

Mesure et modélisation des cinétiques réactionnelles dans les produits carnés

- Intérêt de l'outil Simulox

A. Kondjoyan, J.D. Daudin, J. Sicard, P.S. Mirade
INRA- Unité Qualité des Produits Animaux



Qualité de la viande crue + Energies → **μorganismes**

↓ Recette : ingrédients, huile...



Réactions d'Oxydation & Maillard

Autres Réactions et Phénomènes Physiques

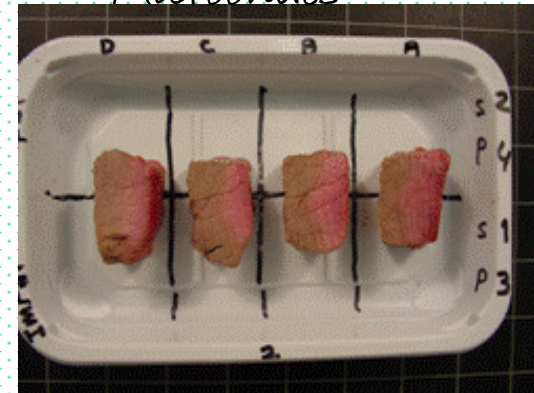
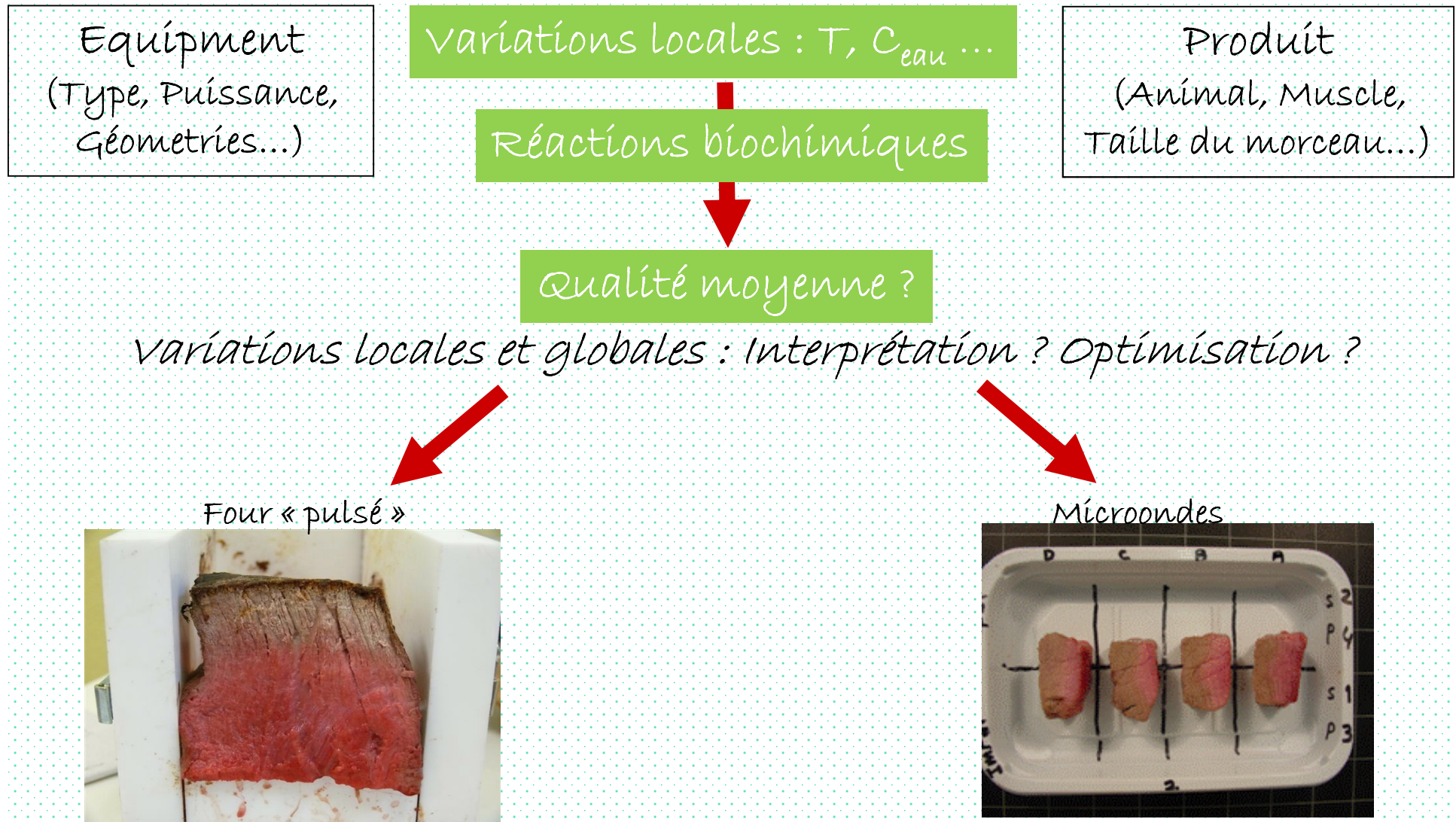
Nutrition et Santé
Biodisponibilité AAs, peptides
Pertes en μnutriments l (Vit, Fe...)
Oxydation des lipides...
Toxicité (AAHS, MDA...)

Sensoriel
Texture
Couleur
Flaveur
Saveur

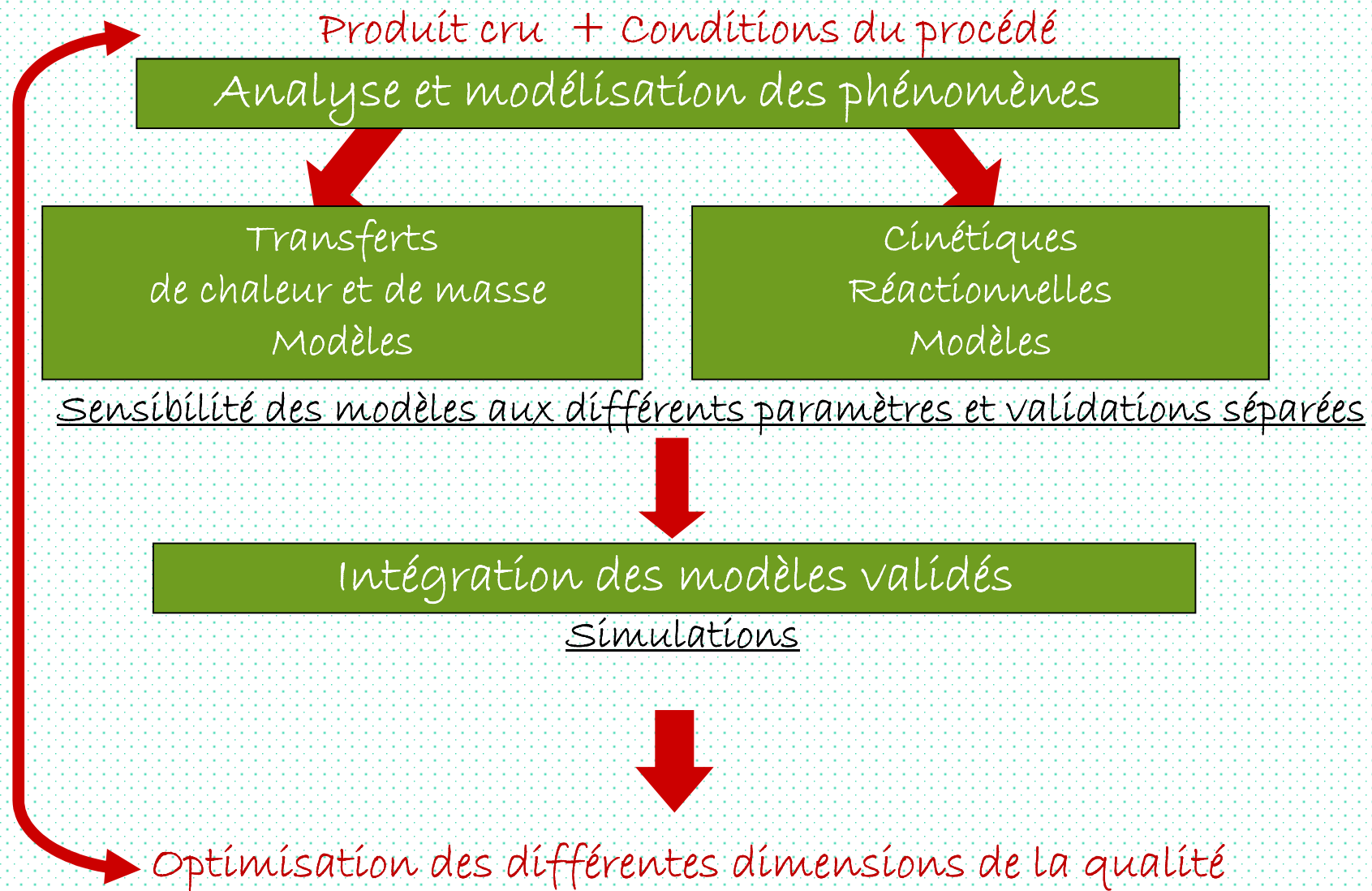
Type de Consommateur
Goûts, Mode de vie,
Besoins Nutritionnels...

Acceptabilité

Hétérogénéités à la cuisson dans la viande

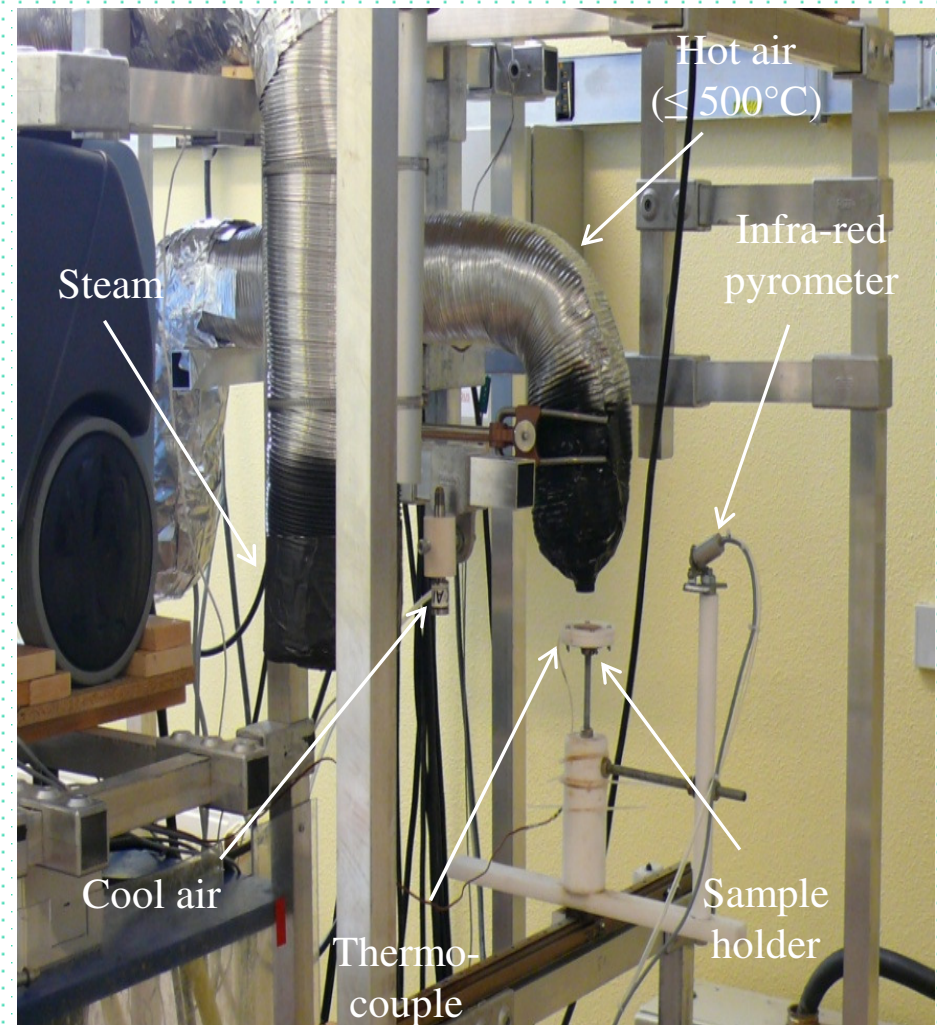
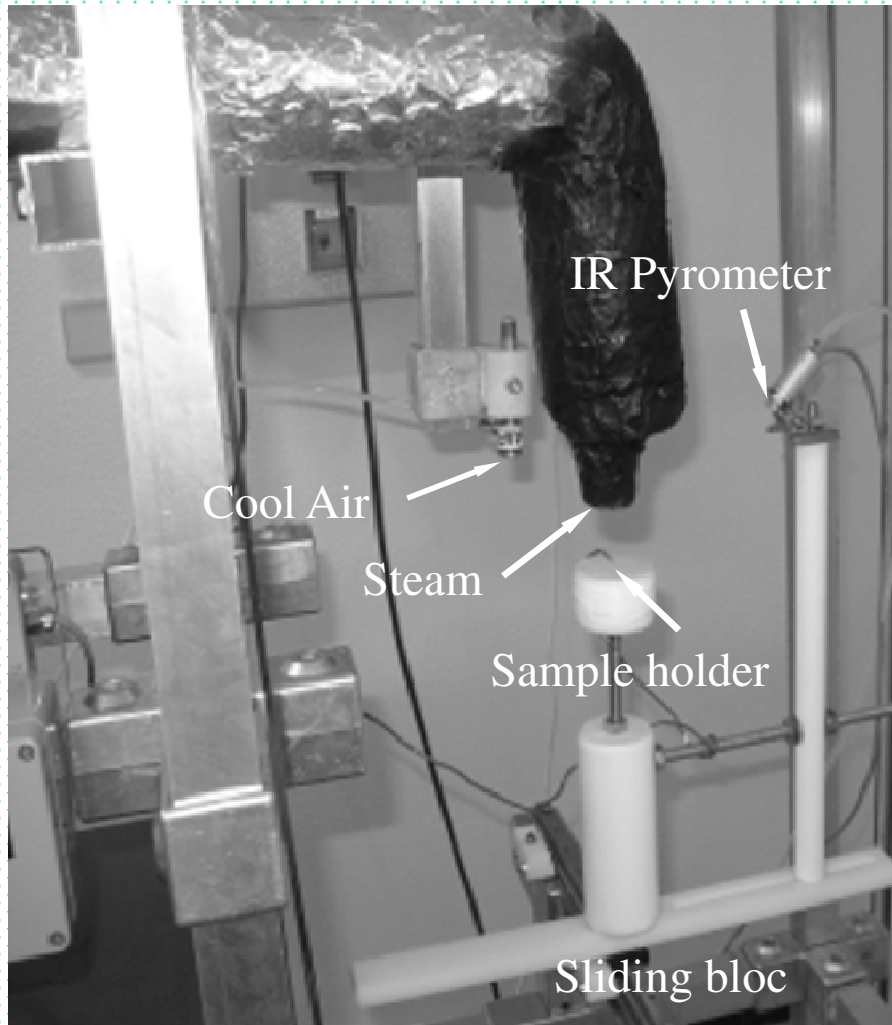


Vers une approche cartésienne des phénomènes ?



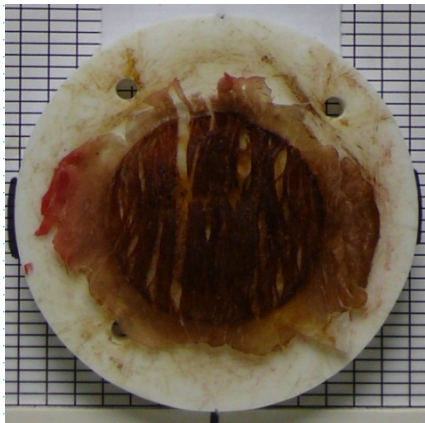
Travailler sur des produits réels

Etudes des cinétiques réactionnelles dans des aliments solides plus ou moins déshydratés

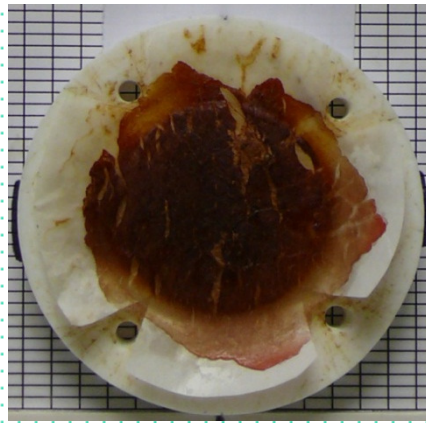


Mesure cinétique sur des tranches
« Equivalentes à une croûte homogène ? »

5 min 191°C



7 min 195°C



10 min 201°C

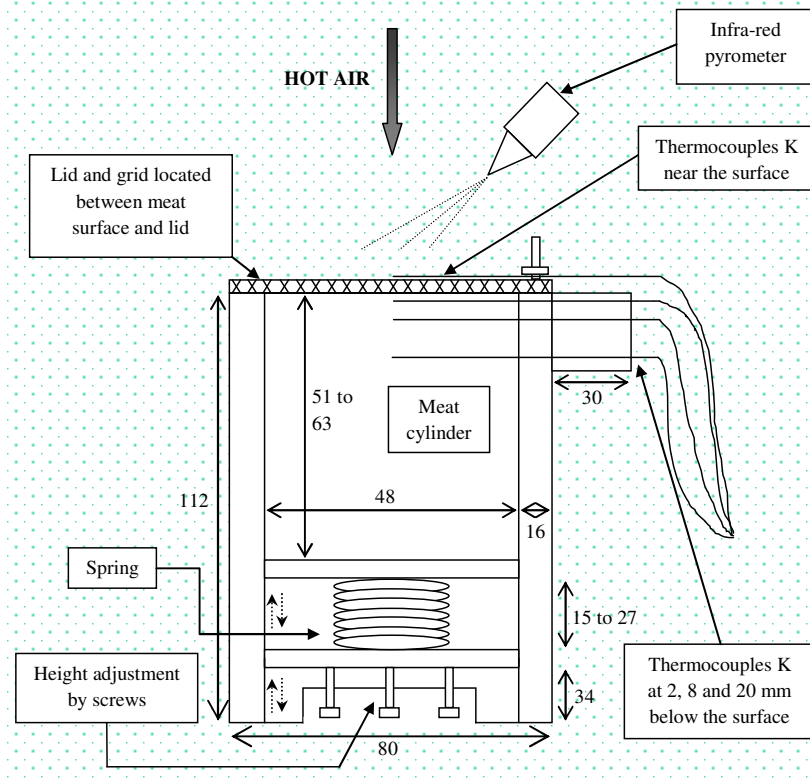


→ Temps jusqu'à
20 min.

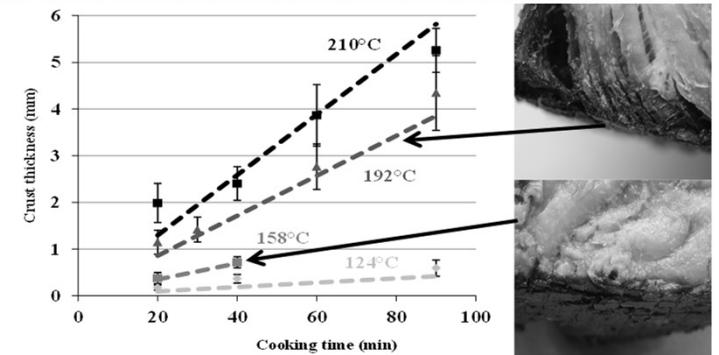
Limite expérimentale en terme d'étude cinétique

Formation de la croûte (simulation four)

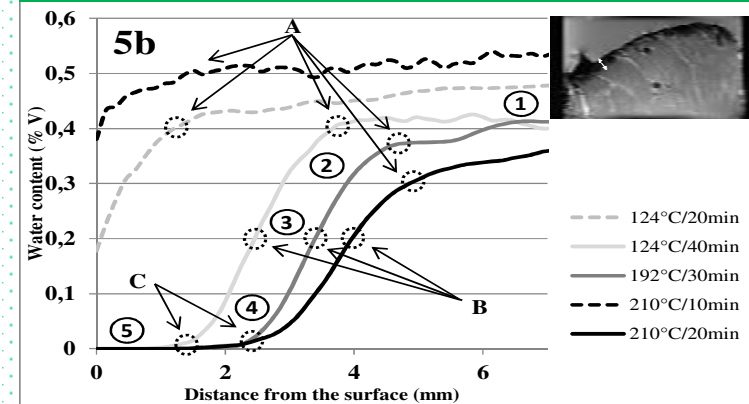
Dispositif permettant la mesure des températures sous un jet impactant



Microscopie épaisseur de la zone colorée

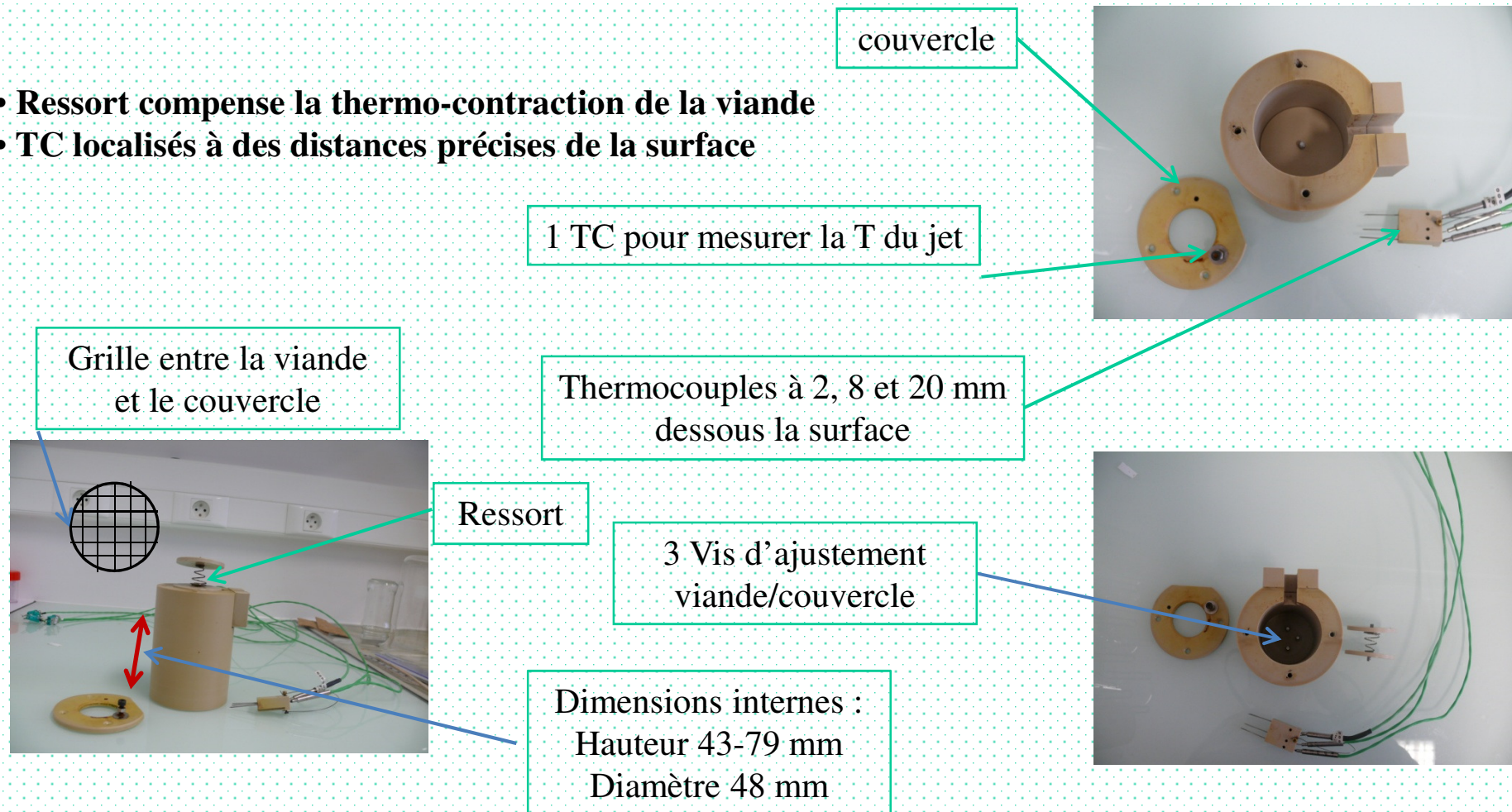


IRM du proton, profil de teneur en eau



Montage pour l'étude des réactions dans une croûte en formation

- Ressort compense la thermo-contraction de la viande
- TC localisés à des distances précises de la surface



Modéliser la formation des AAH à partir d'une cinétique du 1er ordre et d'une relation d'Arrhenius

Air sec ou vapeur surchauffée

Formation

$$C_t = (A + BT) k \exp(-k(t - t_0)) \delta t + C_{t-1}$$

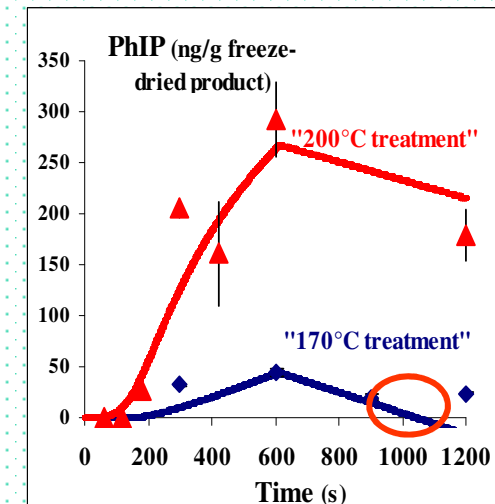
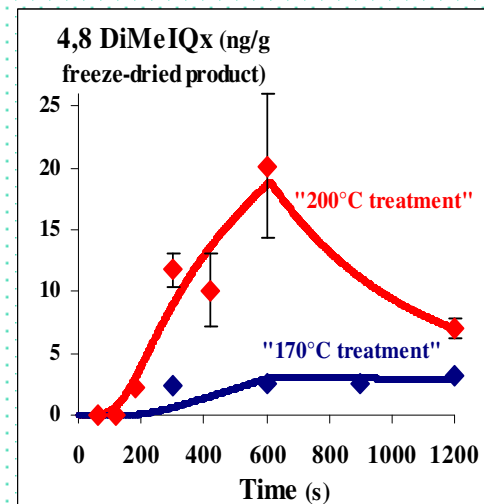
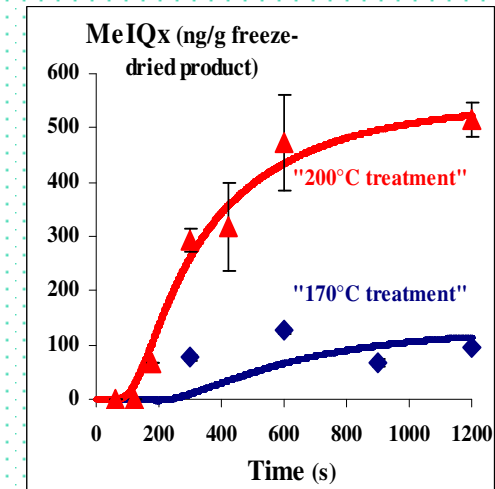
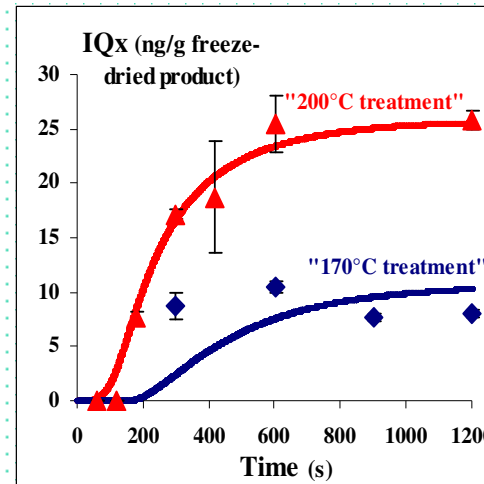
$$k = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

Dénaturation

$$C_t = (-k_2)(C_{\max} - C_{\infty}) \exp(-k_2(t - t_{\max})) \delta t + C_{t-1}$$

KONDJOYAN et al. Food Chemistry, 119(1), 19-26. (2010)

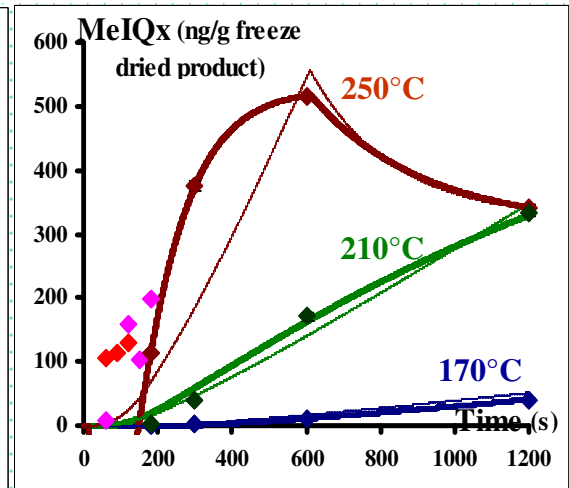
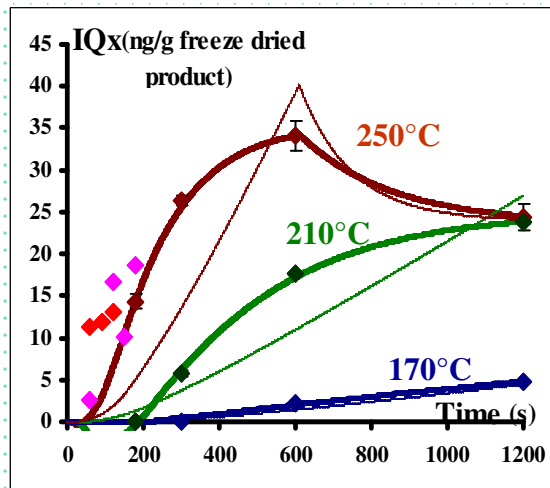
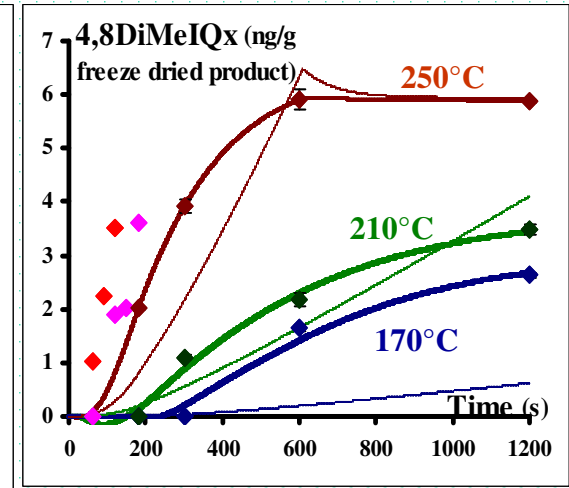
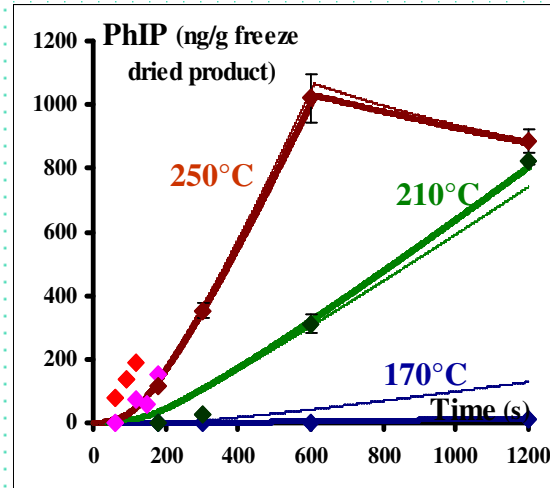
KONDJOYAN et al. Food Chemistry, 123(3), 659-668. (2010)



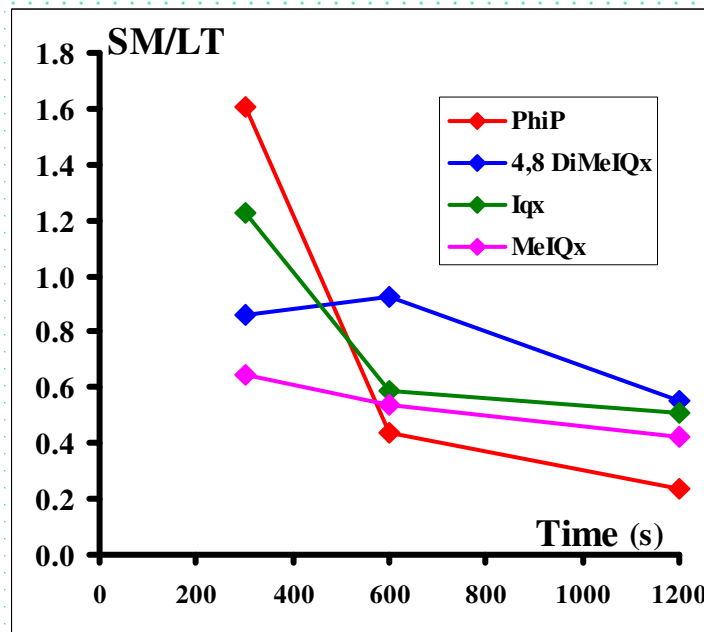
Formation de carcinogènes - Effet de l'activité de l'eau

Utilisation de jets d'air sec

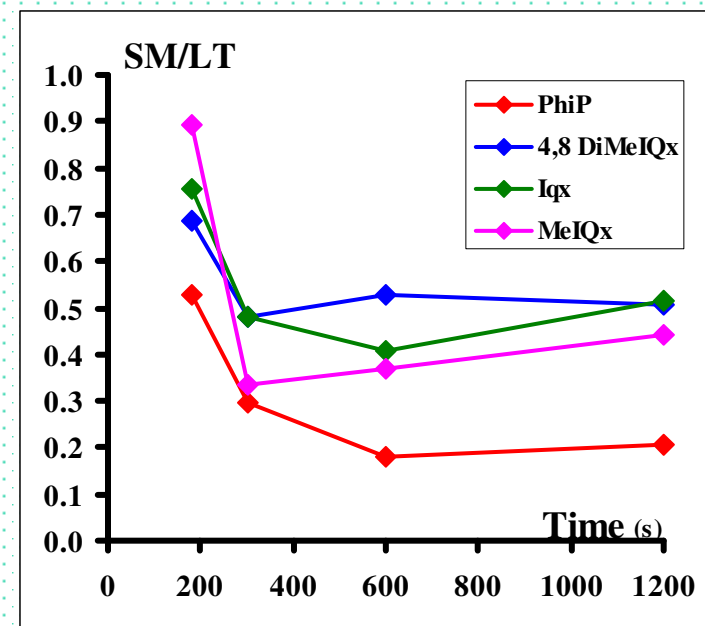
Effet de l'activité de l'eau sur
la formation et la dégradation des
AAHs



Effet du type de muscle sur la cinétique réactionnelle



Air sec 210°C



Air sec 250°C

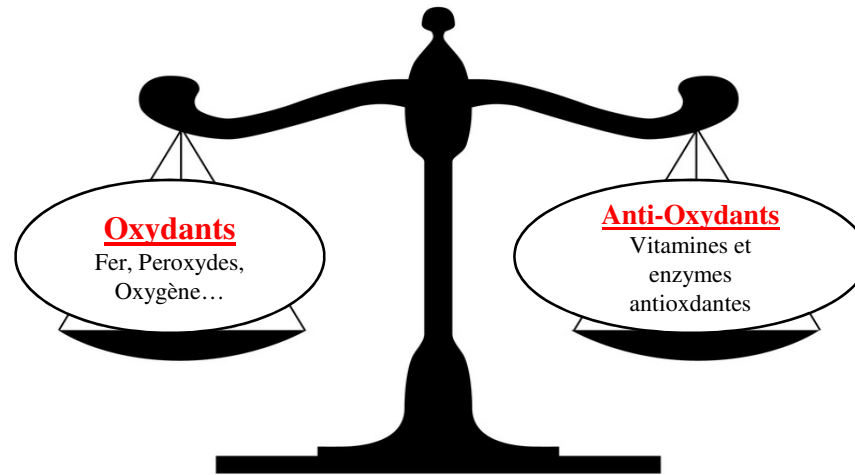
Cause : composition en précurseurs, environnement réactionnel, transfert de jus local ?
A priori surtout transferts d'eau mais difficile d'éliminer les deux autres causes...

Analyser un schéma
réactionnel complet

- milieux liquides modèles

Du vivant de l'animal

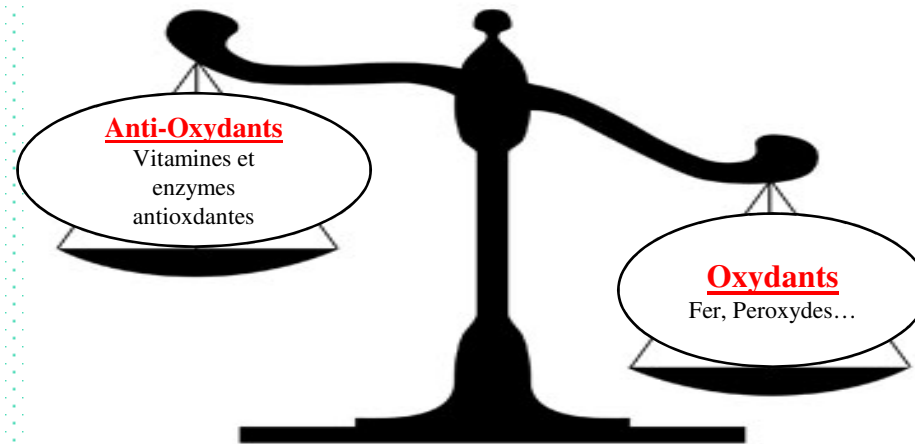
Oxydation de la viande = f (potentiels oxydant et antioxydant du muscle)



Equilibre entre les potentiels oxydant et antioxydant

→ Peu d'oxydation (sauf processus inflammatoires, certaines pathologies, exercice musculaire intense)

Après la mort de l'animal



Déséquilibre en faveur du potentiel oxydant

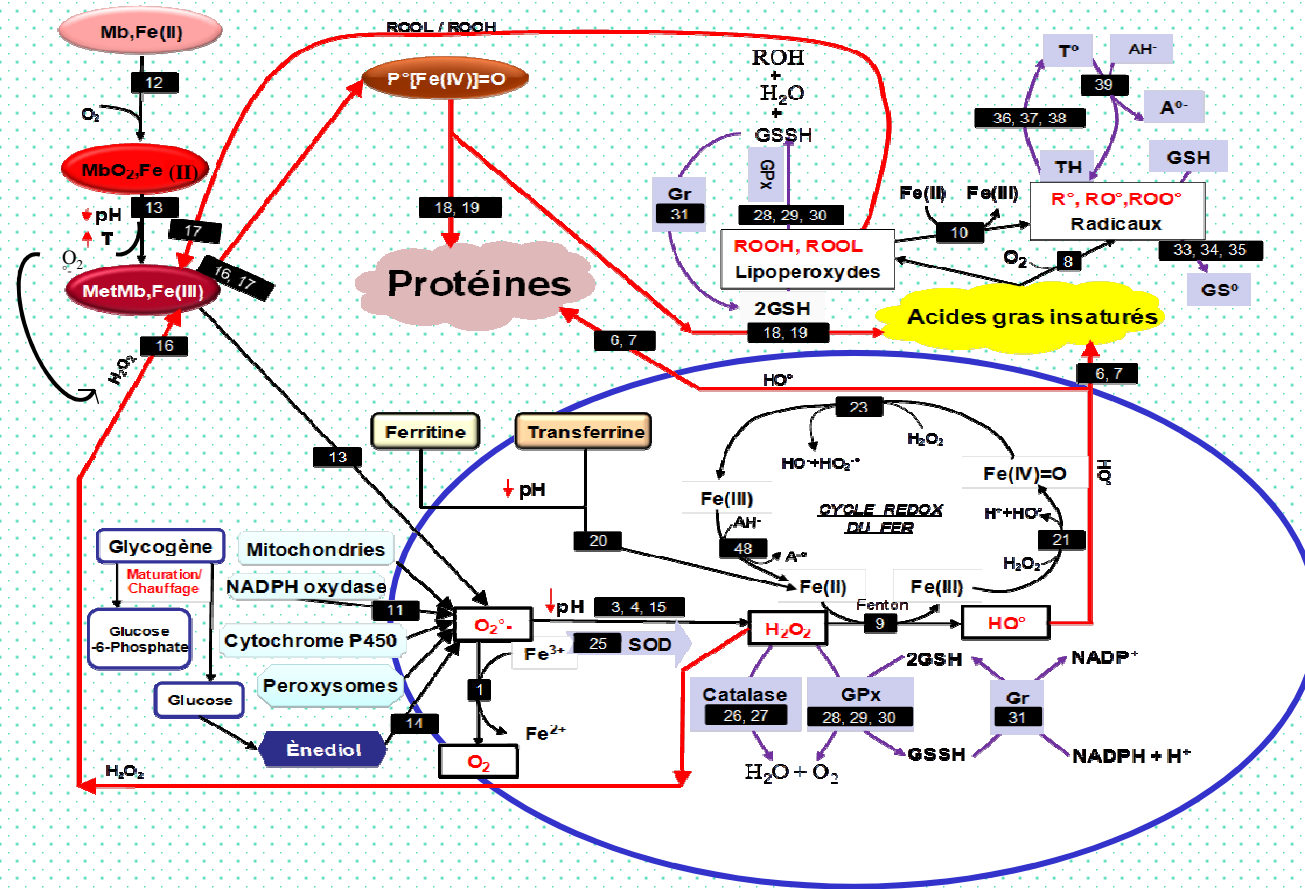
Lors de la conservation (à 4°C; sous vide, à l'air ou sous atm. modifiée)

→ Oxydation plus ou moins rapide des lipides et des protéines

Lors des procédés de transformation (cuisson, salaison, marinade....)

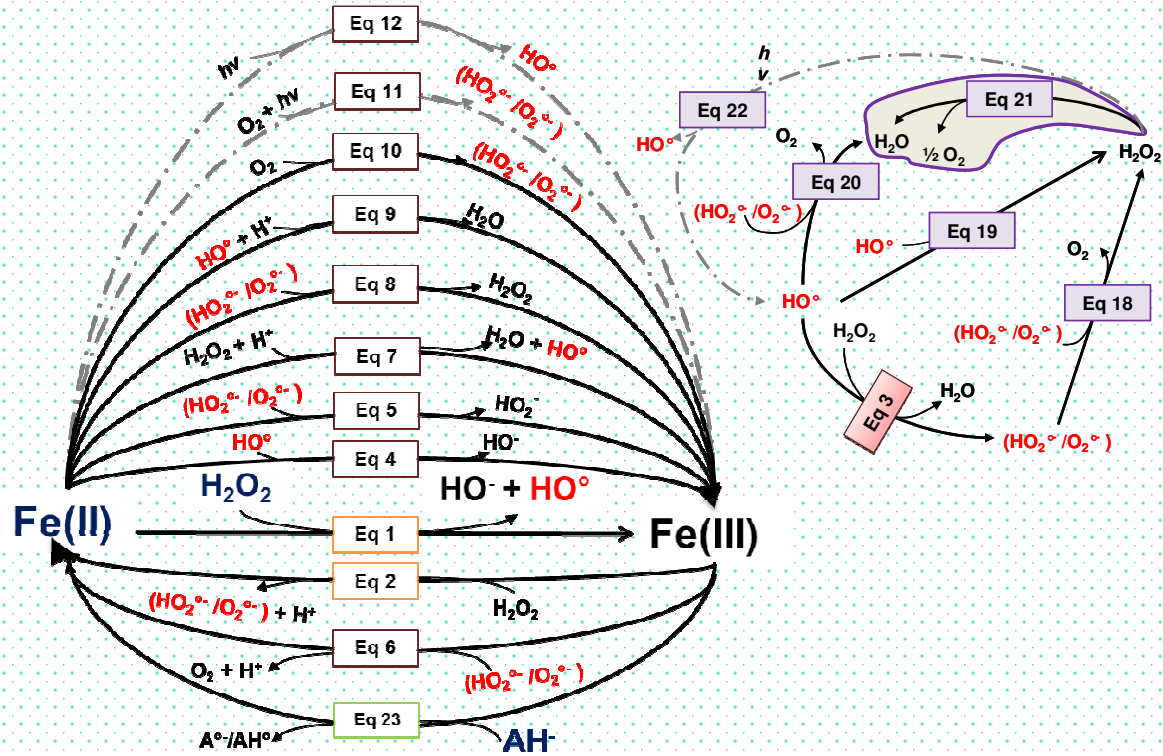
→ Oxydation rapide des lipides et des protéines

Formation des radicaux libres et effets sur l'oxydation des protéines et des lipides



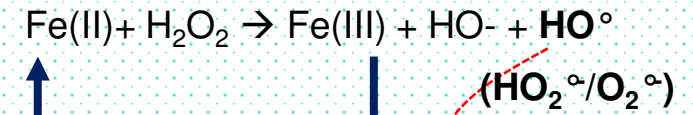
Réactions d'oxydation catalysées par le Fer

- Présence d'antioxydants - Effets sur les Acides Aminés



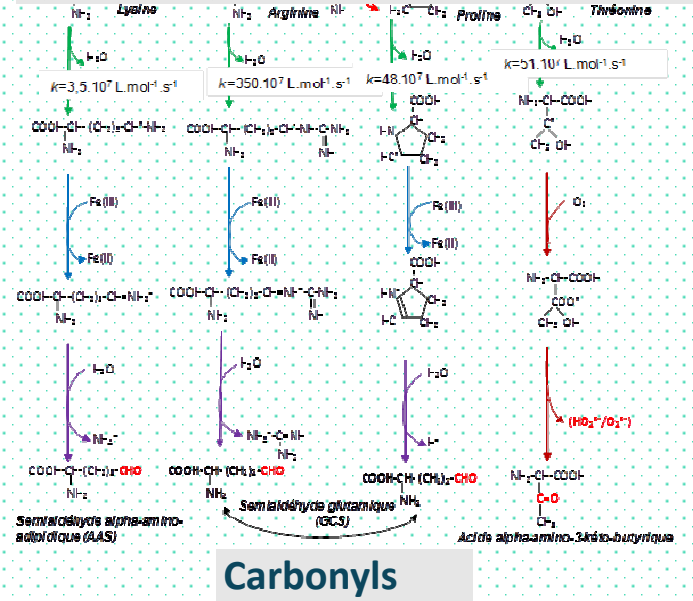
PROMEYRAT PhD 2013

1 Chimie de Fenton



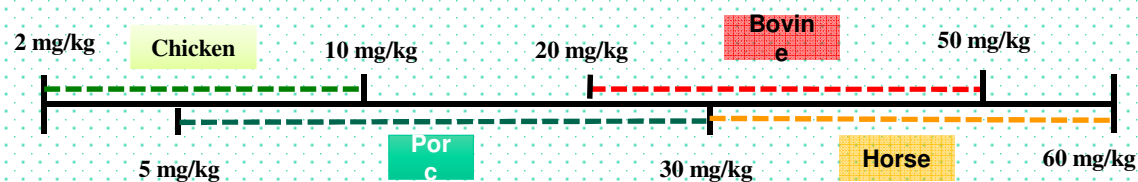
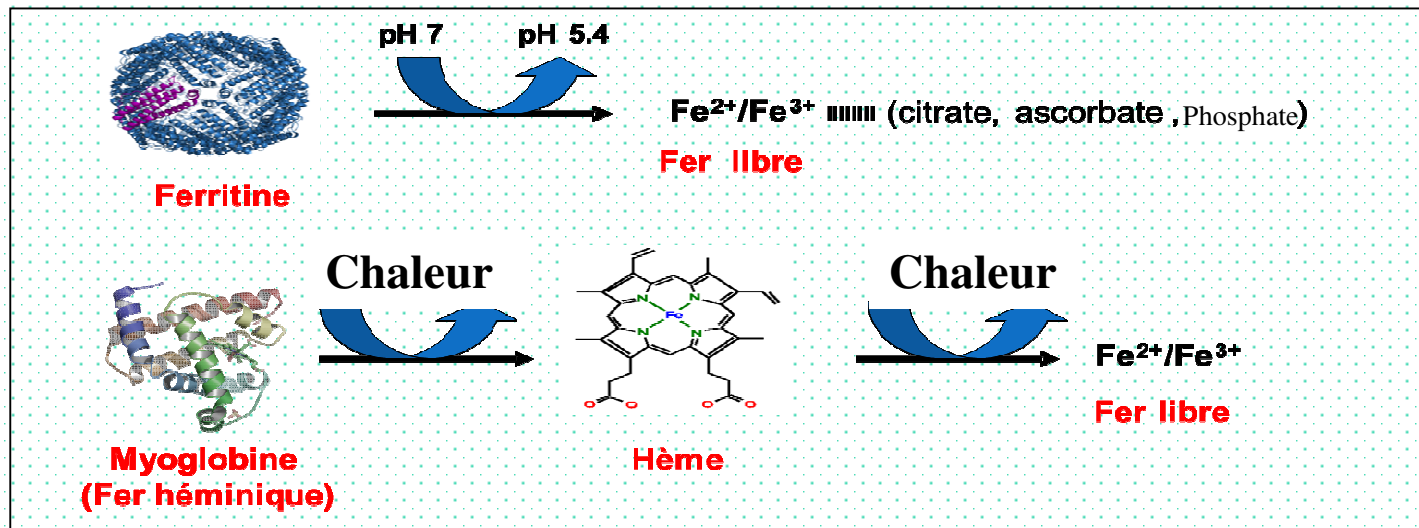
2 Ascorbate

Lysine Arginine Proline - Threonine



Carbonyls

Les différentes formes de Fer dans la viande



Avec des pourcentages variables de fer libre et héminique

Milieu modèle mimétique de la viande



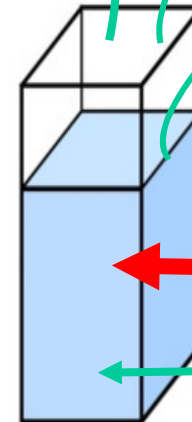
Autres : **Chlorure, antioxydant...**

H₂O₂

Fer

VARIABLES

- **T°C** (4→60°C)
- **Fer** (50→600 μM)
- **H₂O₂** (200→2000 μM)
- **pH** (3,5; 5; 6,5)
- **Chlorure** (15 à 342 mM)
- **Antioxydants**

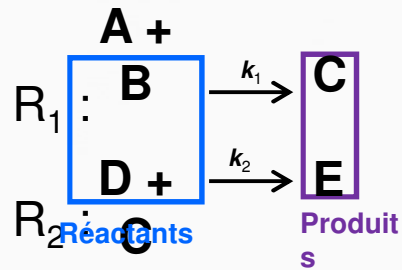


Tampon phosphate
40mM

pH6

Sondes
NBT→O₂^{•-}
Téréphtalate→
HO°

Modélisation Stoechio-cinétique - le modèle « Simulox »



Matrice résultante = Matrice produit - Matrice réactant

Matrice résultante					
	A	B	C	D	E
R ₁	-1	-1	1	0	0
R ₂	0	0	-1	-1	1

Equation différentielle

[A] à t ₀	$\left. \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= \frac{d[B]}{dt} = -1 \cdot V_1 + 0 \cdot V_2 = -k_1 [A]^1 [B]^1 \\ \frac{d[C]}{dt} &= 1 \cdot V_1 - 1 \cdot V_2 = k_1 [A]^1 [B]^1 - k_2 [C]^1 [D]^1 \\ \frac{d[D]}{dt} &= -1 \cdot V_2 = -k_2 [C]^1 [D]^1 \\ \frac{d[E]}{dt} &= 1 \cdot V_2 = k_2 [C]^1 [D]^1 \end{aligned} \right\}$
[B] à t ₀	
[C] à t ₀	
[D] à t ₀	
[E] à t ₀	$\Delta t = \text{petit}$

Nombre important d'équations différentielles → beaucoup de calculs sur des Δt pour avoir des concentrations en composés sur 30 minutes .

V_1 et V_2 → vitesses des 2 réactions

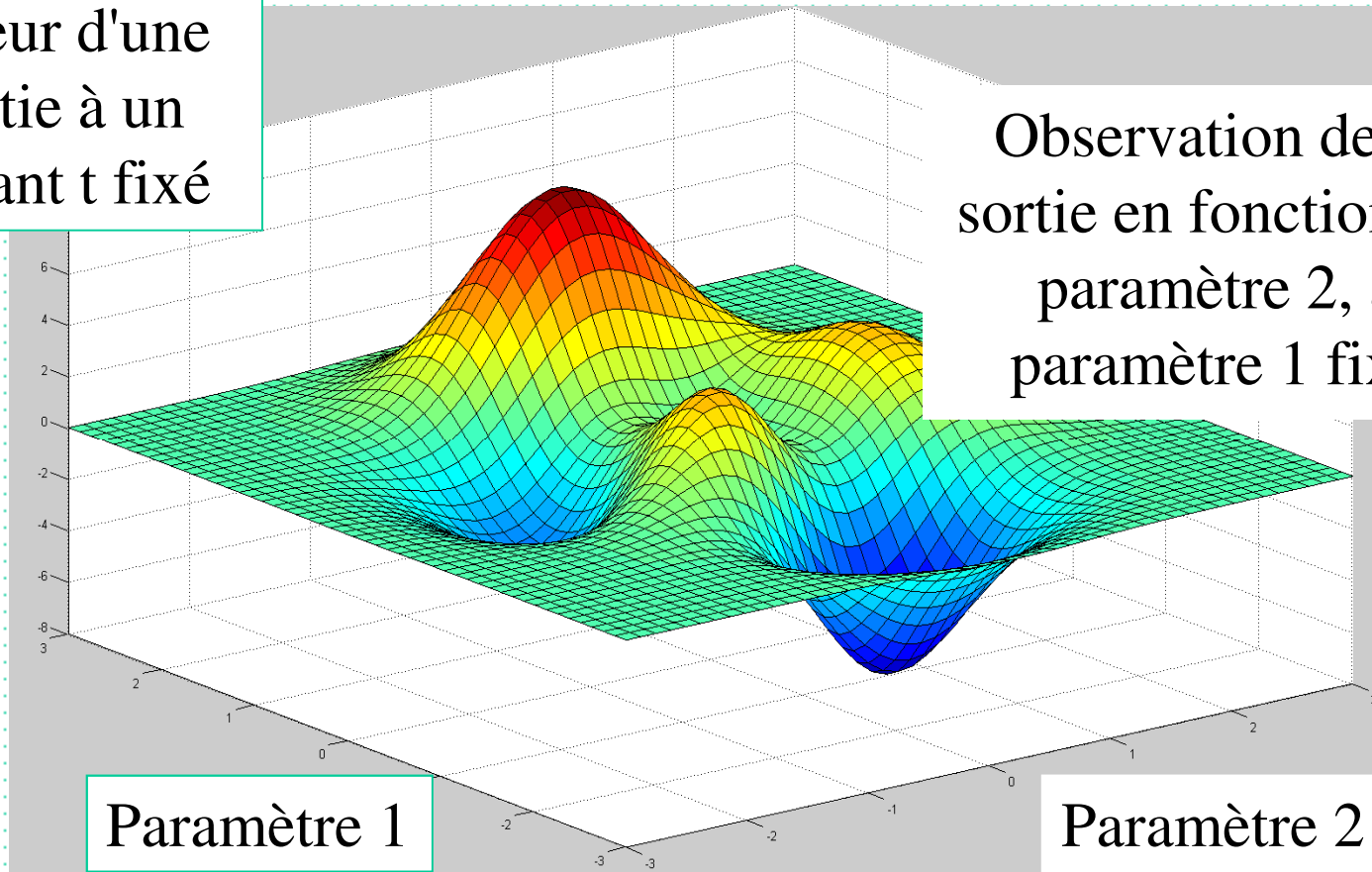
$$V_1 = k_1 [A]^1 [B]^1 [C]^0 [D]^0 [E]^0 = k_1 [A]^1 [B]^1$$

$$V_2 = k_2 [A]^0 [B]^0 [C]^1 [D]^1 [E]^0 = k_2 [C]^1 [D]^1$$

Analyse de sensibilité locale

Valeur d'une
sortie à un
instant t fixé

Observation de la
sortie en fonction du
paramètre 2, à
paramètre 1 fixé



Analyse de sensibilité locale

Avantages :

- ✓ intuitif
- ✓ calculs rapides

Inconvénients :

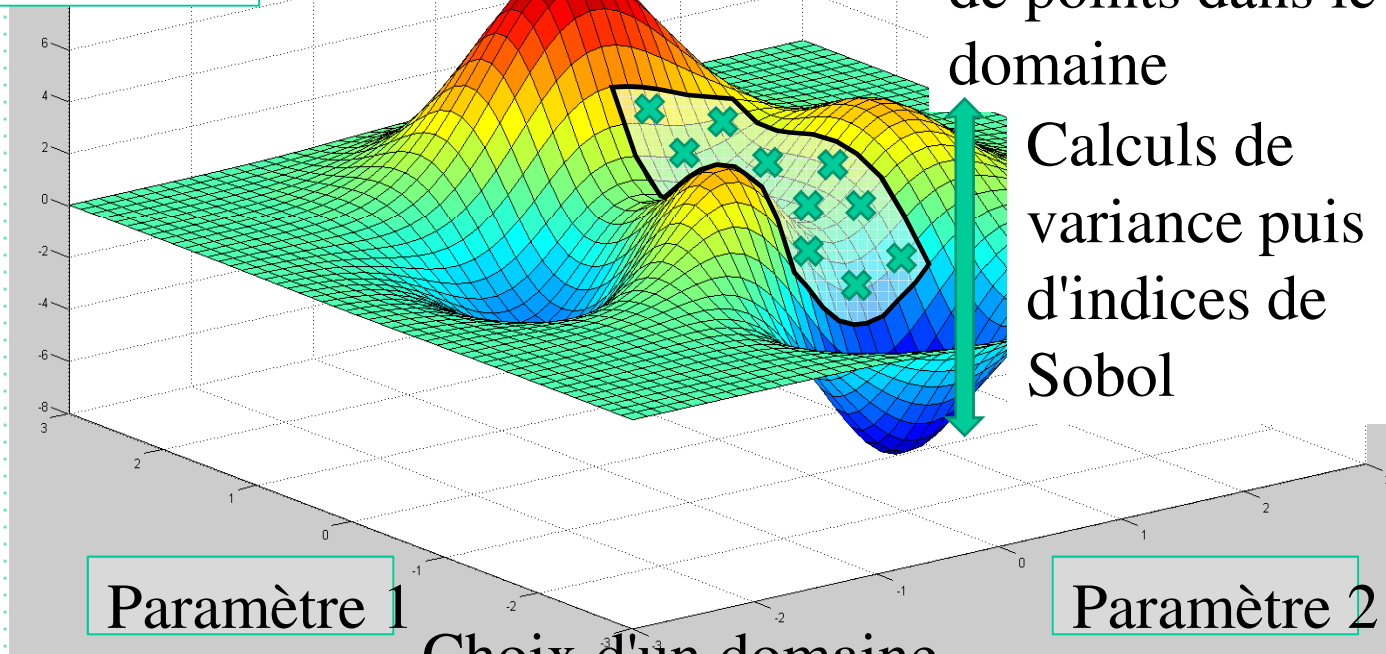
- ✓ ne permet pas de visualiser les variations simultanées de plusieurs constantes de vitesse
- ✓ traitement des résultats difficile dans le cas d'un grand nombre de sorties et sur plusieurs temps
- ✓ non adaptée à un espace large (nombreux paramètres)

Analyse de sensibilité Globale

Valeur d'une
sortie à un
instant t fixé

Tirage aléatoire
de points dans le
domaine

Calculs de
variance puis
d'indices de
Sobol

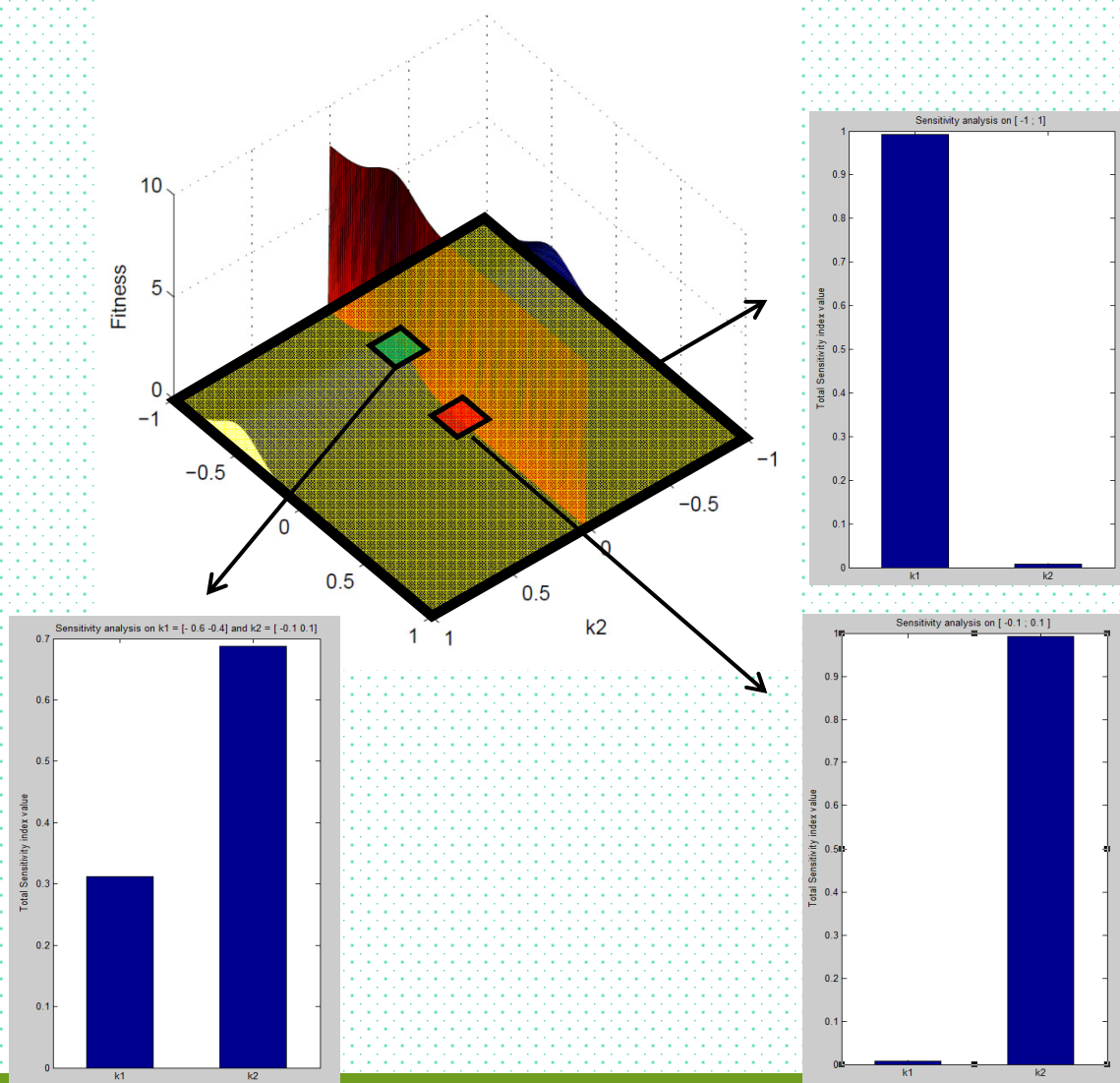


Paramètre 1

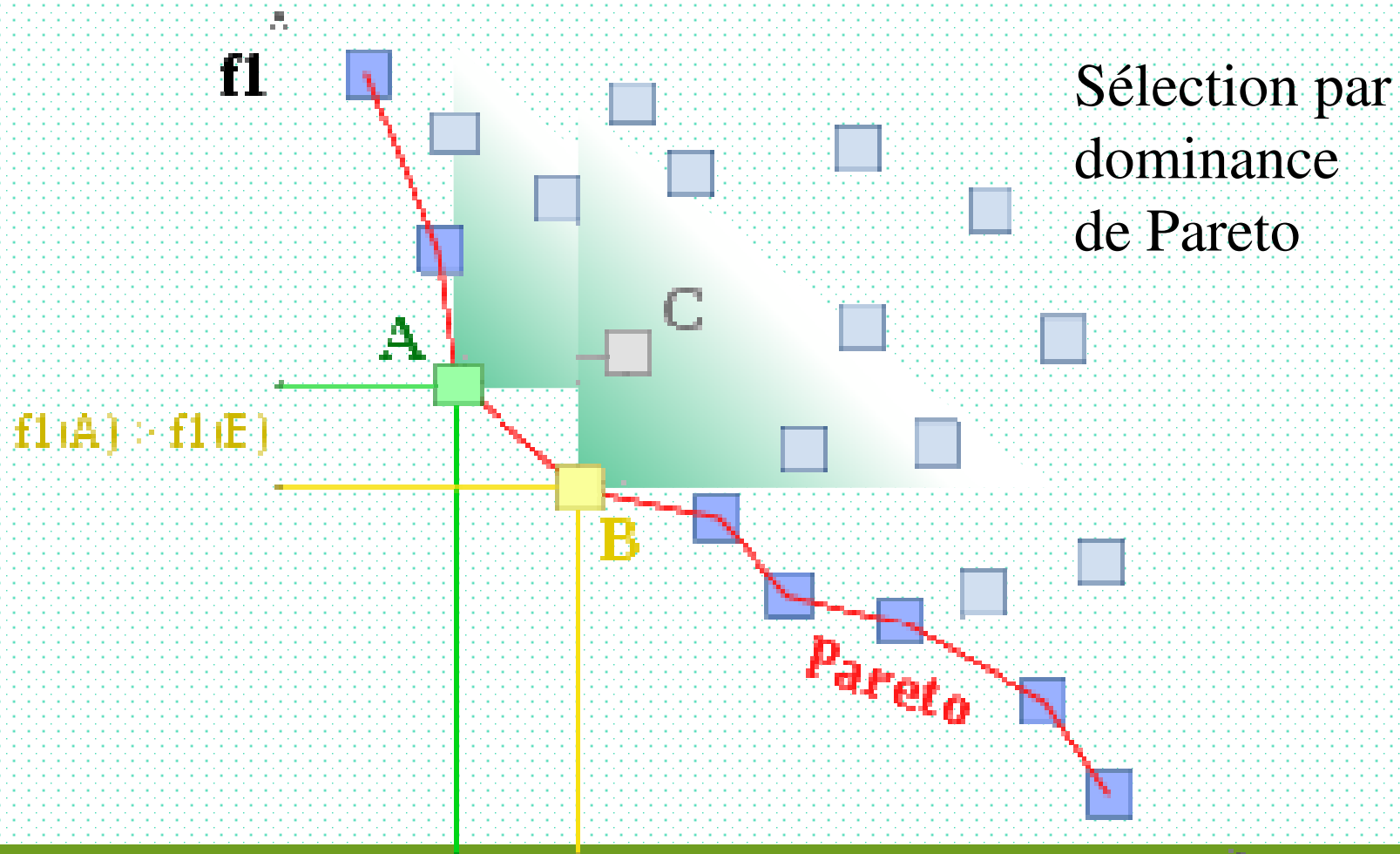
Paramètre 2

Choix d'un domaine
pour faire l'étude de
sensibilité

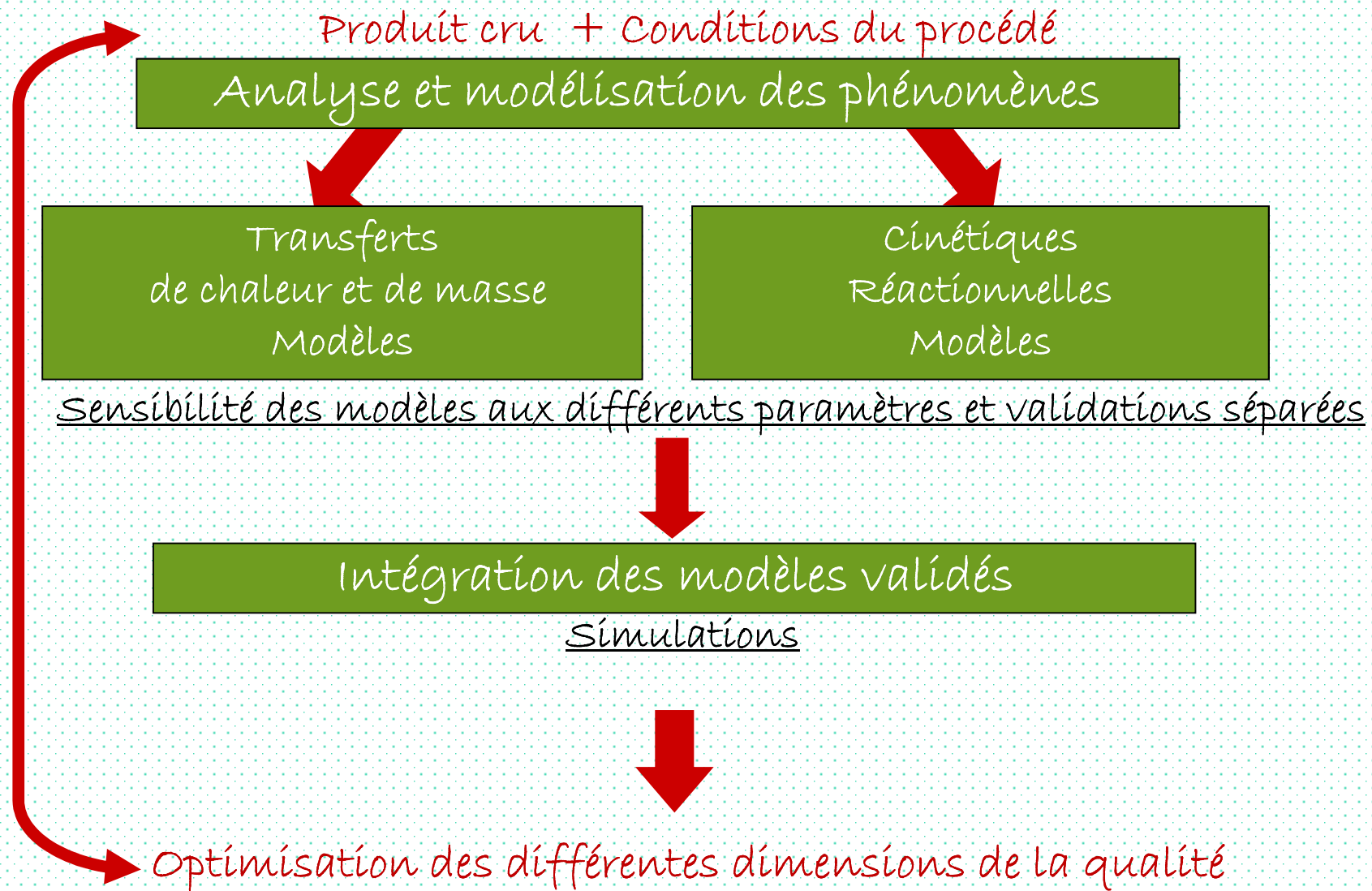
Attention l'AS fournit 1 valeur moyennée sur 1 zone



Algo évolutionnaires et analyse du front de Pareto



Vers une approche cartésienne des phénomènes ?



Conclusion

- Prédire la qualité des viandes demande de modéliser les cinétiques des réactions d'oxydation et de Maillard qui dépendent fortement de la température
- Les systèmes réactionnels sont complexes et les constantes réactionnelles pas toujours connues
- Dans la réalité les transferts chaleur-matière et les réactions sont couplés
- Étudier les cinétiques ne peut se faire qu'en système modèle et le plus homogène possible \implies systèmes exp. spécifiques
- Travailler avec des spécialistes de l'optimisation et des chimistes
- Simulox + BD \implies renforcer la démarche et les collaborations

MERCI DE VOTRE ATTENTION

