparation sont le beurre, la margarine, les huiles végétales hydrogénées, le saindoux et l'huile d'olive.

Tant les produits de boulangerie que les huiles et les graisses en tant que telles, utilisées dans leur préparation sont sujets au rancissement, c'est à dire à la détérioration de leur composante lipidique. Ce phénomène altère non seulement les qualités nutritionnelles de la matière grasse, mais entraîne également la formation d'arômes et de saveurs désagréables (off-flavours) qui en compromettent les qualités sensorielles.

Le rancissement des graisses

Le rancissement consiste en une série de réactions chimiques impliquant des graisses provoquant la formation de composés désagréables. Selon le type de réactions en cause il existe deux types de rancidité : hydrolytique et oxydative.

La rancidité hydrolytique

La rancidité hydrolytique est causée par des réactions d'hydrolyse, qui ont pour résultat final la libération d'**acides gras libres (FFA)**. Ces réactions se produisent en présence d'eau et sont catalysées par divers facteurs tels que :

- Les enzymes (lipases), déjà présentes dans les aliments ou libérées par les micro-organismes;
- Un environnement acide ou basique.

La rancidité hydrolytique, aussi appelée tout simplement acidité, est typique des produits de boulangerie à forte teneur en eau, surtout s'ils sont conservés trop longtemps et dans des conditions inadaptées.

La rancidité oxydative

La rancidité oxydative peut être considérée comme la conséquence des réactions entre l'oxygène atmosphérique et la matière grasse, en particulier avec les acides gras qui la composent.

Ce type d'oxydation se produit en deux phases distinctes caractérisées par la formation de composants chimiques différents. Les premiers produits de l'oxydation sont les **peroxydes d'acides gras** dénommés produits de l'oxydation primaire d'un lipide. Ces composés sont relativement stables et sont inodores, mais peuvent facilement se décomposer et donner naissance à des nombreuses petites molécules telles que les aldéhydes et les cétones, appelés produits d'oxydation secondaire, qui sont les véritables responsables de l'odeur rance et qui produisent une augmentation de la valeur de p-Anisidine.\

La formation de peroxydes, puis d'aldéhydes et de cétones peut se faire par plusieurs mécanismes:

- L'Auto-oxydation;
- La Photo-oxydation;
- Des réactions enzymatiques.

L'auto-oxydation est une réaction radicale dont le début est catalysé par la présence de ions métalliques, de peroxydes, de chaleur et de rayonnement UV. La photo-oxydation, en revanche, se produit par un mécanisme différent dans lequel intervient le rayonnement lumineux.

Par conséquent, pour contrôler l'état de rancidité hydrolytique et oxydative des produits de boulangerie, il est essentiel de déterminer la concentration d'acides gras libres (FFA), de peroxydes, aldéhydes et cétones (p-Anisidine) dans le produit fini et dans les matières premières utilisées pour leur préparation.

Contrôle analytique

Dans le laboratoire de recherche CDR ChemicalLab "Francesco Bonicolini" nous avons essayé de développer un système simple et rapide pour la détermination de la durée de conservation (shelf-life) des produits de boulangerie qui puisse être facilement utilisé par les entreprises alimentaires, même sur la ligne de production.

À cette fin, en utilisant le système d'analyse **CDR FoodLab®**, on a mené une étude qui a permis d'évaluer l'état de rancissement d'une série de produits de boulangerie soumis à stress thermique.

L'Étude

L'étude a été réalisé sur des muffins, des croissants, deux types différents de crèmes à tartiner aux noisettes et sur des biscuits "frollini"; pendant toute la durée de l'étude, tous ces produits ont été soumis à une température de 50 ±2 °C à l'intérieur d'une étuve pour accélérer leur processus de rancissement. Vous trouverez ci-dessous les valeurs nutritionnelles et notamment les matières grasses contenues dans les différents produits de boulangerie sélectionnées pour l'étude.

Valeurs moyennes	Pour 100 g
Énergie	2252 kJ 539 kcal
Graisses	30,9 g
dont: acides gras saturés	10,6 g
Glucides	57,5 g
dont: sucres	56,3 g
Protéines	6,3 g
Sel	0,107 g

Tableau 1. Valeurs nutritionnelles crème à tartiner 1

Valeurs moyennes	Pour 100 g
Énergie	2210 kJ 529 kcal
Graisses	30 g
dont: acides gras saturés	7,5 g
Glucides	55 g
dont: sucres	55 g
Protéines	9,2 g
Sel	0,2 g

Tableau 2. Valeurs nutritionnelles crème à tartiner 2

Valeurs moyennes	Pour 100 g
Énergie	2012 kJ 479 kcal
Graisses	19 g
dont: acides gras saturés	4,6 g
Glucides	68 g
dont: sucres	22 g
Fibres	2,6 g
Protéines	7,2 g
Sel	0,66 g

Tableau 3. Valeurs nutritionnelles biscuits "sablés"

Valeurs moyennes	Pour 100 g
Énergie	1825 kJ 437 kcal
Graisses	23 g
dont: acides gras saturés	5,1 g
Glucides	51 g
dont: sucres	30 g
Fibres	1,5 g
Protéines	5,7 g
Sel	0,75 g

Tableau 4. Valeurs nutritionnelles muffin

Valeurs moyennes	Pour 100 g
Énergie	1727 kJ 414 kcal
Graisses	23 g
dont: acides gras saturés	12,6 g
Glucides	40,1 g
dont: sucres	11,5 g
Fibres	4,1 g
Protéines	9,5 g
Sel	0,600 g

Tableau 5. Valeurs nutritionnelles croissants

Type de produit	T Type d'huile ou de graisse	Pourcentage total de graisse i
Crème à tartiner 1	<i>Huile de palme</i>	30,9%
Crème à tartiner 2	<i>Matière grasse lactique anhydre</i>	30%
	<i>Beurre de cacao</i>	
	<i>Huile de tournesol</i>	
Frollini	<i>Beurre</i>	19%
Croissants	<i>Margarine végétale</i>	
	<i>Beurre</i>	23%
Muffins	<i>Huile de tournesol</i>	
	<i>Huile de tournesol</i>	
	<i>Huile de coco</i>	23%
	<i>Beurre de cacao</i>	

Un échantillon de chaque produit de boulangerie a été prélevé de l'étuve à des intervalles réguliers et traité selon la méthode d'extraction de la matière grasse mise au point chez les laboratoires CDR pour ce type d'aliments.

La méthode d'extraction CDR de l'échantillon est simple, n'entraîne aucun risque pour l'opérateur et l'impact environnemental est réduit au minimum puisqu'il ne demande pas de solvants toxiques, de processus coûteux d'élimination des déchets ou de hottes aspirantes.

La méthode d'extraction des graisses prévoit de:

- peser 10g de produits (après trituration préalable au mixeur, le cas échéant)
- ajouter 5 mL EXTRAFLUID (cod. *300133)
- Bien agiter
- Chauffer le composé au microwave pour favoriser la dissolution des graisses,
- Centrifuger pendant environ 3 minutes et au moins 5000rpm

Le surnageant obtenu (Fig.1) par centrifugation du produit traité est utilisé pour l'analyse de l'acidité (pour les acides gras libres), des peroxydes (pour les produits d'oxydation primaire) et de la p-Anisidine (pour les produits d'oxydation secondaire).



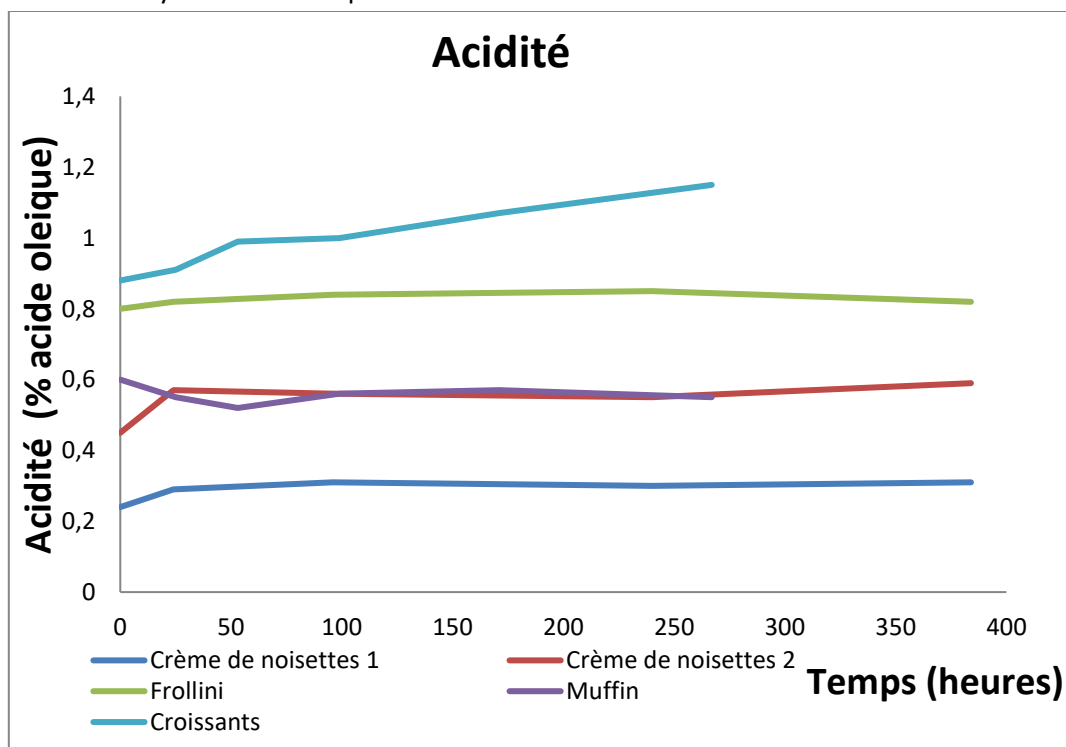
Ces analyses ont été effectuées rapidement et facilement par le système CDR FoodLab® qui permet de déterminer les paramètres en question tant sur les huiles et les graisses utilisées en tant qu'ingrédients, que sur la matière grasse extraite des produits finis, tels que les snacks, les biscuits, les crèmes à tartiner et les produits de boulangerie secs.

Par rapport aux méthodes classiques CDR FoodLab® permet d'analyser des micro-quantités d'échantillon. Cette caractéristique fait que, pour effectuer les analyses, il est suffisant d'extraire une quantité minimale (1-2 g) de matière grasse du produit de boulangerie dont on veut connaître l'état de rancissement.

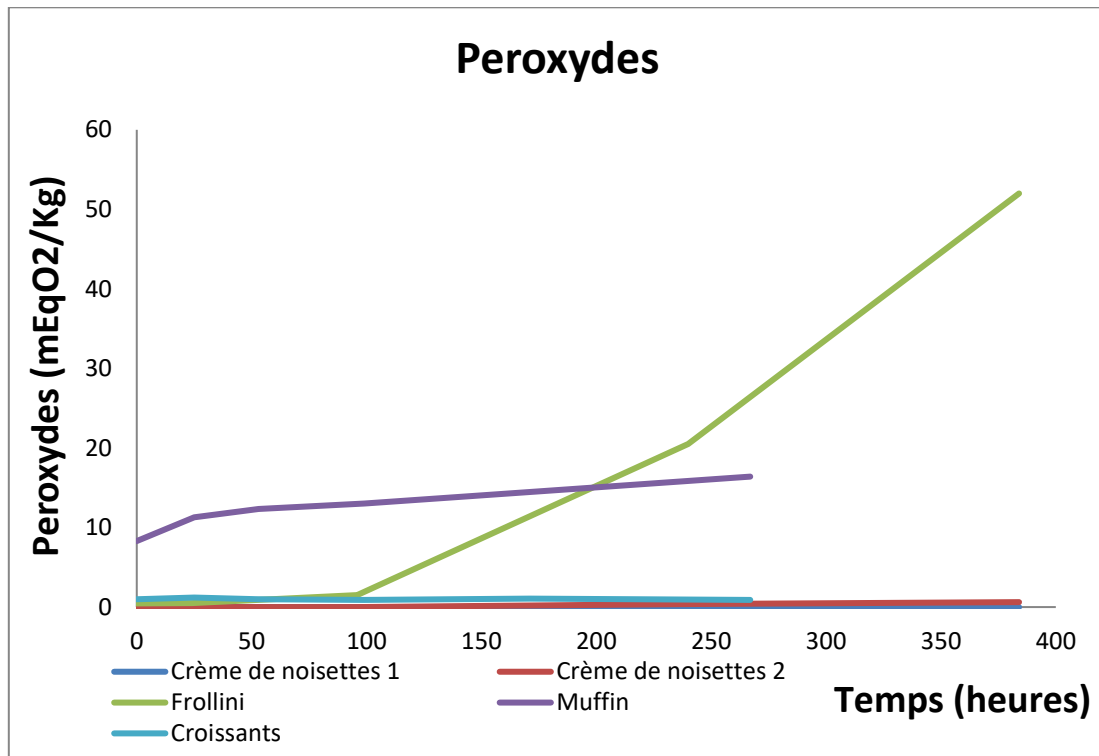
L'utilisation de méthodes classiques pour l'exécution de ces analyses ne serait pas envisageable, compte tenu de la quantité élevée de matière grasse qui devrait être extraite pour réaliser l'analyse.

Figure 1. Extraction de matières grasse par le système CDR FoodLab®

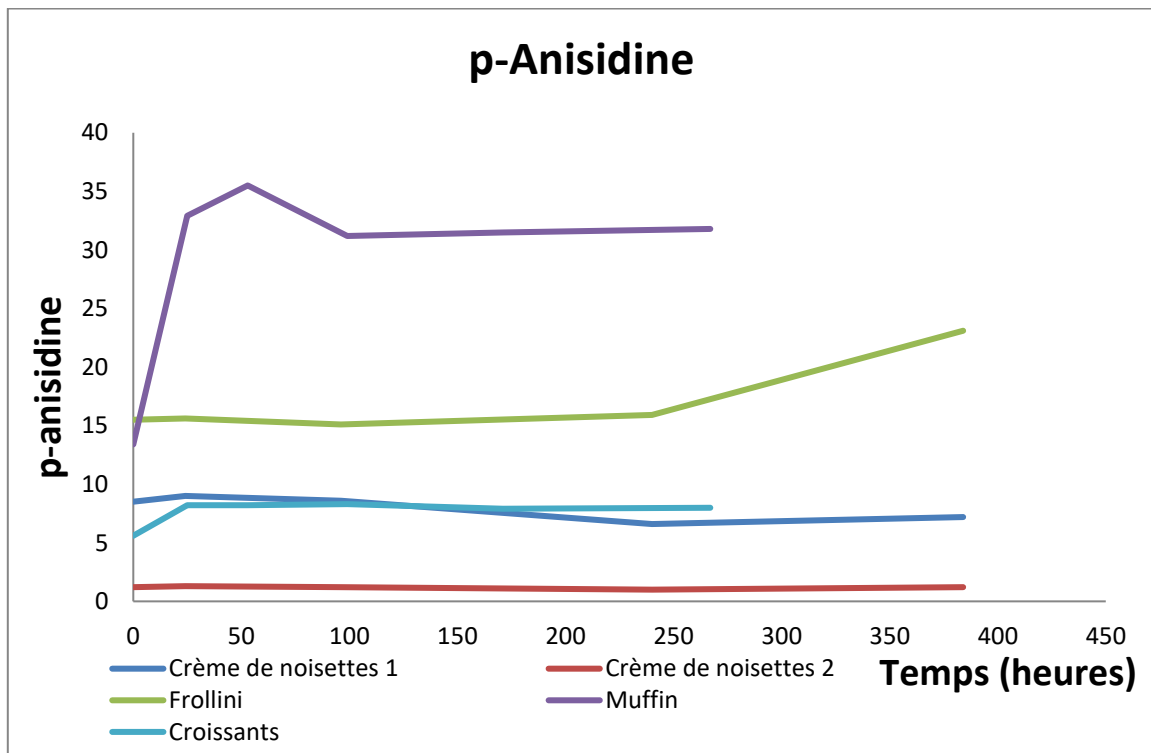
Voici les résultats des analyses effectuées pendant la réalisation de l'étude



Graphique 1. Analyse de l'acidité avec le temps sur la crème de noisettes 1, crème de noisettes 2, frollini, croissants et muffins



Graphique 2. Analyse des peroxydes dans le temps sur la crème de noisettes 1, crème de noisettes 2, frollini, croissants et muffin



Graphique 3. Analyse de la p-Anisidine dans le temps sur la crème de noisettes 1, crème de noisettes 2, frollini, croissants et muffin

Analyse des données

Comme le montrent les graphiques, les échantillonnages et donc l'analyse des crèmes à tartiner et des frollini, par rapport aux autres produits, ont duré plus longtemps et les délais entre les prélèvements ont été augmentés. La raison de ceci est que l'on a remarqué que ces produits étaient particulièrement stables par rapport aux autres.

Pour ce qui est de l'acidité, une certaine stabilité de tous les produits a été constatée, à l'exception des croissants pour lesquels on a observé une augmentation, due probablement au pourcentage d'humidité plus élevé du produit par rapport aux autres. Les fluctuations des valeurs d'acidité que l'on peut observer sur le graphique, autour d'une valeur constante, peuvent être attribuées au fait que chaque analyse a été effectuée sur un échantillon différent, vu qu'il est nécessaire d'analyser le produit immédiatement après l'ouverture de l'emballage et que chaque produit est emballé individuellement.

Par contre, en analysant les résultats de l'analyse des peroxydes, on peut observer l'extrême stabilité tant des crèmes à tartiner que des croissants, alors qu'une légère augmentation des peroxydes a été constatée dans les muffins et une croissance exponentielle dans les frollini.

L'examen des données relatives à la p-Anisidine dans le cas des crèmes à tartiner montre une différence dans la valeur de ce paramètre. La crème à tartiner 2 part d'une valeur de p-Anisidine inférieure qui reste constante pendant toute la durée du test. La crème à tartiner 1 au contraire part d'une valeur de p-Anisidine plus élevée pour ensuite diminuer légèrement dans la phase finale. Cette diminution peut s'expliquer par une perte due à la volatilité des produits d'oxydation secondaire ou bien par une réaction chimique des produits durant le test.

Dans le cas des croissants, on peut observer une augmentation de p-Anisidine qui, après peu de temps, se stabilise à une valeur constante. Dans le cas des frollini la valeur reste constante jusqu'à environ 200 heures, puis commence une montée linéaire. Les Muffin subissent une oxydation secondaire soudaine dans la phase initiale de stress, et la donnée de p-Anisidine a presque triplé en environ 50 heures de stress sur le produit. Cette valeur diminue de quelques unités dans la continuation du test de stress. Dans ce cas également, comme pour la crème à tartiner 1, on peut supposer une réduction due à la réaction chimique des composés volatils qui se sont formés.

Conclusions

L'état de rancissement d'un produit fini peut être déterminé par l'analyse de l'acidité, des peroxydes et de la p-Anisidine dans la matière grasse qui le compose.

La réalisation de ce panel d'analyses permet donc d'entreprendre des recherches sur la manière pour améliorer la qualité et la stabilité dans le temps du produit et augmenter sa durée de conservation.

En extrayant une quantité minimale de matière grasse par le système mis au point dans les laboratoires de recherche CDR, il est possible de déterminer la durée de conservation d'un produit fini, de manière simple et rapide grâce au système d'analyse CDR FoodLab®. Ce système permet de déterminer en quelques minutes et de manière simple les paramètres en question, tant sur les huiles et les graisses utilisées comme ingrédients que sur les produits finis, tels que snacks, biscuits, crème à tartiner et produits de boulangerie secs, par une simple méthode photométrique.

Le système d'extraction mis au point par CDR permet d'effectuer, de manière simple et rapide, l'extraction de l'échantillon à analyser évitant tous risques pour l'opérateur et l'environnement.

Grâce à CDR FoodLab® il est possible d'analyser même le lactose pour les produits "sans lactose", la teneur en alcool du produit fini et des solutions alcooliques utilisées pour sa conservation en fournissant un tableau complet d'analyses utiles au contrôle de qualité des produits de boulangerie et des crèmes à tartiner. Les analyses sont effectuées de manière simple et rapide même sur la ligne de production sans l'aide de personnel expert dans les techniques de laboratoire.

Contrairement aux méthodes classiques ou de référence, cette méthode ne prévoit pas de titrages et de longs temps d'analyse, de verrerie, d'étalonnage et d'entretien de l'instrument. Les résultats sont liés à ceux des méthodes de référence. Grâce à CDR FoodLab® en 5 minutes seulement il est possible d'effectuer des analyses de l'acidité, des peroxydes et de p-Anisidine sur l'huile et la graisse en tant que matière première ou sur celle extraite du produit fini.

Le système d'analyse CDR FoodLab® est une aide appréciable pour les entreprises de toutes tailles fabriquant des produits de boulangerie parce qu'il simplifie et accélère le contrôle qualité, des matières premières au produit fini, et facilite la recherche pour améliorer la durée de conservation de ce type de produits parfois très complexes.

