

*Communauté française de Belgique*

**FACULTE UNIVERSITAIRE DES SCIENCES AGRONOMIQUES DE  
GEMBLoux**

**Contribution à l'étude du vieillissement physico-  
chimique de produits prégélatinisés obtenus par  
technologie roller et développement d'une méthode  
d'analyse de leurs volatils par TD-GC-MS**

Travail de fin d'études

Année académique 2008-2009

Présenté par : Cécile Mertens

Promoteur : Prof. C. Blecker

En vue de l'obtention du grade de Bio-ingénieur en Chimie et Bio-industries

## RESUME

Ce travail constitue une première approche des phénomènes responsables du vieillissement de produits céréaliers partiellement hydrolysés et pré-gélatinisés. A notre connaissance, ce sujet n'a encore jamais fait l'objet d'études. Tout d'abord, les propriétés physico-chimiques d'un produit à base de riz ont été suivies lors des vieillissements naturels et accélérés (55°C – 12 % HR). Il en est ressorti que l'évolution des propriétés était probablement due à l'oxydation et la dénaturation des protéines et la dépolymérisation de l'amidon. Ensuite, il a été étudié l'influence de paramètres chimiques (ajout d'additifs alimentaires E170 et E340ii), physiques (réduction de la granulométrie) et biologique (choix de la céréale blé) sur l'évolution du produit. Les additifs utilisés auraient un rôle d'antioxydants à température élevée ; la diminution de granulométrie ralentit le vieillissement, sans doute par compaction du produit ; et le produit à base de blé n'évolue pas. Finalement, une nouvelle méthode d'analyse des volatils, par TD-GC-MS a été développée afin d'étudier les altérations olfactives des produits pré-gélatinisés. Sa pertinence a été évaluée sur des produits frais et altérés. La méthode a ensuite été validée pour trois aldéhydes, sur une gamme entre 0 et 10 000 ng. Enfin, elle a été appliquée aux produits étudiés.

**Mots clés** : produits pré-gélatinisés, hydrolyse, riz, vieillissement, propriétés physico-chimiques, volatils, thermo-désorption, validation

## ABSTRACT

This work constitutes the first approach of the phenomena's responsible for the ageing of partially hydrolyzed and pregelatinized cereal products. To our knowledge, no studies have been made on the subject. First, physico-chemical properties of a rice based product were followed during natural and accelerated (55°C – 12 % RH) ageing. From the results, it appeared the properties evolution was probably due to the protein oxidation and denaturation, and the starch depolymerization. Next, the influence of chemical (addition of food additives, E170 and E340ii), physical (reduction of particle size) and biological (choice of cereal, wheat) parameters on the evolution of the product was investigated. The additives could be antioxidant at high temperature; the reduction of the size of particles slows down the ageing, supposedly by compaction of the production; and the wheat based product doesn't evolve. Finally, a new method for volatiles analysis, by TD-GC-MS, was developed to study the olfactory alterations of pregelatinized products. Its relevance was evaluated on fresh and old products. Then the method was validated for three aldehydes, for a range between 0 and 10 000 ng. Eventually, it was applied on the studied products.

**Key-words** : pregelatinized products, hydrolysis, rice, ageing, physicochemical properties, volatiles, thermo-desorption, validation

## Avant-propos

La partie pratique de ce travail a été réalisé dans l'Unité de Technologie des Industries Agro-Alimentaires (Prof. Dr Ir Claude Deroanne), ainsi que dans l'Unité de Chimie Analytique (Prof. Dr Ir Georges Lognay). Ce travail a été fait en collaboration avec l'entreprise Belourthe (Hamoir, Belgium).

Je tiens tout d'abord à remercier le Prof. Dr Ir C. Blecker, responsable du projet, pour sa motivation et la confiance qu'il a montré dans mes compétences. Il m'a appris à ne pas me satisfaire d'un bien, lorsque l'on peut atteindre un mieux.

Je remercie ensuite le Prof Dr Ir C. Deroanne pour l'accueil qu'il réserve aux étudiants dans son Unité. Ma gratitude va également au Prof. Dr Ir F. Béra pour sa disponibilité et son aide. J'en profite pour exprimer ma reconnaissance envers l'équipe de la Techno (Guy, Lynn, Alain, Sandrino, Marjorie, Alain, Dominique, Lydie, Maguy, Albert, Stéphane, Gilles, Gaoussou, Fabian, et tous les autres que ma mémoire défaillante aura oubliés). Ils ont supporté nos frasques de TFistes, nous le leur avons bien rendu.

Je souhaite remercier le Prof. Dr Ir G. Lognay pour son accueil, son aide et son enthousiasme pour le projet. Je remercie vivement Christelle pour son aide et ses suggestions. La partie « analyse des volatiles » n'existerait pas sans elle. Puisse la machine-dont-on-ne-doit-pas-prononcer-le-nom continuer de fonctionner sans accros ! Merci aussi à tous ceux de la Chimie Analytique, pour leur accueil (et les gâteaux/chocolats à la pause !).

Je remercie les Ir Jean-Pierre Debras et Cyrielle Bernier, ainsi que tout le personnel, de l'entreprise Belourthe. Leur coopération et enthousiasme ont rendu possible ce travail.

Un grand merci à Emilie, Charlotte et Jérôme sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est (à savoir dépourvu de fautes de frappe, d'orthographe et de bon-sens) ! Une pensée pour tout ceux qui sont passés, ou passeront par là : les chimistes (Nathalie, Jules, Christophe, Hélène, Bastien, Quentin, Vincent, Cécile, Christelle, Nicolas), les non-chimistes ('Lie et Caro), les co-koteurs (Luc et Loïc), les futurs TFistes (Aurore, Maud, Maryam, Astrid, ...) et tous les autres.

Je tiens à remercier ma famille, pour m'avoir supporté les jours pluvieux, pour avoir relu le travail et fait semblant de le comprendre et puis pour être là tout simplement... Merci !

Enfin, je tiens à remercier les membres de jury pour l'attention qu'ils porteront à ce travail.

## TABLE DES MATIÈRES

<i>Liste des abréviations</i>	_____
<i>Index des figures</i>	_____
<i>Index des tableaux</i>	_____
<b>Introduction générale</b>	<b>- 1 -</b>
<b>Synthèse bibliographique</b>	<b>- 2 -</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>- 2 -</b>
<b>II. Le riz</b>	<b>- 2 -</b>
II.1. Introduction	- 2 -
II.2. Structure du grain de riz	- 3 -
II.3. Classification du riz	- 3 -
II.4. Composition du grain de riz usiné	- 4 -
II.4.1. Composition générale	- 4 -
II.4.2. Hydrates de carbone – l'amidon	- 5 -
II.4.3. Protéines	- 11 -
II.4.4. Lipides	- 13 -
<b>III. Le vieillissement de la farine riz</b>	<b>- 15 -</b>
III.1. Introduction	- 15 -
III.2. Evolution de la composition chimique du riz	- 15 -
III.2.1. Généralités	- 15 -
III.2.2. Amidon	- 15 -
III.2.3. Protéines	- 16 -
III.2.4. Lipides	- 17 -
III.3. Evolution des propriétés du riz	- 19 -
III.3.1. WAI et WSI	- 19 -
III.3.2. Propriétés rhéologiques	- 19 -
III.3.3. Propriétés thermiques	- 20 -
III.3.4. Propriétés sensorielles	- 20 -
III.3.5. Tableau de synthèse	- 21 -
<b>IV. La technologie roller</b>	<b>- 22 -</b>
IV.1. Généralités	- 22 -
IV.2. Applications	- 23 -
IV.3. Aspects technologiques	- 24 -
IV.3.1. Généralités	- 24 -
IV.3.2. Monocylindres	- 24 -
IV.3.3. Bicylindres	- 25 -
IV.3.4. Paramètres de séchage	- 26 -
IV.4. Produits pré-gélatinisés	- 28 -
IV.4.1. Production de produits pré-gélatinisés	- 28 -
IV.4.2. Caractéristiques de produits pré-gélatinisés	- 29 -
<b>V. Conclusions</b>	<b>- 34 -</b>
<b>Objectifs et stratégie du travail</b>	<b>- 35 -</b>
<b>Matériel et méthodes</b>	<b>- 37 -</b>
<b>VI. Obtention des matières premières</b>	<b>- 37 -</b>
<b>VII. Obtention des modèles et conditionnement</b>	<b>- 38 -</b>

VII.1.	Obtention des modèles riz broyé et blé	- 38 -
VII.2.	Obtention du modèle riz avec additifs	- 38 -
VII.3.	Conditionnement	- 39 -
<b>VIII.</b>	<b>Etude du vieillissement des modèles</b>	<b>- 40 -</b>
VIII.1.	Conditions de vieillissement	- 40 -
VIII.2.	Mesure des conditions de vieillissement	- 40 -
VIII.3.	Evaluation de la conservation à 4°C	- 40 -
<b>IX.</b>	<b>Suivi de l'évolution physico-chimique des modèles</b>	<b>- 41 -</b>
IX.1.	Propriétés physico-chimiques suivies pour chaque modèle	- 41 -
IX.2.	Teneur en matière sèche	- 41 -
IX.3.	Capacité d'absorption d'eau – solubilité dans l'eau – pouvoir gonflant	- 42 -
IX.4.	Propriétés rhéologiques	- 43 -
IX.5.	Activité de l'eau	- 43 -
IX.6.	Couleur	- 44 -
IX.7.	Densité et densité tassée	- 45 -
<b>X.</b>	<b>Analyse des volatils par TD-GC-MS</b>	<b>- 46 -</b>
X.1.	Introduction : la thermodésorption	- 46 -
X.2.	Méthode d'analyse	- 46 -
X.2.1.	Prélèvement des volatils	- 46 -
X.2.2.	Désorption	- 48 -
X.2.3.	Analyse GC-MS	- 48 -
X.3.	Préparation des standards	- 49 -
X.4.	Application de la méthode aux produits vieillis	- 50 -
	<b>Résultats expérimentaux et discussions</b>	<b>- 51 -</b>
<b>XI.</b>	<b>Obtention des modèles et conditionnement</b>	<b>- 51 -</b>
XI.1.	Introduction	- 51 -
XI.2.	Résultats	- 51 -
<b>XII.</b>	<b>Vieillessement des modèles</b>	<b>- 52 -</b>
XII.1.	Introduction	- 52 -
XII.2.	Mesure des conditions de vieillissement	- 52 -
XII.3.	Evaluation de la conservation à 4°C	- 53 -
<b>XIII.</b>	<b>Suivi de l'évolution physico-chimique des modèles</b>	<b>- 54 -</b>
XIII.1.	Evolution du modèle riz	- 54 -
XIII.2.	Influence de différents paramètres	- 60 -
<b>XIV.</b>	<b>Analyse des volatils par TD-GC-MS</b>	<b>- 67 -</b>
XIV.1.	Introduction	- 67 -
XIV.2.	Analyses préliminaires	- 67 -
XIV.3.	Validation de la méthode	- 68 -
XIV.3.1.	Gamme de quantités	- 68 -
XIV.3.2.	Pureté des standards	- 69 -
XIV.3.3.	Validation de différents paramètres	- 69 -
XIV.4.	Analyse d'échantillons	- 72 -
XIV.5.	Avantages et inconvénients de la méthode	- 73 -
XIV.6.	Conclusions	- 74 -
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>- 75 -</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	
	<b>Annexes</b>	

**LISTE DES ABRÉVIATIONS**

aa :	acide aminé
ACD:	analyse calorimétrique différentielle
AG :	acide gras
a <sub>w</sub> :	activité d'eau ( <i>water activity</i> )
BU :	unité brabender ( <i>brabender unit</i> )
CHE :	céréales hydrolysées enzymatiquement
DP :	degré de polymérisation
FID:	détecteur à ionisation de flamme ( <i>flame ionized detector</i> )
G' :	module de conservation
G'' :	module de perte
GC:	chromatographie en phase gazeuse ( <i>gas chromatography</i> )
GT :	température de gélatinisation ( <i>gelatinization temperature</i> )
HMF :	5-hydroxy-méthylfurfural
HR :	humidité relative
HS:	espace de tête ( <i>head-space</i> )
J(%):	justesse (%)
LOD :	limite de détection ( <i>limit of detection</i> )
LOQ :	limite de quantification ( <i>limit of quantification</i> )
MS:	spectrométrie de masse ( <i>mass spectrometry</i> )
PB-I :	<i>protein body I</i>
PB-II :	<i>protein body II</i>
RSD (%):	répétabilité ( <i>root square deviation</i> )
RVA:	<i>Rapid Visco Analyzer</i>
SI:	standard interne
SP:	pouvoir gonflant ( <i>swelling power</i> )
SPME:	micro-extraction en phase solide ( <i>solid-phase microextraction</i> )
TD :	thermo-désorption
T <sub>c</sub> :	<i>conclusion temperature</i>
T <sub>g</sub> :	température de transition vitreuse ( <i>glass temperature</i> )
T <sub>o</sub> :	<i>onset temperature</i>
T <sub>p</sub> :	<i>peak temperature</i>
WAI :	indice d'absorption d'eau ( <i>water absorption index</i> )
WI:	indice de blancheur ( <i>whiteness index</i> )
WSI :	indice de solubilité dans l'eau ( <i>water solubility index</i> )

## INDEX DES FIGURES

Figure 1: Schéma du paddy (adapté de KENT, 1975)	- 3 -
Figure 2: Composition du grain de riz de la couche externe au centre (Juliano, 1994)	- 4 -
Figure 3: Structure chimique de l'amylose	- 5 -
Figure 4: Structure chimique de l'amylopectine	- 5 -
Figure 5: Microscopie électronique de granules d'amidon de riz (SINGH ET AL., 2006)	- 6 -
Figure 6: Visco-amylogramme d'une suspension d'amidon de riz (SINGH ET AL., 2006)	- 8 -
Figure 7: Thermogramme ACD de farine de riz (1:3 farine:eau) (DAUTANT ET AL., 2007)	- 9 -
Figure 8: Réseau de protéines et d'amidon hydrolysé entremêlés (YANG, 2007)	- 12 -
Figure 9: Schéma simplifié des réactions de l'oxydation enzymatique de l'acide linoélique dans les céréales (LEHTINEN & LAAKSO, 2004)	- 17 -
Figure 10: Courbes RVA de riz fraîchement usiné (—), après 7 mois de stockage à 37°C (---) et après 12 mois de stockage à 37°C (--) (ZHOU ET AL., 2002b)	- 20 -
Figure 11 : Flocons de carottes (gauche) et noix de coco (droite) obtenus par séchage roller (WISAWASUKMONGCHOL, 2003 ; NINDO & TANG, 2007)	- 23 -
Figure 12: Schéma d'un sécheur monocylindre	- 25 -
Figure 13: Sécheur monocylindre Buflovak (MOORE, 1987)	- 25 -
Figure 14: Schéma d'un sécheur bicylindre	- 25 -
Figure 15: Sécheur bicylindre Buflovak (MOORE, 1987)	- 26 -
Figure 16: Microscopie électronique d'amidon extrudé (A), d'amidon séché par roller (B) et d'amidon extrudé (C) (COLONNA ET AL., 1984)	- 30 -
Figure 17: Courbes de la viscosité apparente, mesurées à 40°C durant plusieurs cycles consécutifs. Les pâtes d'amidon sont faites à partir de fragments secs de films redispersés dans de l'eau froide avec une concentration en solides de 4% (ANASTASIADIS ET AL., 2002)	- 31 -
Figure 18 : Visco-amylogramme de flocons de blé à différentes températures de séchage (129, 232 et 288°C) (ANDERSON, 1982)	- 31 -
Figure 19: Visco-amylogramme d'amidons de blé séchés à 180°C par roller (D1 et D2) et d'amidon natif (PA) (DOUBLIER ET AL., 1985)	- 32 -
Figure 20: Schéma de production de bases de céréales pré-gélatinisées	- 37 -
Figure 21: Sachet de produit scellé	- 39 -
Figure 22: Diagramme d'une isotherme de sorption et de vitesses de réaction d'altérations en fonction de l'activité de l'eau (DECAGON DEVICES, 2009)	- 43 -
Figure 23: Mesureur d'activité d'eau AquaLab	- 44 -
Figure 24: Espace couleur L a b (HunterLab, 2001)	- 45 -
Figure 24: Schéma du montage d'extraction des volatils sur une cartouche d'adsorption	- 47 -
Figure 25: Dispositif de prélèvement (4 voies en parallèle)	- 47 -
Figure 26: Schéma du principe de désorption primaire et secondaire	- 48 -
Figure 27: Installation TD-GC-MS	- 49 -
Figure 28: Distribution granulométrique des produits riz (rouge), riz broyé (vert) et blé (bleu)	- 51 -
Figure 29: WAI (g/g) avant et après stockage à 4°C (pendant 6 semaines) pour les modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé (des lettres différentes signifient des moyennes différentes)	- 53 -
Figure 30: WI avant et après stockage à 4°C (pendant 6 semaines) pour les modèles riz, riz broyé et blé (des lettres différentes signifient des moyennes différentes)	- 53 -
Figure 31: Evolution du WAI (g/g) du modèle riz, à Troom (×) et à 55°C (■)	- 55 -
Figure 32: Evolution du WSI (g/g) du modèle riz, à Troom (×) et à 55°C (■)	- 55 -
Figure 33: Evolution du viscoamylogramme (BU) du modèle riz, à 55°C	- 56 -
Figure 34: Evolution de la viscosité maximale (BU) du modèle riz, à Troom (×) et 55°C (■)	- 56 -
Figure 35: Evolution du WI du modèle riz, à Troom (×) et 55°C (■)	- 58 -
Figure 36: Evolution de l' $a_w$ des modèles riz et riz avec additifs, à Troom (gauche) et 55°C (droite)	- 60 -
Figure 37: Evolution du WAI (g/g) des modèles riz et riz avec additifs, à Troom (gauche) et 55°C (droite)	- 61 -
Figure 38: Evolution du viscoamylogramme (BU) du modèle riz avec additifs à 55°C	- 62 -
Figure 39: Evolution de la viscosité maximale (BU) des modèle riz et riz avec additifs, à Troom (gauche) et 55°C (droite)	- 62 -
Figure 40: Evolution du WAI (g/g) des modèles riz et riz broyé, à Troom (gauche) et 55°C (droite)	- 63 -
Figure 41: Evolution du WI des modèles riz et riz broyé, à Troom (gauche) et 55°C (droite)	- 64 -
Figure 42: Evolution du WAI (g/g) des modèles riz broyé et blé, à Troom (gauche) et 55°C (droite).	- 65 -
Figure 43: Evolution du WI des modèles riz broyé et blé, à Troom (gauche) et 55°C (droite)	- 66 -
Figure 44: Droite de calibration de l'hexanal, sans standard interne (SI) (gauche), avec SI (droite)	- 69 -
Figure 45: Droite de calibration de l'octanal, sans standard interne (SI) (gauche), avec SI (droite)	- 70 -
Figure 46: Droite de calibration du nonanal, sans standard interne (SI) (gauche), avec SI (droite)	- 70 -

## INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1: Composition de quelques céréales entières (avec un taux d'humidité de 14%) (ZHOU ET AL., 2002a) - 4	-
Tableau 2: Température de gélatinisation (GT) selon le type de riz (VANDEPUTTE ET AL., 2003a)	- 9 -
Tableau 3: Modèle schématique du vieillissement du riz (adapté de ZHOU ET AL., 2002b)	- 21 -
Tableau 4: Etudes concernant l'influence de paramètres opérationnels (paramètres entrants) sur la production (paramètres sortants)	- 27 -
Tableau 5: Gamme des indices d'absorption d'eau (WAI) et de solubilité dans l'eau (WSI) de flocons de céréales obtenus par séchage sur monocylindre (ANDERSON, 1982 ; COLONNA ET AL., 1984)	- 32 -
Tableau 7: Paramètres de broyage des bases céréalières de riz et de blé, sur l'installation de broyage et de sélection ALPINE AG	- 38 -
Tableau 8: Propriétés physico-chimiques suivies pour chaque modèle	- 41 -
Tableau 9: Programme de température du Micro Viscoamylographe Brabender	- 43 -
Tableau 10: Densités (g/mL) des différents standards utilisés	- 49 -
Tableau 11: Modèles vieillis analysés par TD-GC-MS, leurs caractéristiques de vieillissement et volumes d'air prélevé	- 50 -
Tableau 12: Paramètres des distributions granulométriques des modèles riz, riz broyé et blé	- 51 -
Tableau 13: Relevé des températures et humidités relatives des différentes enceintes dans lesquelles les modèles sont vieillis	- 52 -
Tableau 14: Quantités (ng) et concentrations massiques (ng/g) en aldéhydes dans le produit frais et altéré (volume d'air = 120 L)	- 68 -
Tableau 15: Pureté des standards utilisés	- 69 -
Tableau 16: Droites de régression des aldéhydes, tenant compte ou non du standard interne (SI)	- 69 -
Tableau 17: Coefficient de corrélation ( $R^2$ ) des droites de calibration des standards, avec ou sans prise en compte du standard interne (SI)	- 70 -
Tableau 18: Justesse (%) des différents standards, aux différentes quantités (ng), sans standard interne	- 70 -
Tableau 19: Justesse (%) des différents standards, aux différentes quantités (ng), avec standard interne	- 70 -
Tableau 20: Répétabilité (%RSD) pour chaque standard, avec prise en compte ou non du standard interne (SI)	- 71 -
Tableau 21: LOD (ng) et LOQ (ng) des standards pour $F = 5$	- 72 -
Tableau 22: Désorptions des standards (%) pour 3 niveaux de la droite de calibration	- 72 -
Tableau 23: Percées (%) du prélèvement des aldéhydes des modèles riz et riz avec additifs vieillis de façon naturelle (Troom) et accélérée (55°C)	- 72 -
Tableau 24: Justesse (%) des standards, aux différentes quantités (ng), avec prise en compte du SI	- 73 -
Tableau 25: Quantité (ng) et concentration massique (ng/g) en aldéhydes dans les modèles riz et riz avec additifs vieillis de façon naturelle (Troom) et accélérée (55°C), avec le volume d'air prélevé (L)	- 73 -

# Introduction générale

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le maintien de la qualité d'un aliment est une préoccupation industrielle primordiale. En effet, l'acceptation d'un aliment par le consommateur dépend, entre autres, de sa qualité organoleptique. Or, cette qualité diminue avec le temps du stockage suite à des phénomènes complexes d'altération. Ainsi, une bonne maîtrise de ces phénomènes est un élément essentiel pour assurer une conservation optimale des aliments.

Le présent travail constitue une première approche des phénomènes d'altération dans une gamme particulière d'aliments : les produits céréaliers pré-gélatinisés obtenus par technologie roller. A notre connaissance, ce sujet n'a encore jamais fait l'objet d'études. Pourtant, ce type d'aliment est largement commercialisé, comme épaississants, ou, tels quels en alimentation infantile. La céréale mise en évidence dans ce travail est une des plus consommées par l'homme : le riz.

Une synthèse bibliographique traitera tout d'abord des principaux éléments de la problématique, à savoir le riz et son vieillissement, ainsi que la technologie roller et les produits pré-gélatinisés. L'approche de la partie expérimentale sera la suivante : l'évolution physico-chimique de produits pré-gélatinisés sera caractérisée au mieux afin de pouvoir émettre des hypothèses sur les phénomènes à l'origine de celle-ci. Des propositions seront alors émises pour pouvoir vérifier ces hypothèses. Dans cette optique, plusieurs voies seront abordées.

Tout d'abord, un suivi des propriétés physico-chimiques d'un produit à base de riz, partiellement hydrolysé et pré-gélatinisé sera réalisé à température ambiante. Ce genre d'étude étant généralement lent, une alternative industrielle est l'utilisation de vieillissements accélérés. Deux températures de vieillissements accélérés (37°C et 55°C) seront évaluées ici pour une potentielle application industrielle.

Ensuite, l'influence de différents paramètres industriels sur l'évolution du produit sera investiguée. Les productions industrielles étant adaptées aux besoins des clients, la qualité doit être garantie. Les paramètres étudiés ne concerneront pas les conditions de la production même, mais plutôt les matières premières (type de céréales et additifs alimentaires) et la modification du produit fini (réduction de la granulométrie). Les vieillissements appliqués seront identiques aux précédents.

Enfin, une méthode innovante d'analyse des volatils sera développée afin de permettre l'identification des molécules responsables de l'évolution olfactive des produits pré-gélatinisés, ainsi que le suivi de leurs profils aromatiques. Cette méthode utilisera la thermo-désorption couplée à un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse. La méthode sera évaluée, validée et enfin appliquée.

# Synthèse bibliographique

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### I. INTRODUCTION

Cette synthèse bibliographique vise à resituer la problématique étudiée (le vieillissement de produits pré-gélatinisés obtenus par technologie roller) dans le contexte scientifique actuel.

Elle se divisera en trois parties. La première partie traitera de la matière première, le riz. L'importance du riz dans l'alimentation humaine sera rappelée. En partant de la structure d'un grain, la composition de plus en plus fine du riz sera explicitée, ainsi que ses propriétés en relation avec ses constituants. La deuxième partie abordera le vieillissement du riz. Les phénomènes responsables de son évolution seront étudiés, avec leur conséquence sur la composition et les propriétés du riz. La troisième et dernière partie de cette synthèse concernera la transformation industrielle de céréales par séchage roller. Elle en développera les aspects technologiques et la production de produits pré-gélatinisés sera ensuite traitée plus en détails.

### II. LE RIZ

#### II.1. Introduction

Le riz est défini comme étant des grains entiers, ou en brisures, provenant de l'espèce *Oryza sativa* L. (CODEX ALIMENTARIUS, 1995). Cette espèce est originaire d'Asie tropicale humide. Les deux principales sous-espèces sont *indica* et *japonica*. Néanmoins, d'autres espèces, comme *Oryza glaberrima* Steud. originaire d'Afrique, sont également cultivées pour l'alimentation humaine.

Cette céréale fait partie des céréales les plus cultivées et consommées sur la planète. Sa production mondiale en 2008 est estimée à 668 millions de tonnes (FAO, 2008). L'Asie est le premier continent producteur de riz, avec la Chine en tête de file. Le riz est l'aliment de base pour environ les deux tiers de la population mondiale. Sa culture se fait par riziculture irriguée, inondée ou pluviale.

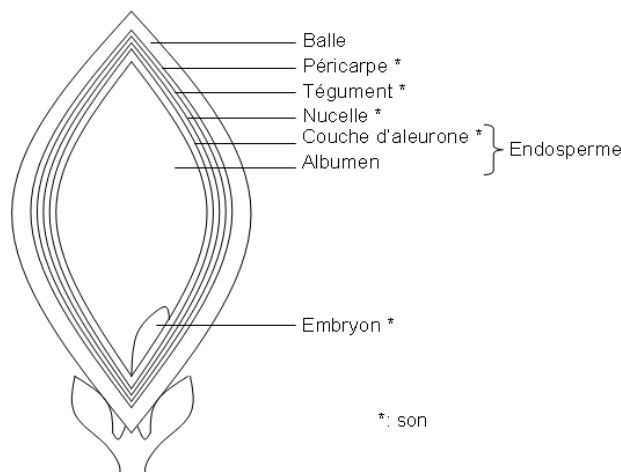
Le riz peut subir de nombreuses opérations avant d'arriver dans l'assiette du consommateur. Il est tout d'abord séché, afin d'assurer sa conservation. Il est ensuite débarrassé de son enveloppe, non comestible, par décorticage. À ce stade, il peut être consommé. Il est cependant généralement consommé blanchi, ou usiné. À côté de cette ligne principale, le riz peut être transformé (par étuvage, réduction en poudre, extrusion ou autre) et incorporé dans d'autres produits alimentaires.

Les produits à base de riz ou de farine de riz comprennent : le riz étuvé, le riz à cuisson rapide, les farines de riz, l'amidon de riz, les cakes et puddings, les pains et crackers cuits, les céréales de petit-déjeuner et les produits de riz soufflé, les snacks de riz extrudé ou soufflé, les nouilles, le papier, les pâtes, les aliments de sevrage, les boissons et aliments fermentés, l'alimentation animale et les produits de son. (JULIANO, 2005)

## II.2. Structure du grain de riz

Le caryopse de riz, ou paddy, est de petite taille. Sa longueur fait 5 à 10 mm et sa largeur de 1,5 à 5,0 mm. (KENT, 1975) Il consiste essentiellement en une enveloppe protectrice, la balle, constituée de glumes, et en une amande ou grain (fruit). Le riz dépourvu de la balle est appelé riz brun, riz décortiqué ou riz cargo (JULIANO, 1994).

Les différents tissus cellulaires constituant la graine sont les suivants : péricarpe, tégument, nucelle, couche d'aleurone et albumen (voir Figure 1). L'embryon, ou germe, est situé sous la couche d'aleurone (JULIANO, 1994).



**Figure 1: Schéma du paddy (adapté de KENT, 1975)**

L'albumen est composé de la couche subaleurone (riche en protéines et lipides) et de l'albumen amylicé, contenant des amyloplastés.

Le son est l'ensemble des couches externes du riz cargo, soit le péricarpe, les téguments, les nucelles et la couche d'aleurone. Le grain de riz dont le son et l'embryon ont été enlevés par usinage ou blanchiment est appelé riz usiné, ou riz blanc.

## II.3. Classification du riz

Il existe différents types de classement du riz. Il est généralement classé selon un paramètre physique (taille) et selon un paramètre chimique (teneur en amylose).

Sur base de la taille de grains, trois classes de riz peuvent être déterminées : riz à grains longs, riz à grains moyen ou riz à grains courts. Le *Codex Alimentarius* décrit, dans la norme CODEX STAN 198-1995, différents systèmes de classification physique du riz. Ces systèmes se distinguent par l'utilisation de la longueur et/ou du rapport longueur/largeur du grain.

Le riz peut être également être classé selon sa teneur en amylose (JULIANO, 1994), celle-ci étant un des constituants de l'amidon, principal composé du riz. On distingue ainsi le riz cireux, ou gluant (1 – 2 %), le riz à amylose très basse (2 – 12 %), le riz à amylose basse (12 – 20 %), le riz à amylose intermédiaire (20 – 25 %) et le riz à amylose élevée (25 – 33 %). Il faut cependant faire attention au fait que dans cette analyse, la teneur en amylose est généralement surestimée. En effet, dans les riz à amylose élevée, la teneur vraie en amylose

est de 15,58 – 18,50 %. La surestimation est due aux chaînes linéaires d'amylopectine (TAKEDA *ET AL.*, 1987). Il faut donc parler de quantité d'amylose apparente.

#### II.4. Composition du grain de riz usiné

Ce chapitre traitera des principaux constituants du riz ; soit l'amidon, les protéines et les lipides. Les caractéristiques (composition, teneur, localisation, etc...) de chacun de ces composés seront détaillées, ainsi que les propriétés de l'amidon du riz. Les relations des protéines et des lipides avec l'amidon seront également abordées.

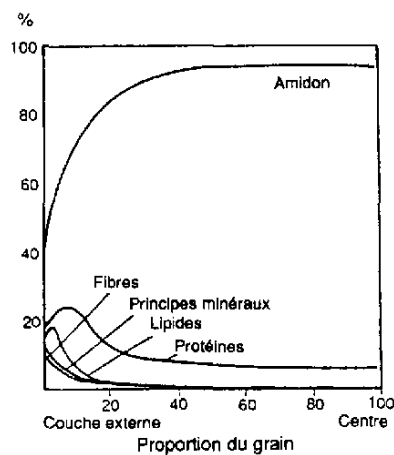
##### II.4.1. Composition générale

Parmi les céréales, le riz brun est considéré comme ayant le plus faible contenu en protéines et en lipides (voir Tableau 1), ce qui en fait un aliment intéressant du point de vue diététique. (ZHOU *ET AL.*, 2002a)

**Tableau 1: Composition de quelques céréales entières (avec un taux d'humidité de 14%) (ZHOU *ET AL.*, 2002a)**

Property	Brown rice	Wheat	Corn	Barley	Millet	Sorghum	Rye	Oat
Protein (N × 6.25) (%)	7.3	10.6	9.8	11.0	11.5	8.3	8.7	9.3
Fat (%)	2.2	1.9	4.9	3.4	4.7	3.9	1.5	5.9
Available carbohydrate (%)	64.3	69.7	63.6	55.8	63.4	58.0	71.8	62.9
Fibre (%)	0.8	1.0	2.0	3.7	1.5	4.1	2.2	5.6
Ash (%)	1.4	1.4	1.4	1.9	1.5	2.6	1.8	2.3

La composition du grain même dépend du tissu cellulaire concerné (Figure 2) et de l'état d'usinage du paddy (JULIANO, 1994). Il est à noter que la composition du grain varie avec les conditions environnementales et agronomiques de la production du riz, de la variété utilisée et de la méthode d'analyse (ZHOU *ET AL.*, 2002a).



**Figure 2: Composition du grain de riz de la couche externe au centre (Juliano, 1994)**

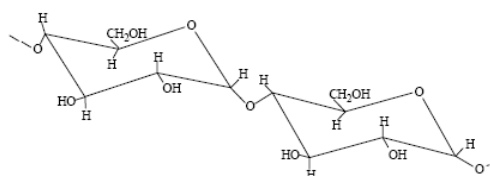
## II.4.2. Hydrates de carbone – l'amidon

### II.4.2.1. Caractéristiques de l'amidon de riz

L'amidon, constituant près de 90% du riz usiné, est un polymère de D-glucose (ZHOU *ET AL.*, 2002a). On distingue deux fractions de l'amidon : l'amylose, polymère linéaire de D-glucose en  $\alpha(1-4)$ , et l'amylopectine, polymère de D-glucose en  $\alpha(1-4)$  avec des ramifications en  $\alpha(1-6)$  d'amylose.

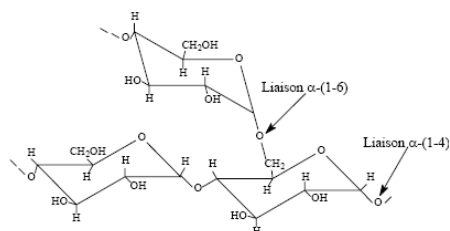
La composition de l'amidon de riz dépend de sa méthode d'extraction, de la source botanique et des conditions de climats et de sols rencontrés lors du développement du grain de riz. (JULIANO, 1964 ; ASAKA *ET AL.*, 1985 ; MORRISSON & AZUDIN, 1987).

L'amylose du riz est un mélange de molécules ramifiées (DPn de 1100-1700) et de molécules linéaires (DPn de 700-900) (Figure 3) (ZHOU *ET AL.*, 2002a). La fraction ramifiée représente 30 à 60 % de la masse d'amylose (ZHOU *ET AL.*, 2002a). L'affinité de l'amylose pour l'iode est de 20,0 à 21,1 %. Sa longueur moyenne de chaîne est de 150 – 370 unités glucose. (TAKEDA *ET AL.*, 1986)



**Figure 3: Structure chimique de l'amylose**

L'amylopectine du riz a un degré de polymérisation moyen compris entre 8 200 et 12 800 (Figure 4). Celui-ci varie fortement selon les espèces botaniques (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2004). Son affinité pour l'iode dépend du type de riz, elle peut être faible (0,39 à 0,87 %) à haute (1,62 – 2,57%). Sa longueur moyenne de chaîne est de 20 – 28 unités glucose (ZHOU *ET AL.*, 2002a). L'amylopectine est une molécule fortement ramifiée, avec jusqu'à 700 chaînes par molécule. (TAKEDA *ET AL.*, 1987)



**Figure 4: Structure chimique de l'amylopectine**

### II.4.2.2. Structure de l'amidon de riz

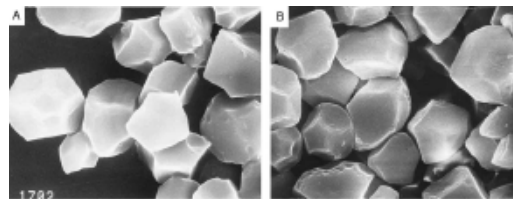
Les deux fractions de l'amidon du riz possèdent chacune une structure particulière. Ainsi, l'amylose présente une structure en double hélice comportant 6 unités de glucose par tour. La cavité de cette hélice est hydrophobe, tandis que des résidus glucosyl sont présents sur la surface extérieure. Ces doubles hélices s'associent via des ponts hydrogènes. Ceci permet à six doubles hélices de s'associer pour former une structure hexagonale dans laquelle peuvent s'inclure de nombreuses molécules d'eau. (TAKEDA *ET AL.*, 1986) C'est également ainsi que peuvent se former des complexes amylose-lipides, dont la présence fut pour la première fois confirmée par MORRISON *ET AL.* (1993) qui utilisa pour ce faire la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (ZHOU *ET AL.*, 2002a).

L'amylopectine est souvent représentée en grappes de chaînes courtes (zones cristallines composées de courtes doubles hélices. Elles sont reliées entre elles par des zones amorphes, composées de longues doubles hélices (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2004).

L'amylose et l'amylopectine s'organisent en couches pour former les granules d'amidon. Des lames semi-cristallines (120 – 500  $\mu\text{m}$ ) et des lames amorphes (120 – 500  $\mu\text{m}$ ) s'alternent et forment les cercles concentriques d'un granule (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2004).

#### II.4.2.3. Morphologie des granules d'amidon de riz

Les granules d'amidon de riz sont les plus petits parmi ceux rencontrés dans les céréales. Ils font de 2 à 12  $\mu\text{m}$  (KENT, 1975) et forment des agglomérats de 20 ou 60 granules, le diamètre d'un agglomérat pouvant faire jusqu'à 150  $\mu\text{m}$  (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Leur surface est lisse, mais ils présentent des formes angulaires ou polygonales (Figure 5). La taille et la forme des granules dépendent de la variété dont a été extrait l'amidon.



**Figure 5: Microscopie électronique de granules d'amidon de riz (SINGH *ET AL.*, 2006)**

#### II.4.2.4. Propriétés physico-chimiques de l'amidon de riz

Les propriétés des granules d'amidon sont principalement des caractéristiques propres à leur relation avec l'eau, telles que le pouvoir gonflant, l'absorption d'eau ou les propriétés rhéologiques. Ces propriétés dépendent principalement de la composition chimique de l'amidon en amylose et amylopectine (SINGH *ET AL.*, 2006).

En effet, l'amylopectine est la molécule responsable du gonflement des granules par incorporation de molécules d'eau dans sa structure en hélice. Ainsi, le poids moléculaire et la conformation de l'amylopectine, avec sa teneur dans l'amidon, sont des paramètres importants pour l'absorption d'eau des granules. (MORRISSON *ET AL.*, 1993 ; TESTER & MORRISSON, 1990 ; LI & YEH, 2001). L'amylose joue plutôt un rôle de diluant et d'inhibiteur du gonflement, surtout en présence de lipides (MORRISSON *ET AL.*, 1993 ; TESTER & MORRISSON, 1990 ; LI *ET AL.*, 2008). Ainsi, selon SANDHYARANI & BHATTACHARYA (1989), des granules pauvres en amylose sont peu fermes et se désagrègent facilement lorsqu'ils gonflent ; tandis que des granules riches en amylose sont plus rigides et se désagrègent difficilement. En plus de la composition chimique de l'amidon, la taille des granules joue également un rôle important dans les propriétés en relation avec l'eau (SINGH & SINGH, 2001 ; ZHOU, 1998). Il est également intéressant de noter que la très petite taille des granules d'amidon de riz est semblable à celle de globules gras, ce qui apporte une texture particulière aux gels d'amidon de riz. (CHAMPAGNE, 1996 ; VICKERY & ROGERS, 2002).

- *Pouvoir gonflant – Indice d'absorption d'eau – Indice de solubilité dans l'eau*

Afin de caractériser la liaison des granules d'amidon de riz avec l'eau, la principale caractéristique utilisée est le pouvoir gonflant (*Swelling Power* – SP). Il existe de nombreuses façons de le calculer, rendant les comparaisons entre auteurs difficiles (LI & YEH, 2001). Une des définitions du SP est qu'il représente l'indice de gonflement des granules lorsque ceux-ci sont placés en solution et chauffés (LI & YEH, 2001). SINGH *ET AL.* renseignent en 2003a des SP compris entre 23 et 50 g/g, et en 2006, des SP compris entre 17 et 38 g/g, pour différentes variétés de riz. Afin de mettre en évidence l'importance de la teneur en amylose et amylopectine, LELOUP *ET AL.* (1991) ont étudié le gonflement de gels préparés à partir d'amyloses et d'amylopectines pures de riz. Ils ont ainsi découvert que le SP diminue drastiquement si le ratio amylose/amylopectine dépasse 2,33. LIU *ET AL.* (1996) l'ont également mis en évidence par comparaison entre deux variétés de riz, cireuse et non cireuse, la variété cireuse présentant le plus grand SP. JANE *ET AL.* (1996, 1999) renseignent que le SP peut être influencé par la présence de groupements phosphates chargés négativement dans les granules d'amidon. Ceux-ci peuvent entraîner un affaiblissement de l'organisation interne des granules et donc augmenter le pouvoir gonflant.

Une autre caractéristique utilisée est l'indice d'absorption d'eau (Water Absorption Index – WAI). Elle est calculée sur le même principe que le SP. Mais, alors que ce dernier tient compte de la solubilité de l'amidon dans l'eau, le WAI n'en tient pas compte. Une autre caractéristique est alors utilisée, l'indice de solubilité dans l'eau (*Water Solubility Index* – WSI). Le WSI est une mesure de la dextrinisation de l'amidon (BATHNAGAR & HANNA, 1994a). Il est assez faible pour le riz, car celui-ci est riche en amidon et protéines insolubles, mais pauvre en polysaccharides différents de l'amidon (MARIOTTI *ET AL.*, 2006) Comme pour le SP, il existe nombre de méthodes différentes pour obtenir le WAI et le WSI, rendant les comparaisons entre auteurs difficiles.

- *Propriétés rhéologiques*

Les propriétés rhéologiques de l'amidon sont principalement étudiées par des *Rapid Visco Analyzer* ou des visco-amylographes, obtenant ainsi des visco-amylogrammes (Figure 6). L'augmentation de la viscosité avec la température est attribuée à l'adsorption d'eau par l'amylose exsudée des granules en gonflement (SINGH *ET AL.*, 2006). La viscosité maximale est d'autant plus grande que les granules sont petits et le contenu en lipides faibles (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Il est à noter que la quantité d'amylose exsudée est plus faible dans le cas du riz que dans celui des pommes de terre. Ceci serait dû aux complexes amylose-lipides (SINGH *ET AL.*, 2006). L'augmentation de la viscosité à la fin du refroidissement (viscosité finale) est due à l'agrégation des molécules d'amylose (rétrogradation) (SINGH *ET AL.*, 2006). Cette reprise de viscosité est caractérisée par la *setback*<sup>1</sup>. Celle-ci dépend de la quantité et du poids moléculaire de l'amylose exsudée, de la longueur de chaîne de l'amylopectine et des restes d'amidon gélatinisé (ZHOU *ET AL.*, 2002a ; SINGH *ET AL.*, 2006). SINGH *ET AL.* (2006) renseignent des viscosités maximales comprises entre 1 000 et 2 500 cP ; des viscosités finales comprises entre 1 500 et 3 200 cP ; et des *setbacks* comprises entre 680 et 1 800 cP. Ces valeurs dépendent cependant du protocole utilisé.

<sup>1</sup> La *setback* est la différence entre la viscosité finale et celle obtenue au début du refroidissement.

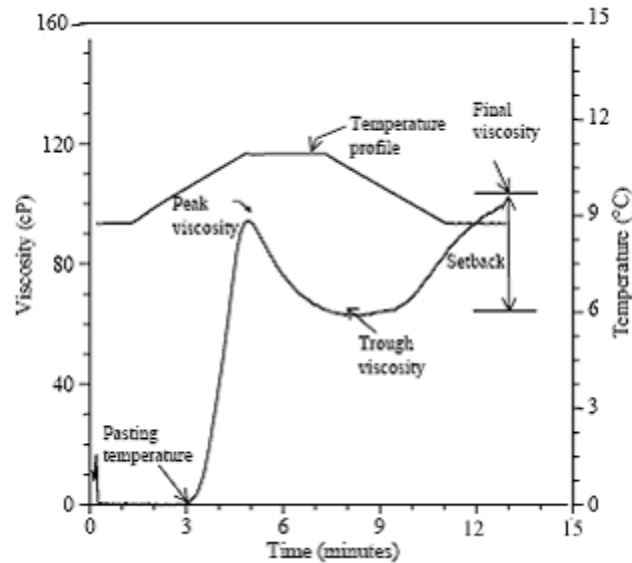


Figure 6: Visco-amylogramme d'une suspension d'amidon de riz (SINGH *ET AL.*, 2006)

Un deuxième moyen de caractériser les propriétés rhéologiques du riz est l'utilisation d'un rhéomètre, avec une fréquence d'oscillation constante et une augmentation de la température. Le module de conservation ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) augmentent fortement avec la température, pour atteindre un maximum et diminuer ensuite, alors que le chauffage continue. L'augmentation de  $G'$  peut être attribuée au degré de gonflement des granules permettant d'occuper l'entièreté de l'espace libre de la suspension (SINGH, 2006). La diminution de  $G'$  et  $G''$  peut quand à elle être attribuée à la fonte des cristaux restants (SINGH, 2006). SINGH *ET AL.* (2006) rapportent des valeurs maximales de  $G'$  comprises entre  $5.10^3$  et  $2.10^5$  Pa ; et des valeurs maximales de  $G''$  comprises entre  $1.10^3$  et  $1.10^5$  Pa.

#### II.4.2.5. Propriétés thermiques de l'amidon de riz

Les propriétés thermiques de l'amidon sont la température de gélatinisation, le degré de gélatinisation, la fonte du complexe amylose/lipides I et II, la transition vitreuse et la fonte de l'amylopectine rance (45-60°C) (JULIANO, 2005).

Seront abordés ici les sujets de la gélatinisation et de la transition vitreuse. Les complexes amylose/lipides seront traités dans la partie concernant les lipides.

- *Gélatinisation de l'amidon*

La gélatinisation de l'amidon décrit la destruction irréversible de l'ordre moléculaire d'un granule d'amidon lorsqu'il est chauffé en présence d'un excès d'eau (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Il s'agit d'un processus en plusieurs phases. La suspension de riz dans l'eau passe d'abord dans un état « sol ». Cet état transite ensuite vers l'état gel. Le réseau formé peut alors être détruit ou renforcé.

Dans une suspension de farine de riz, lorsque, dans les granules, les molécules d'eau possèdent une énergie cinétique suffisante pour surmonter les forces attractives entre les molécules d'amidon, le granule s'hydrate. Cette hydratation s'accompagne d'un gonflement des régions amorphes. Les régions cristallines de l'amidon sont ensuite fondues, avec une augmentation critique de la taille des granules vers 65°C. Ce phénomène peut être accentué par le gonflement des régions amorphes voisines et l'enlèvement des macromolécules à la surface des cristaux. Enfin, les cristaux fondus s'hydratent et gonflent, alors que les granules

se dissolvent. Finalement, la viscosité augmente encore quand un exudat est relâché (principalement de l'amylose) et que les granules d'amidon se déforment. Le produit obtenu est alors une suspension de granules gonflés dans de l'eau chaude, avec des molécules d'amylose dispersées. Ces dernières sont considérées comme responsables de l'épaississement (ZHOU *ET AL.*, 2002a).

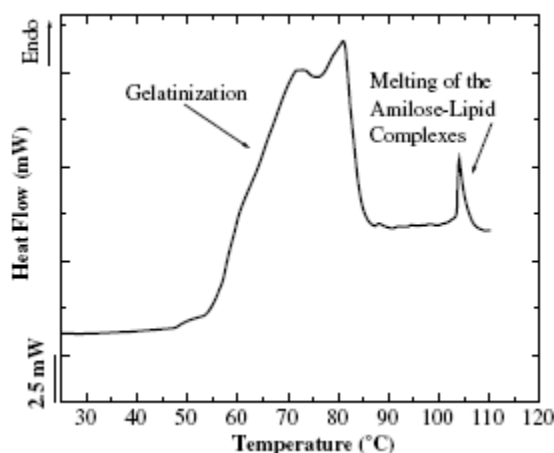
La température de gélatinisation (*gelatinization temperature* - GT) est la température à laquelle les granules d'amidon perdent irréversiblement leur ordre cristallin durant la cuisson (PARKER & RING, 2001). Cette température peut être mesurée par ACD modulée (analyse calorimétrique différentielle modulée) (MARSHALL, 1994) ou par la digestibilité de grains de riz moulus dans une solution alcaline. (LITTLE *ET AL.*, 1958 ; JULIANO, 1964).

La valeur de GT est reliée à la structure de l'amylopectine dans l'amidon. En effet, la présence de courtes chaînes (avec un DP < 10) diminue la stabilité des doubles hélices d'amylopectine, ce qui entraîne la diminution de la température de gélatinisation (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2003a). La GT du riz ne dépend cependant pas de la teneur en amylose (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2003a), d'autres facteurs interviennent également, tels que le contenu en eau du gel, le degré de cristallisation de l'amylopectine, la taille et la forme des granules, le rapport amylose/amylopectine et les autres constituants du granule d'amidon, à savoir les lipides et les protéines (TESTER & MORRISON, 1990a ; ZHOU *ET AL.*, 2002a ; VANDEPUTTE *ET AL.*, 2003a, DERYCKE *ET AL.*, 2005). VANDEPUTTE *ET AL.* (2003a) ont établi les GT de différents types de farines de riz (Tableau 2). LI & YEH (2001) renseignent une GT de 65,1°C pour l'amidon extrait du riz et la renseigne comme étant similaire à celle de l'amidon de pommes de terre.

**Tableau 2: Température de gélatinisation (GT) selon le type de riz (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2003a)**

Classe de farine de riz	GT (°C)
Riz cireux	65,2 – 65,8
Riz normal, à faible GT	62,8 – 67,0
Riz normal, à GT moyen	71,7 – 73,5
Riz normal, à GT élevé	76,7 – 78,5 °C

Lors du suivi de la gélatinisation par ACD, deux transitions de phases sont observées entre 60 et 90°C (Figure 7) : le gonflement des régions amorphes de l'amidon (s'apparentant à une transition vitreuse) (255-315 kJ.mol<sup>-1</sup>) suivi de la fonte des régions cristallines de l'amidon (40-125 kJ.mol<sup>-1</sup>) (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Est également observable, vers 100°C, le pic correspondant à la fusion des complexes amylose-lipides.



**Figure 7: Thermogramme ACD de farine de riz (1:3 farine:eau) (DAUTANT *ET AL.*, 2007)**

- *Transition vitreuse*

Dans le riz, la transition vitreuse est le changement d'état de l'amidon. Elle résulte en la modification des propriétés mécaniques de ce dernier. Ce phénomène dépend de l'activité d'eau ( $a_w$ ) du produit et de la température de stockage du produit. Pour une  $a_w$  déterminée, si la température est inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), l'amidon est à l'état vitreux. Si la température monte au-dessus de  $T_g$ , il passe à l'état caoutchouteux, ressemblant à un liquide visqueux (JOUPIILA & ROOS, 1997).

La transition vitreuse peut expliquer les phénomènes physiques de cristallisation, de rétrécissement, d'effondrement, de fissurement et de durcissement durant le séchage des produits à base de riz (grains ou poudres) (KARATHANOS *ET AL.*, 1993 ; JOUPIILA & ROOS, 1997 ; KROKIDA *ET AL.*, 1998 ; CNOSSEN *ET AL.*, 2002; SABLANI *ET AL.*, 2008). Elle intervient également dans des réactions chimiques, telles que l'hydrolyse du saccharose (BUERA *ET AL.*, 1995), l'inactivation enzymatique (SCHEBOR *ET AL.*, 1996), le brunissement non enzymatique (KARMAS *ET AL.*, 1992), la dénaturation des protéines (D'CRUZ & BELL, 2005) et l'oxydation (DRUSCH *ET AL.*, 2007).

La transition vitreuse est détectée par l'observation des changements des propriétés thermiques (capacité de chaleur, enthalpie et coefficient d'expansion thermique), des propriétés mécaniques (modulus, viscosité) et des propriétés diélectriques (constante diélectrique) (ROOS *ET AL.*, 1996 ; RAHMAN, 2006). Les techniques utilisées pour mesurer la transition vitreuse dans les grains de riz sont les analyseurs calorimétriques différentiels (ACD) (PERDON *ET AL.*, 2000 ; SUN *ET AL.*, 2002) et les analyseurs calorimétriques différentiels dynamiques (ACD modulée) (SUN, 2002 ; SIEBENMORGEN *ET AL.*, 2004). SUN *ET AL.* (2002) ont néanmoins établi que l'ACD n'est pas assez sensible pour mesurer la  $T_g$  du grain de riz celui-ci étant partiellement cristallin partiellement amorphe. L'ACD modulée est donc privilégiée, car plus sensible.

On distingue généralement trois températures différentes pour la transition vitreuse, car celle-ci couvre une gamme de température pouvant aller jusqu'à 50°C (SABLANI *ET AL.*, 2009).  $T_o$  (*onset temperature*) correspond au début de la transition,  $T_p$  (*peak temperature*) correspond à la température du pic obtenu lorsque l'on dérive la courbe et  $T_c$  (*conclusion temperature*) correspond à la fin de la transition. La valeur de  $T_p$  varie selon le contenu en eau, ainsi que selon les variétés botaniques et le contenu en protéines et en lipides (SABLANI *ET AL.* 2009 ; SINGH *ET AL.*, 2000). TEO *ET AL.* (2000) rapportent des valeurs de  $T_p$  de 78°C ; SINGH *ET AL.* (2006), des valeurs comprises entre 66 et 76°C ; SHU *ET AL.* (2006), des valeurs comprises entre 66 et 74°C ; et SABLANI *ET AL.* (2009), des valeurs entre 32 et 48°C. Ces valeurs se rapportent à des farines ou des grains de riz, et non à des amidons de riz extraits. Les différences s'expliquent principalement par la différence des méthodes d'analyses (ACD ou ACD modulée) (SABLANI *ET AL.*, 2009).

### II.4.3. Protéines

#### II.4.3.1. Composition protéique du riz

Les principales familles de protéines du riz usiné sont les gluténines (80%) (principalement de l'oryzenine, dans le riz), les prolamines (2-4%), les albumines (9-11%) et les globulines (7-15%) (LANDER & HAMAKER, 1994). Il s'agit des quatre types de protéines omniprésentes dans les céréales. La composition protéique du riz diffère cependant de celle de la plupart des céréales, se rapprochant plus des légumes (OSZVALD *ET AL.*, 2008). En effet, dans la plupart des céréales, les protéines de stockage dominantes sont les prolamines, et non les gluténines. De plus, les caractéristiques des prolamines du riz (poids moléculaire, séquence en acides aminés, etc) sont différentes des prolamines généralement rencontrées dans les céréales (OSZVALD *ET AL.*, 2008).

#### II.4.3.2. Intérêts des protéines du riz

Les protéines du riz sont considérées comme intéressantes car incolores, riches en aa (acides aminés) essentiels et possédant un goût neutre (CHRASIL, 1992). Elles sont de plus hypoallergéniques. En effet, elles ne présentent pas l'épitope toxique responsable de la maladie cœliaque<sup>2</sup> (KOMATSU & HIRANO, 1992).

#### II.4.3.3. Localisation des protéines

Dans le grain de riz, les protéines sont principalement localisées dans les couches à sub-aleurones et dans les cellules à aleurones (ZHOU *ET AL.*, 2002a).

Dans l'albumen, les protéines sont surtout réparties sous forme de corps protéiques sphériques (PB-I) (20-25 %) et de corps protéiques cristallins (P-BII) (60-65 %). Les PB-I sont riches en proline, tandis que les PB-II sont riches en gluténine. De l'albumine et de la globuline (10-15%) sont également présentes sous forme libre dans le cytoplasme (JULIANO, 1994 ; ZHOU *ET AL.*, 2002a).

#### II.4.3.4. Caractéristiques des protéines du riz

Chaque famille de protéine possède ses propres caractéristiques (poids moléculaire et solubilité). Ainsi, les albumines du riz ont une gamme de masse moléculaire assez large, de 10 à 200 kDa. (JULIANO, 1985). Elles sont solubles dans l'eau. Les quatre types de globulines contenues dans le riz ont des masses moléculaires apparentes de 16 à 200 kDa (KOMATSU & HIRANO, 1992). Elles sont solubles dans les sels. Les prolamines sont formées de trois sous-unités avec des masses moléculaires apparentes de 10, 13 et 16 kDa (OGAWA *ET AL.*, 1987). Elles sont solubles dans l'alcool. Les gluténines sont formées de deux sous-unités : la sous-unité  $\alpha$  (ou acide) et la sous-unité  $\beta$  (ou alcaline). Ces dernières possèdent des poids moléculaires apparents de 30-39 et 19-25 kDa respectivement. (JULIANO, 1985). Elles sont solubles dans les acides et les bases.

Tout comme l'amidon, les protéines peuvent également former des gels. Ceux-ci se font à haute température et par des interactions hydrophobes, des ponts ioniques et des

<sup>2</sup> La maladie coeliaque est un désordre auto-immun enclenchée par l'ingestion de gluten chez des personnes génétiquement prédisposées (GREEN & CELLIER, 2007).

liaisons covalentes. YANG (2007) a ainsi observé la formation de gels de protéines, au sein d'un gel d'amidon de riz hydrolysé (Figure 8). Les protéines du riz interviennent donc dans les propriétés rhéologiques du produit par formation de réseaux protéiques, mais également par association avec l'amidon. Ceci fait l'objet du point suivant.

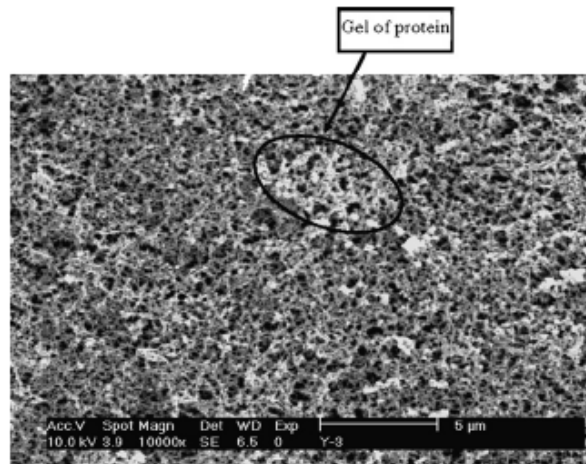


Figure 8: Réseau de protéines et d'amidon hydrolysé entremêlés (YANG, 2007)

#### II.4.3.5. Complexation avec l'amidon

Les protéines du riz peuvent former des complexes avec les granules d'amidon (ELLIS, 1998). Plus précisément, les protéines se lient à l'amylose (ZHOU *ET AL.*, 2002a). La quantité de protéines liées est plus élevée dans le cas de riz riches en amylose que dans les riz cireux (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Ces protéines contiennent des liaisons disulfures et sont internes, ou en surface du granule (HAMAKER & GRIFFIN, 1993). Les amidons de céréales contiennent en général 0,25% de protéines (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2004). Celles-ci sont soit des protéines de stockage, soit des enzymes de dégradation ou biosynthétiques (VANDEPUTTE *ET AL.*, 2004).

Ainsi, les protéines ont une influence sur les propriétés de l'amidon. Lors de la gélatinisation, elles freinent le gonflement des granules. Ceux-ci sont donc plus sensibles au stress mécanique et présentent une viscosité plus faible qu'un produit dont les protéines ont été dénaturées (HAMAKER & GRIFFIN, 1993).

OZSVALD *ET AL.* (2008) ont établi que les propriétés rhéologiques du riz sont fortement corrélées à la quantité et la distribution de taille des fractions polymériques des protéines du riz. TEO *ET AL.* (2000) avaient déjà établi que l'évolution de ces propriétés, lors du vieillissement, dépendait des protéines et non de l'amidon. Ceci serait dû à la dégradation de l'oryzénine (gluténine), liée à l'amidon, pendant le stockage.

## II.4.4. Lipides

### II.4.4.1. Composition lipidique du riz

Les lipides des céréales sont divisés en trois groupes : les lipides neutres, les glycolipides et les phospholipides (ZHOU, 2002a). Dans le riz, ces groupes représentent respectivement 84-87 %, 5-7 % et 7-9 % des lipides totaux (WALTER *ET AL.*, 2008). La proportion de ces différentes classes ne varie pas entre les espèces de riz *japonica* et *indica* (ZHOU *ET AL.*, 2002a). La teneur totale en lipides dépend de la variété botanique, des conditions agronomiques et des méthodes d'analyse (KITTA *ET AL.*, 2004).

### II.4.4.2. Localisation des lipides du riz

Les principaux lipides du riz (glycérides) sont généralement classés sur base de leur distribution cellulaire et de leur association en : lipides associés à l'amylose (0,5 – 1,0 % du riz usiné), et lipides libres (ZHOU *ET AL.*, 2002a ; ZHOU *ET AL.*, 2003 ; VANDEPUTTE *ET AL.*, 2004). Les lipides libres sont adsorbés, ou non, à la surface du granule d'amidon tandis que les autres lipides sont complexés à l'amylose à l'intérieur du granule. La proportion des deux types varie selon que l'on soit dans une variété cireuse ou non. La quantité de lipides associés à l'amylose dans le riz est intermédiaire entre celles rencontrées dans le maïs et le blé (ZHOU *ET AL.*, 2002a).

Les lipides associés à l'amylose sont des AG libres ou des monoglycérides (ZHOU *ET AL.*, 2003). Les acides gras dominants constituant ces lipides sont les acides palmitiques (16:0) et linoéliqués (18:2) (ZHOU *ET AL.*, 2002a).

Les lipides non associés à l'amylose se trouvent sous forme de sphérosomes de 0,1-1,0 µm (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Leur distribution n'est pas uniforme au sein du grain de riz. Le son en contient la majorité, suivi de la couche à aleurones. L'endosperme et l'embryon ne contiennent pas ce type de lipides (WALTER *ET AL.*, 2008). Les lipides non associés à l'amidon sont principalement constitués d'acides linoléiques (18:2), oléiques (18:1) et palmitiques (16:0) (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Ceux-ci comptent pour plus de 90% du contenu total en AG (KITTA *ET AL.*, 2004).

### II.4.4.3. Complexation avec l'amidon

Comme mentionné précédemment, les lipides peuvent former des complexes avec l'amylose (COLONNA *ET AL.*, 1987). Ceux-ci se présentent sous forme de cristaux de types V (MAHTIAS *ET AL.*, 1997). Selon KUGIMIYA *ET AL.* (1980), la complexation a lieu juste après la gélatinisation, selon une réaction exothermique observée par ACD. Avant la gélatinisation, l'amidon n'a qu'une capacité limitée de liaison avec les lipides. Une fois l'amidon gélatinisé, il est suffisamment dispersé pour permettre la complexation. BHATNAGAR, (1993) renseigne qu'il existe une température optimale de complexation, qui dépendrait de la longueur de chaîne des AG. Il est intéressant de noter que l'amidon de riz a des affinités différentes selon les AG. Ainsi, KAUR & SINGH (2000) ont établi que l'acide mystirique présente la plus grande capacité de complexation, suivi par l'acide palmitique et stéarique.

On distingue deux sortes de complexes amylose-lipides. Les complexes I se forment à une température inférieure à 60°C et ont une température de fonte inférieure à 100°C. Les complexes II se forment à une température supérieure à 90°C et ont une température de fonte supérieure à 100°C (114-121°C) (BILIADERIS & GALLOWAY, 1989 ; BILIADERIS &

SENEVIRATNE, 1990 ; VANDEPUTTE *ET AL.*, 2003a). Les structures cristallines présentes dans le complexe II peuvent entraîner une texture plus dure du produit (BEYNUM & ROELS, 1985 ; JULIANO, 1985). La formation de complexes II dépend entre autres de la teneur en matière sèche du produit (DERYCKE *ET AL.*, 2005)

Il existe de nombreuses méthodes pour analyser les complexes amylose-lipides (CHIMING TANG & COPELAND, 2007). Les principales sont l'ACD et le rhéomètre. L'ACD permet d'observer la fonte réversible du complexe, tandis que le rhéomètre met en évidence l'influence du complexe sur les propriétés rhéologiques du riz.

Ainsi, la formation de complexes amylose-lipides diminue la solubilité du produit dans l'eau, car l'amylose complexée est insoluble (BATHANAGAR & HANNA, 1994a). Elle retarde la rétrogradation. Elle entraîne la formation d'amidon résistant (ZHOU *ET AL.*, 2002a). Elle diminue la capacité de liaison de l'amidon avec l'iode (CHIMING TANG, 2007). Elle diminue le gonflement des granules d'amidon lors de la gélatinisation (par complexation avec l'amylose en surface du granule), résultant en des propriétés rhéologiques différentes (KROG, 1973 ; ZHOU *ET AL.*, 2002a). En effet, DAUTANT *ET AL.* (2007) ont établi que la viscosité de la farine de riz diminue avec l'augmentation du contenu lipidique. Ceci serait dû à la compétition entre l'effet positif de la formation de complexes amylose-lipides (modifiant le ratio amylose libre/amylopectine) et l'effet négatif de la lubrification par les lipides.

### III. LE VIEILLISSEMENT DE LA FARINE RIZ

#### III.1. Introduction

L'évolution du riz lors de son stockage est le résultat d'un ensemble de phénomènes chimiques, physiques et enzymatiques complexes. Ceux-ci entraînent une dépréciation, principalement sensorielle, du produit. Ce chapitre traitera de l'évolution des principaux constituants du riz (amidon, protéines et lipides) et de son impact sur ses propriétés physico-chimiques (WAI, WSI, propriétés rhéologiques, thermiques et sensorielles).

#### III.2. Evolution de la composition chimique du riz

##### III.2.1. Généralités

Le vieillissement du riz dépend de nombreux paramètres comme les conditions de stockage et la variété botanique (teneur en amylose) (DHALI WAL *ET AL.*, 1991). De plus l'état d'usinage du riz joue également un rôle important, au vu de la distribution des différents constituants au sein du grain.

##### III.2.2. Amidon

###### III.2.2.1. Altérations de l'amidon

Au cours de vieillissements de riz, aucune modification structurale de l'amidon n'est observée. Ceci serait dû à la faible sensibilité des méthodes analytiques, à la concentration élevée d'amidon dans les grains de riz, et à la grande taille de ces molécules d'amidon (ZHOU *ET AL.*, 2002b).

L'amidon est cependant dépolymérisé. PATINDOL *ET AL.* (2005) rapportent une diminution du ratio amylose/amylopectine et de la longueur de chaîne moyenne de l'amylopectine. Les teneurs en sucres réducteurs (glucose, fructose) augmentent, tandis que les teneurs en sucres non réducteurs (saccharose) et amidon diminuent (ZHOU *ET AL.*, 2002b ; CAO *ET AL.*, 2004). Ceci, malgré le fait que les activités des  $\alpha$ - et  $\beta$ -amylases diminuent pendant le stockage (DHALI WAL *ET AL.*, 1991). Selon SODHI *ET AL.* (2003), la diminution de la teneur en amylose dans le riz serait due à la formation de complexes avec les lipides. PATINDOL *ET AL.* (2005) confirment que les modifications de l'amidon sont liées à son interaction avec d'autres constituants du riz.

En plus de ces changements, la solubilité de l'amidon diminue également pendant le stockage (ZHOU *ET AL.*, 2002b). Enfin, la formation de sucres réducteurs peut entraîner l'apparition de réactions de Maillard.

### III.2.2.2. Réaction de Maillard

La réaction de Maillard fait partie des réactions de brunissement non enzymatique des aliments. Il s'agit de la réaction entre la fonction carbonyle d'un sucre réducteur avec un groupement aminé primaire ou secondaire pour former une large gamme de composés, dont des volatils et des pigments bruns (CHEFTEL & CHEFTEL, 1978). Dans le cas de céréales, elle peut être enclenchée par une étape de séchage lors de la production, et se prolonger pendant le stockage (GUERRA-HERNÁNDEZ *ET AL.*, 1999)

Les grandes étapes de la réaction de Maillard sont : la condensation de Maillard, le réarrangement d'Amadori (Heyns), la décomposition des cétosamines et des réactions de polymérisation.

Les principaux paramètres permettant d'évaluer le développement de la réaction de Maillard dans les céréales sont : la production d'5-hydroxyméthylfurfural<sup>3</sup> (HMF) (FERNÁNDEZ-ARTIGAS *ET AL.*, 1999b), la perte en lysine, la variation de la couleur (FERNÁNDEZ-ARTIGAS *ET AL.*, 1999a) et la production de furosine<sup>4</sup> (RAMÍREZ-JIMÉNEZ *ET AL.*, 2003).

Selon GUERRA-HERNÁNDEZ *ET AL.* (1999), le riz serait la céréale la plus sensible à la réaction de Maillard, en comparaison avec l'avoine et le blé.

### III.2.3. Protéines

Durant le vieillissement de riz, le contenu en protéines diminue suite à une augmentation de l'activité protéolytique (DHALIWAL *ET AL.*, 1991). Le contenu en aa libres montre donc une augmentation au fur et à mesure du stockage (DHALIWAL *ET AL.*, 1991 ; ZHOU *ET AL.*, 2002b).

Les protéines (principalement l'oryzénine) sont également oxydées, entraînant la formation d'un nombre croissant de ponts disulfures. Ceci entraîne une diminution, au sein des protéines, des peptides de faible poids moléculaire et une augmentation de ceux de haut poids moléculaire (ZHOU *ET AL.*, 2002b). D'autres conséquences sont une diminution de la solubilité des protéines et de leur association avec les autres composants du riz, dont l'amidon (ARAI *ET AL.*, 1993 ; ZHOU *ET AL.*, 2002b ; SODHI *ET AL.*, 2003).

ARAI *ET AL.* (1993) renseignent également que les albumines et globulines sont dénaturées pendant le stockage. Ce phénomène a été étudié par ACD dans le cas du maïs, par SÁNCHEZ DEL ANGEL *ET AL.*, 2003. Ces derniers ont observé une forte diminution de l'enthalpie (près de 80 %) des protéines après stockage à 40°C pendant 30 jours.

---

<sup>3</sup> Le HMF est un furfuraldéhyde. Il est produit lors de l'étape de décomposition des cétosamines.

<sup>4</sup> La furosine est un acide aminé formé par hydrolyse acide des produits d'Amadori.

## III.2.4. Lipides

III.2.4.1. Altération des lipides

La composition des lipides du riz est fortement modifiée durant le stockage, principalement par hydrolyse enzymatique. Les enzymes peuvent être endogènes ou microbiennes. Selon LAM et PROCTOR (2003b), le principal microorganisme responsable de l'oxydation lipidique dans le riz usiné est *Pseudomonas alcaligene*

L'activité hydrolytique de la lipase augmente (DHALI WAL *ET AL.*, 1991). Ceci entraîne une diminution des teneurs en acides linoléique et oléiques dans les lipides neutres, mais une augmentation de ceux-ci parmi les AG libres (ZHOU *ET AL.*, 2002b). Il semblerait que l'acide linoléique soit l'AG préférentiellement relâché par la lipase du riz (ZHOU *ET AL.*, 2002b). L'activité de la lipoxygénase augmente également durant le stockage (DHALI WAL *ET AL.*, 1991), avec pour conséquence la formation d'hydroperoxydes. Ces derniers peuvent encore être convertis en hydroperoxy-acides gras, via l'hydroperoxyde lyase (LEHTINEN & LAAKSO, 2004).

Les molécules obtenues à partir de l'hydrolyse enzymatique de l'acide linoléique sont des composés monoéiques à 8 ou 10 carbones (comme le 3-nonenal), des composés à 5 ou 7 carbones sans double liaison (comme l'hexanal), et des acides oxocarboxyliques, non volatiles, de 8 à 12 carbones (Figure 9) (LEHTINEN & LAAKSO, 2004)

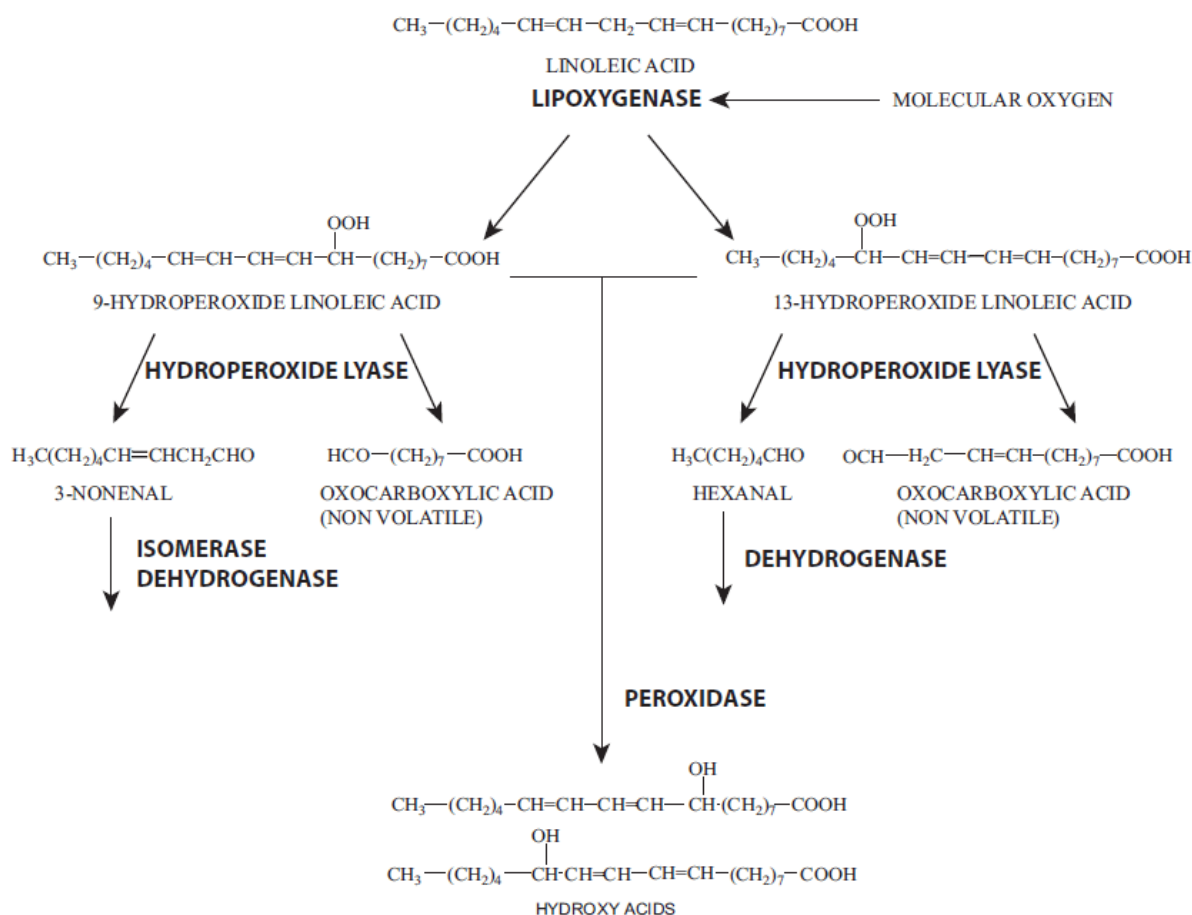


Figure 9: Schéma simplifié des réactions de l'oxydation enzymatique de l'acide linoléique dans les céréales (LEHTINEN & LAAKSO, 2004)

L'acide linoléique peut également subir une oxydation non enzymatique (ou auto-oxydation). Celle-ci est la réaction en chaîne spontanée de radicaux libres de composés organiques avec l'oxygène. (PORTER *ET AL.*, 1995) C'est un phénomène biologique se passant aussi bien dans le règne végétal qu'animal (elle est alors appelée peroxydation des lipides).

Les principaux composés carbonylés issus de l'auto-oxydation de l'acide linoléique, à faible et moyenne température sont l'hexanal (66 % molaire), le 2-octanal (18 % molaire), le 2-heptanal (6 % molaire) et le 2,4-decadienal (5 % molaire). (BADINGS, 1970)

Selon ZHOU *ET AL.* (2002b), les AG insaturés des lipides associés à l'amylose sont protégés contre l'oxydation.

#### III.2.4.2. L'hexanal comme indicateur de la rancidité lipidique

L'aldéhyde hexanal (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O) est la principale molécule utilisée comme indicateur de la rancidité lipidique d'aliments pauvres en matières grasses. (FRITSCH & GALE, 1977 ; FRANKEL, 1998 ; LEHTO *ET AL.*, 2003) Il est dû à la lypolyse et à l'oxydation de l'acide linoléique. Il n'est cependant pas le seul responsable de la sensation de rancidité, même s'il y est directement lié. (BUTTERY *ET AL.*, 1988)

Ce volatile possède une odeur qualifiée de verte et grasse, dans l'eau. Son odeur change selon le milieu. Ainsi, dans un mélange éthanol/méthanol/eau, il sent plutôt l'huile rancie (TANDON *ET AL.*, 2000). Son seuil de perception est faible, mais varie selon les matrices et les auteurs. Il est de 0,3 à 14 ppm dans l'eau, selon ÖMUR-ÖZBEK & DIETRICH (2008), de 479 ppb selon TANDON *ET AL.* (2000) et de 5 ppb selon BUTTERY *ET AL.* (1988). Il est de 2427 ppb dans des homogénéisats de tomate (TANDON *ET AL.*, 2000) et de 2000 ppb dans des flocons de pommes de terre hydratées (GOSSET, 2008).

Sa concentration augmente au cours du stockage des produits et dépend fortement de la température de stockage (SHARP & TIMME, 1986 ; TRAWATHA *ET AL.*, 1995; Ng *ET AL.*, 2007). Dans le cas du riz, la vitesse de production d'hexanal dépend aussi de l'état d'usage du riz. En effet, elle est la plus élevée pour le riz blanc, la plus faible pour le paddy et intermédiaire pour le riz brun (WONGPORNCHAI *ET AL.*, 2004). Cette production est le résultat d'un meilleur accès aux lipides, par l'oxygène, dans le cas d'un riz décortiqué. Différentes études (GROSSO & RESURRECCION, 2002 ; LEE *ET AL.*, 2002 ; NG *ET AL.*, 2007) rapportent des évolutions différentes de la concentration en hexanal. Pour certains, elle est continue ; pour d'autres, elle augmente fortement puis diminue.

Il faut également faire attention au fait que l'hexanal ne s'accumule que partiellement dans les produits alimentaires. Etant volatile, il peut s'évaporer, ou encore être converti en non volatils, par voie enzymatique (HEINIÖ *ET AL.*, 2002 ; LEHTO *ET AL.*, 2003).

### III.2.4.3. Suivi de l'oxydation des lipides dans les céréales

Il existe de nombreuses méthodes afin d'évaluer l'intensité de l'oxydation des lipides dans les produits céréaliers. Les principales sont les suivantes :

- Mesure des teneurs en hydroperoxydes de diènes conjugués (SCHIEBERLE & GROSCH, 1980; SHARP & TIMME 1986; NG *ET AL.*, 2007; LÓPEZ-DUARTE & VIDAL-QUINTANAR, 2009; VERARDO *ET AL.*, 2009) ;
- Mesure de l'indice de peroxyde (SCHIEBERLE & GROSCH, 1980 ; LARSEN *ET AL.*, 2003 ; VIDAL-QUINTANAR *ET AL.*, 2003 ; LÓPEZ-DUARTE & VIDAL-QUINTANAR 2009 ; VERARDO *ET AL.*, 2009) ;
- Mesure de la teneur en AG libres (SHARP & TIMME, 1986; HEINIÖ *ET AL.*, 2002; LARSEN *ET AL.*, 2003; LEHTINEN *ET AL.*, 2003; NG *ET AL.*, 2007) ;
- Analyse des volatiles. Le principal indicateur utilisé est l'hexanal. GARCÍA-LLATAS *ET AL.* (2006) proposent également le pentane. Cette analyse se fait par des méthodes chromatographiques, dont : le *static head-space* (HS-GC-FID) (FRITSCH & GALE, 1977) (static HS-GC) (HEINIÖ *ET AL.*, 2002 ; LEE *ET AL.*, 2002 ; LEHTO *ET AL.*, 2003 ; LEHTINEN *ET AL.*, 2003 ; BOWEN *ET AL.*, 2006 ; JENSEN & RISBO 2007 ; NG *ET AL.*, 2007 ; GRAY *ET AL.*, 2008) et la *solid-phase microextraction* (HS-SPME-GC-FID) (GROSSO & RESURRECCION, 2002) (HS-SPME-GC) (WONGPORNCHEI *ET AL.*, 2004 ; GARCÍA-LLATAS *ET AL.*, 2006 ; TULYATHAN *ET AL.*, 2008) ;
- Mesure de la teneur en radicaux libres (JENSEN & RISBO, 2007) ;
- Mesure de la teneur en AG oxydés (VERARDO *ET AL.*, 2009).

### III.3. Evolution des propriétés du riz

#### III.3.1. WAI et WSI

De nombreux auteurs rapportent une augmentation du WAI pendant le vieillissement de riz (VILLAREAL *ET AL.*, 1976 ; PUSHPAMMA & REDDY, 1979 ; NOOMHORM *ET AL.*, 1997 ; DANIELS *ET AL.*, 1998 ; ZHOU *ET AL.*, 2002b). Aucune information n'est cependant donnée pour expliquer cette augmentation.

Tandis que le WAI augmente, le WSI diminue (ZHOU *ET AL.*, 2002b). Ceci serait dû à la transformation de la matrice de gel d'amidon et de protéines colloïdales en une forme plus stable, insoluble dans l'eau (HOGAN, 1963). Une autre hypothèse serait la formation d'amidon résistant (GONZÁLEZ-SOTO *ET AL.*, 2007).

#### III.3.2. Propriétés rhéologiques

L'évolution des propriétés rhéologiques du riz pendant son vieillissement se font principalement par amylographe et *Rapid Visco Analyzer* (RVA). Les résultats varient cependant fortement selon les auteurs. Pour certains, la viscosité maximale augmente avec le temps de stockage (DHALIWAL *ET AL.*, 1991 ; TEO *ET AL.*, 2000 ; ZHOU *ET AL.*, 2002b ; SUNG *ET AL.*, 2008). Cette augmentation serait due à l'augmentation de la teneur en AG libres (ZHOU *ET AL.*, 2002b ; SIRISOONTARALAK & NOOMHORM, 2007). Pour d'autres, la viscosité maximale augmente à court terme, puis atteint un plateau ou peut même diminuer (ZHOU *ET AL.*, 2002b). Et enfin, selon certains auteurs (ZHOU *ET AL.*, 2002b ; ZHOU *ET AL.*, 2003 ;

SIRISOONTARALAK & NOOMHORM, 2007 ; SUNG *ET AL.*, 2008), la viscosité diminue car il y a augmentation des ponts disulfure entre les réseaux de protéines (Figure 10).

Ces évolutions dépendent de plusieurs paramètres, comme la température et la durée de stockage ou la teneur en lipides libres (ZHOU *ET AL.*, 2002c). Elles dépendent également de la teneur en protéines. En effet, avec le vieillissement du riz, il y a de moins en moins d'interaction amidon-protéines, ce qui permet à l'amidon d'exprimer seul ses propriétés rhéologiques (SODHI *ET AL.*, 2003).

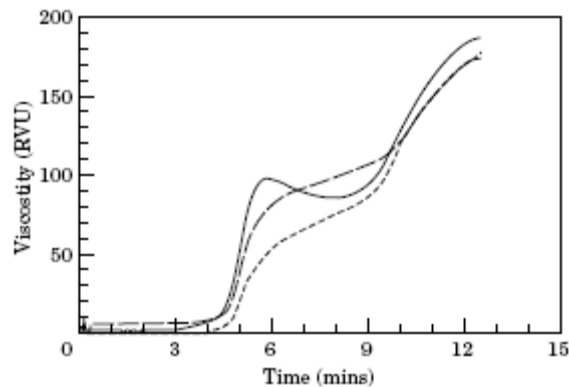


Figure 10: Courbes RVA de riz fraîchement usiné (—), après 7 mois de stockage à 37°C (---) et après 12 mois de stockage à 37°C (- -) (ZHOU *ET AL.*, 2002b)

### III.3.3. Propriétés thermiques

Les principaux changements des propriétés thermiques se situent au niveau de l'enthalpie et la température de gélatinisation. La première augmente avec le temps de stockage selon ZHOU *ET AL.* (2002b) ; ne change pas selon TEO *ET AL.* (2000) ; et diminue selon SODHI *ET AL.* (2003). Son évolution dépend de l'espèce botanique, de la teneur en eau du riz, de la température et de la durée de stockage (ZHOU *ET AL.*, 2002b). La température de gélatinisation augmente avec le temps de stockage, selon TEO *ET AL.* (2000) et diminue selon SODHI *ET AL.* (2003).

Un nouveau pic endotherme apparaît également lorsque l'on analyse le riz par ACD. Il correspond à la dénaturation de l'oryzénine. Sa température augmente avec la durée et la température de stockage (TEO *ET AL.*, 2000 ; ZHOU *ET AL.*, 2002b).

### III.3.4. Propriétés sensorielles

La détérioration des saveurs durant le stockage est une des plus importantes limitations pour la durée de vie d'aliments déshydratés, tels que des céréales (SENWAL *ET AL.*, 1995). Les facteurs entraînant cette détérioration sont l'interaction avec le matériau de conditionnement, l'absorption de composés malodorants issus de l'environnement de stockage, les réactions de brunissement non enzymatiques et les carbonyles formés par oxydation des lipides. Ce dernier point est la cause majeure d'altération des saveurs (SENWAL *ET AL.*, 1995 ; ZHOU *ET AL.*, 2002b).

La principale molécule responsable de l'odeur de rance dans le riz est l'hexanal (ZHOU *ET AL.*, 2002b) (voir le point III.2.4.2). Les autres molécules odorantes augmentant avec le

vieillessement sont : le propanal, le pentanal, le butan-1-ol, l'isobutyraldéhyde et l'isovaleraldéhyde (ZHOU *ET AL.*, 2002b).

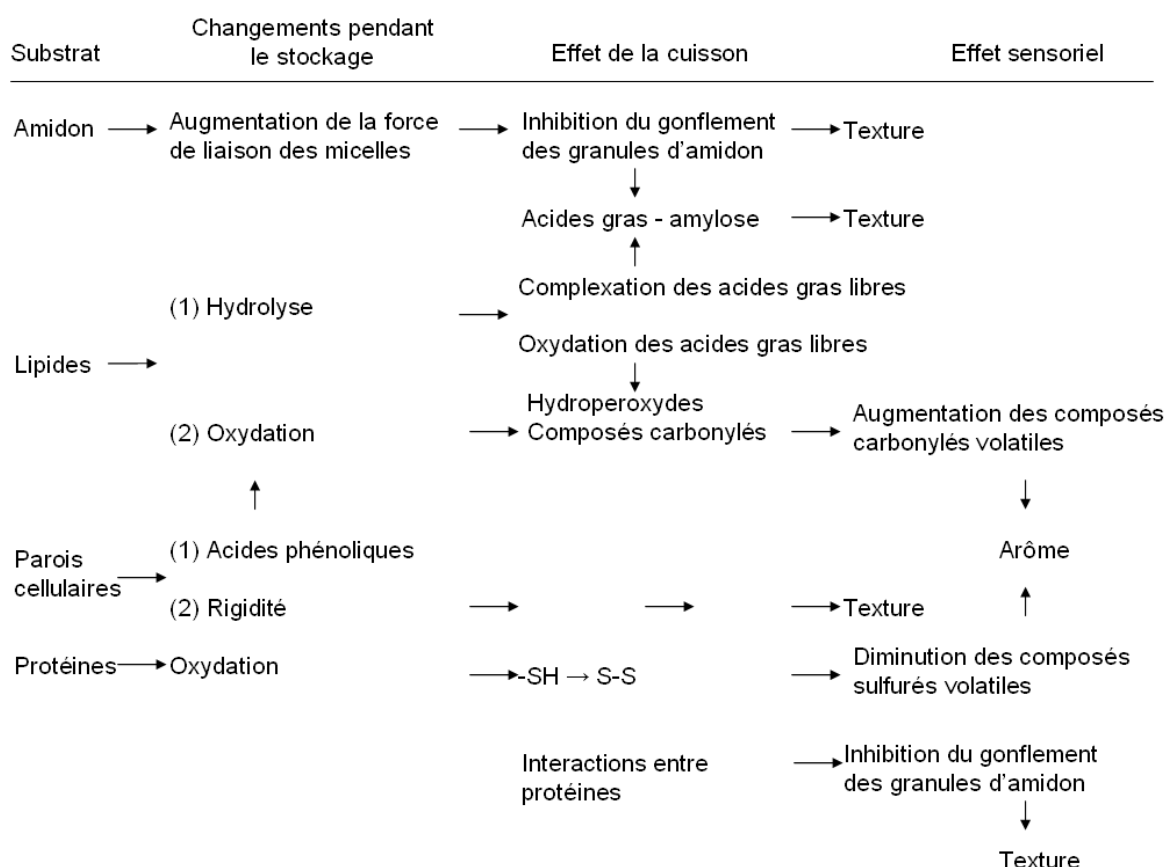
Le phénomène d'oxydation des protéines est également à l'origine de modifications du profil aromatique du riz. En effet, il diminue le niveau des composés sulfureux volatiles (sulfure d'hydrogène, méthanthiol, ...) (ZHOU *ET AL.*, 2002b).

La couleur du riz change également durant son vieillissement, pour prendre une couleur jaunâtre. Celle-ci peut être expliquée par l'oxydation de phénols, entraînant la formation de mélanoidines (SIRISOONTARALAK & NOOMHORM, 2006). Une deuxième explication est la réaction de Maillard, même à température ambiante (SIRISOONTARALAK & NOOMHORM, 2007). ZHOU *ET AL.* (2002b) rapportent également une décoloration possible du riz, due aux lipides libres (non associés à l'amyllose) du riz.

### III.3.5. Tableau de synthèse

ZHOU *ET AL.* (2002b) proposent un tableau de synthèse reprenant les principales modifications des constituants du riz pendant son vieillissement et leurs conséquences (physico-chimiques et sensorielles) (Tableau 3).

**Tableau 3: Modèle schématique du vieillissement du riz (adapté de ZHOU *ET AL.*, 2002b)**



## IV. LA TECHNOLOGIE ROLLER

Ce chapitre traitera du principe de la technologie roller, de ses applications et des aspects technologiques liés à son utilisation. Le sujet des produits pré-gélatinisés sera également abordé ici, par l'explication de leur production, et un relevé de leurs caractéristiques (aspect, propriétés physico-chimiques, nutritionnelles, etc...).

### IV.1. Généralités

La technologie roller (*roller-drying* ou *drum-drying*) est un système de séchage continu. Elle est assez ancienne. En effet, le premier usage breveté du séchage roller date de 1921 par les Allemands Mahler et Supf, et concerne la production d'amidon pré-gélatinisé (DAUD, 2006).

Le principe général de cette technologie est le séchage par conduction d'un produit liquide, fluide ou pâteux, dont les particules solides sont en solution ou en suspension (MOORE, 1987). Ce produit est appliqué sur la surface d'un ou plusieurs cylindres chauffés et forme alors un film qui est détaché du cylindre après une partie de révolution.

On distingue plusieurs types de sècheurs dont les principaux sont les sècheurs monocylindres (un seul cylindre chauffé) et les sècheurs bicylindres (deux cylindres chauffés). La sélection du type de sécheur dépend de la production et du matériel à sécher. Généralement, les monocylindres sont préférés pour les produits pâteux, tandis que les bicylindres sont utilisés pour les produits de viscosité faible à moyenne (MOORE, 1987 ; GMF-GOUDA, 2008). Les performances des deux systèmes de sécheur ne peuvent pas être directement comparées car la présence d'un deuxième cylindre entraîne la présence de paramètres opérationnels supplémentaires (MOORE, 1987).

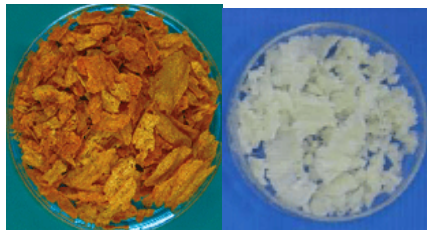
Cette technologie constitue une des méthodes de séchage les plus efficaces énergétiquement et est particulièrement efficace pour le séchage de liquides très visqueux ou de purées alimentaires (ILHAN *ET AL.*, 2003 ; KASIRI *ET AL.*, 2004). Elle présente malgré tout quelques inconvénients (WISAWASUKMONGCHOL, 2003). Tout d'abord, la surface d'échange est limitée à 25 – 30 m<sup>2</sup> par unité de séchage. La seule façon d'augmenter la capacité est d'utiliser plusieurs unités en parallèle. De plus, le produit ne doit ni coller trop, ni trop peu, aux cylindres afin de permettre un décollement optimal. Ce point peut être résolu par l'ajout d'additifs.

La littérature concernant le séchage roller traite principalement de son aspect technologique (GAVRIELIDOU *ET AL.*, 2002). Au vu des publications parcourues, deux périodes peuvent être distinguées. Jusqu'au milieu des années 90, la plupart des études concerne les sècheurs monocylindres, contrairement à la décennie suivante qui étudie principalement les bicylindres.

## IV.2. Applications

Le séchage roller est appliqué dans de nombreux domaines allant de l'agroalimentaire au médical, en passant par la chimie et la papeterie (DAUD, 2006). En plus de ses avantages économiques et énergétiques précédemment mentionnés, le séchage roller est une technologie de choix en agroalimentaire. Elle fournit en effet un produit de très bonne qualité, le temps de traitement étant très court. Ceci est possible grâce à la grande surface de contact et à la faible épaisseur du produit (MOORE, 1987). Il existe cependant un domaine dans lequel le séchage roller est jugé à impact négatif : l'obtention de poudre de lait. En effet, le produit est fortement endommagé par le chauffage et ne se décroche pas bien. Ce dernier point entraîne une surcuisson du lait (WALSTRA *ET AL.*, 2006)

Parmi les produits ainsi obtenus se retrouvent les céréales de petit déjeuner précuites, les soupes déshydratées, les levures, les purées de fruits et légumes (Figure 11), les polyacrylamides, le benzoate de sodium, différents propionates, acétates et autres produits chimiques (MOORE, 1987).



**Figure 11 : Flocons de carottes (gauche) et noix de coco (droite) obtenus par séchage roller (WISAWASUKMONGCHOL, 2003 ; NINDO & TANG, 2007)**

Les céréales pour nourrissons (à redisperser dans du lait ou de l'eau) peuvent également être obtenues par cette technologie. Leur production compte cependant une étape supplémentaire d'hydrolyse enzymatique. Celle-ci a pour but d'augmenter la digestibilité de l'amidon et améliorer les caractéristiques sensorielles (goût sucré). Elle comporte cependant des risques, liés à une destruction des acides aminés essentiels, une inhibition des enzymes protéolytiques et glycolitiques, ainsi que la formation de composés antinutritionnels et toxiques (GUERRA-HERNÁNDEZ *ET AL.*, 1999).

Une place particulière est accordée aux produits pré-gélatinisés, obtenus à partir de céréales ou de pommes de terre et aux amidons pré-gélatinisés<sup>5</sup>, obtenus à partir d'amidons extraits. Cette voie technologique est une pratique industrielle assez commune (BONAZZI *ET AL.*, 1996). Les autres méthodes de production de ce type de produit sont l'extrusion, le séchage par spray et les traitements hydrothermiques (LOISEL *ET AL.*, 2006).

---

<sup>5</sup> Les **amidons pré-gélatinisés** sont des amidons précuits et séchés qui sont directement dispersibles dans l'eau froide pour former des pâtes stables et sont principalement utilisés comme épaississants dans l'alimentaire, et comme adhésifs dans l'industrie textile (COLONNA *ET AL.*, 1987).

### IV.3. Aspects technologiques

#### IV.3.1. Généralités

Il existe différentes méthodes d'application du produit à sécher sur le sécheur. On compte parmi elles la submersion, l'atomisation, l'utilisation de petits cylindres auxiliaires (satellites) ou l'utilisation d'un deuxième cylindre (KOSTOGLU & KARAPANTSIOS, 2003). Les deux derniers cas correspondent respectivement à la disposition classique d'un monocylindre et d'un bicylindre.

Concernant les matériaux de construction des cylindres, ceux-ci sont généralement en acier, et plus rarement en fonte (MOORE, 1987 ; ILHAN *ET AL.*, 2003). Leur surface peut éventuellement être recouverte d'une couche de chrome, afin d'augmenter la dureté du cylindre, ainsi que sa résistance à la chaleur et à la corrosion (ILHAN *ET AL.*, 2003). L'application de chrome peut également être recommandée pour la production de produits sensibles, tel que dans le secteur du babyfood (GMF-GOUDA, 2008). L'épaisseur des cylindres est comprise entre 2 et 4 cm (DAUD, 2006).

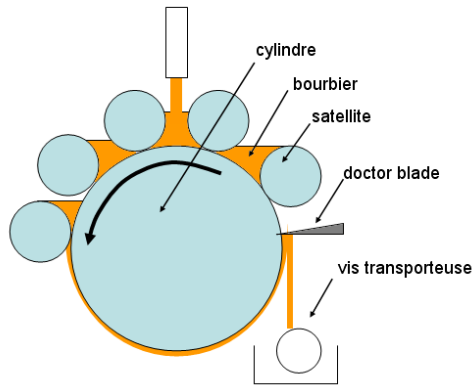
La lame détachant le film joue un rôle important dans la performance du sécheur. Elle est généralement faite d'acier. Elle doit être durcie, coupante et correctement ajustée sur la machine. En effet, un mauvais ajustement entraîne une surconsommation énergétique ainsi que des dégâts sur la surface du cylindre (GMF GOUDA, 2008 ; BUFLOVAK, 2007). Il s'agit entre autres d'optimiser l'angle entre la lame et le cylindre. Il est généralement compris entre 22° et 28° (ILHAN *ET AL.*, 2003).

Des aménagements supplémentaires peuvent être apportés à l'installation de séchage. On compte parmi eux des hottes de récupération de la vapeur ou des mises sous vide des sécheurs. Les premières sont installées dans un but de récupération de l'énergie (MOORE, 1987). Les deuxièmes sont utilisées pour le traitement de produits sensibles à l'oxygène ou à la température, ou nécessitant un environnement stérile (MOORE, 1987).

Il est intéressant de noter que le design des sécheurs n'a pratiquement pas évolué depuis les années 80. Les seules améliorations apportées concernent la récupération de l'énergie et les méthodes de fabrication et le contrôle des paramètres (GMF GOUDA, 2008).

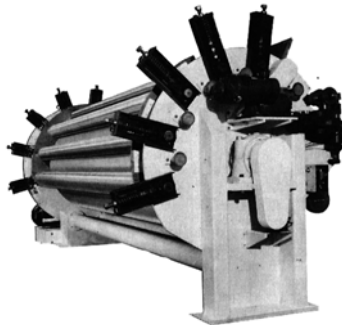
#### IV.3.2. Monocylindres

Un monocylindre (Figure 12) consiste en un gros rouleau creux dans lequel est injectée de la vapeur. La vapeur peut éventuellement être remplacée par un autre gaz (POWELL, 1967 ; WHISTLER, 1970). Cinq rouleaux plus fins (satellites) sont disposés à intervalles réguliers sur environ la moitié de la surface du cylindre. C'est entre ces satellites que le produit à sécher est déversé. Les masses se formant ainsi sont appelées bourbiers (*pool*). Ceux-ci sont ainsi forcés par les satellites à former un film à la surface du cylindre. Ce film n'est pas en mouvement relatif par rapport au cylindre, car son séchage est très rapide. Après environ 4/5 de révolution, il est décollé du cylindre par une lame couvrant la longueur du celui-ci (*doctor blade ou scraping knife*) et entraîné par une vis transporteuse. Le film est alors réduit en flocons par des tamis rotatifs.



**Figure 12: Schéma d'un sécheur monocylindre**

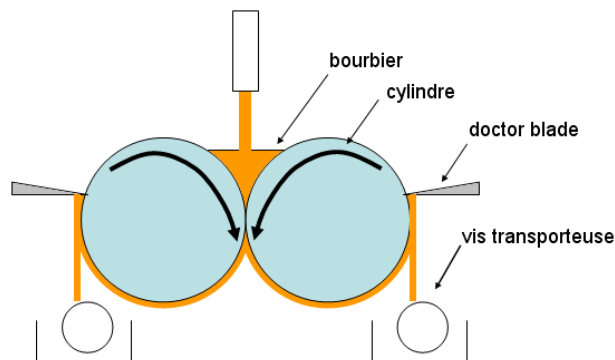
Les dimensions des sécheurs monocylindres varient selon les marques et les modèles. MOORE (1987) renseigne que pour la marque Buflovak (Figure 13), le diamètre et la longueur du cylindre sont compris respectivement entre 61 et 152 cm et entre 61 et 487 cm.



**Figure 13: Sécheur monocylindre Buflovak (MOORE, 1987)**

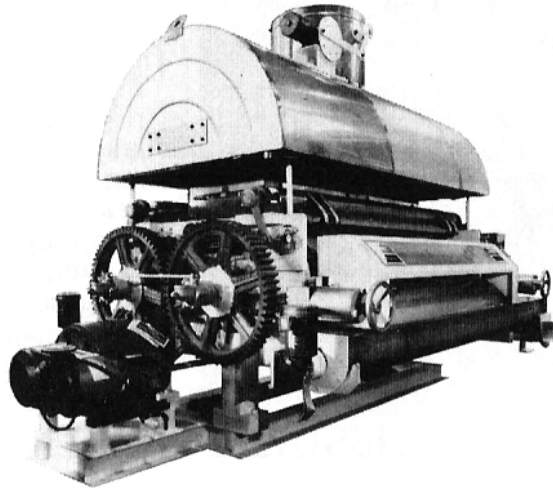
#### IV.3.3. Bicylindres

Le principe d'un sécheur bicylindre (Figure 14) est semblable à celui d'un monocylindre, si ce n'est que le produit est forcé à former un film en passant entre deux cylindres de diamètres égaux. Le produit à sécher est alimenté au-dessus de l'espace entre les cylindres (formant ainsi un bourbier). La rotation des cylindres entraîne le contenu du bourbier à passer dans l'espace inter-cylindres et à se diviser en deux films, un pour chaque cylindre. Comme dans le cas du monocylindre, les films parcourent une partie de révolution avant d'être détaché à l'aide d'une lame. Il est intéressant de noter que le produit obtenu généralement est plus fin que dans le cas de monocylindres (GMF-GOUDA, 2008).



**Figure 14: Schéma d'un sécheur bicylindre**

Les dimensions des sècheurs bicylindres varient selon les marques et les modèles. MOORE (1987) renseigne que pour la marque Buflovak (Figure 15), le diamètre et la longueur des cylindres sont compris respectivement entre 30 et 152 cm et entre 46 et 366 cm.



**Figure 15: Sécheur bicylindre Buflovak (MOORE, 1987)**

Selon MOORE (1987), les bicylindres présentent les avantages d'être applicables à une plus large gamme de produits, d'être plus efficaces, plus économiques, de présenter des taux de production supérieurs et de demander moins de main d'œuvre. De plus, d'après ILHAN *ET AL.* (2003), le design des bicylindres, bien que plus compliqué que celui des monocylindres, est plus facile à mettre en œuvre. Ceci explique l'engouement de plus en plus vif en industrie pour les bicylindres par rapport aux autres sècheurs roller.

#### IV.3.4. Paramètres de séchage

Les caractéristiques finales de produits séchés par la technologie roller dépendent de plusieurs paramètres opérationnels. Ceux-ci ont également une influence sur le rendement massique et énergétique de la production. Il est cependant difficile d'évaluer leur impact individuel. En effet, RODRIGUEZ *ET AL.* (1996a) affirment que l'effet d'un paramètre ne peut être connu indépendamment de la variation d'autres paramètres. De plus, au vu du nombre de ces paramètres, ainsi que de la large gamme de variation des caractéristiques initiales des produits, il est impossible de prédire la performance d'un sécheur roller sans expérience préalable sur le produit spécifique ou sans travaux d'orientation (GARDNER, 1971 ; MOORE, 1987).

Les différents paramètres opérationnels sont semblables dans les cas des mono- et des bicylindres (MOORE, 1987 ; RODRIGUEZ *ET AL.*, 1996a ; GAVRIELIDOU *ET AL.*, 2002 ; KALOGIANNI *ET AL.*, 2002). Ils comprennent :

- la vitesse de rotation des cylindres. Celle-ci détermine le temps de contact entre le film de produit et la surface chaude des cylindres. Elle est comprise entre 2 et 30 rpm (DAUD, 2006). Dans le cas de monocylindres, le ratio entre la vitesse du cylindre et des satellites est compris entre 1 et 5 (DAUD, 2006) ;

- la pression de vapeur contenue dans les cylindres. Celle-ci détermine la température de surface des cylindres. Elle est comprise entre 2 et 7 bar, soit 134 et 170°C (DAUD, 2006) ;

- les conditions d'alimentation (concentration du produit à sécher dans la suspension, caractéristiques physiques et température du produit lorsqu'il entre en contact avec les cylindres) ;
- l'espace entre le cylindre et les satellites ou l'espace entre les cylindres. Il est compris entre 0,05 et 0,50 mm (DAUD, 2006) ;
- le niveau du(des) borbier(s).

Cependant, les paramètres d'importance sont différents selon le type de sécheur. Dans le cas du monocylindre, la vitesse de rotation et la pression de vapeur sont les plus influents par rapport à la teneur en eau finale du produit (RODRIGUEZ *ET AL.*, 1996a). Dans le cas du bicylindre, les paramètres varient selon les auteurs. Selon BUFLOVAK (2007) et BOWDEN & TABOR (1950), le paramètre d'importance pour un bicylindre serait l'espace entre les deux cylindres. En effet, si le produit est trop fin, il y a une diminution de rendement, si le produit est trop épais, son décollement est problématique. Tandis que selon KALOGIANNI *ET AL.* (2002), le paramètre le plus important serait la concentration du produit à sécher dans le borbier, les autres paramètres dépendant de la valeur de celle-ci.

D'autres différences entre les mono- et bicylindres peuvent être mises en évidence à ce stade, tel que le paramètre déterminant l'épaisseur du film. Dans le cas des monocylindres, il s'agit de la position des satellites, tandis que dans le cas des bicylindres, c'est la pression de vapeur qui détermine la largeur de l'espace entre les cylindres, et donc l'épaisseur du film (GARDNER, 1971).

Le Tableau 4 reprend quelques études qui ont été faites concernant l'influence des paramètres opérationnels (ou paramètres entrants) sur les caractéristiques de production (paramètres sortants).

**Tableau 4: Etudes concernant l'influence de paramètres opérationnels (paramètres entrants) sur la production (paramètres sortants)**

Auteurs	Type de sécheur	Produit traité	Paramètres entrants	Paramètres sortants
ANDERSON (1982)	Monocylindre	Suspensions de céréales diverses	Température du cylindre Teneur en eau des suspensions	Caractéristiques physicochimiques du produit obtenu
ROSENTHAL & SGARBIERI (1992)	Bicylindre	Pulpe de maïs doux	Pression de vapeur Vitesse de rotation des cylindres	Teneur en eau finale du film obtenu Propriétés nutritionnelles Rendement du processus
VALLOUS <i>ET AL.</i> (2001)	Bicylindre	Suspension d'amidon de maïs	Pression de vapeur Vitesse de rotation des cylindres Niveau du borbier	Teneur en eau finale du film obtenu Débit massique Épaisseur du film obtenu
ANASTADIES <i>ET AL.</i> (2002)	Bicylindre	Suspension d'amidon de maïs	Pression de vapeur Niveau du borbier Vitesse de rotation des cylindres	Capacité d'absorption/désorption d'eau par le produit Viscosité intrinsèque et apparente du produit redispersé dans de l'eau
KALOGIANNI <i>ET AL.</i> (2002)	Bicylindre	Suspension d'amidon de maïs	Concentration en amidon dans la suspension Pression de vapeur Niveau du borbier Vitesse de rotation des cylindres	Température externe du tambour Teneur en eau finale du produit Débit massique Épaisseur du film obtenu

Auteurs	Type de sécheur	Produit traité	Paramètres entrants	Paramètres sortants
SUPPRUNG & NOORMHORM (2003)	Bicylindre	Suspensions de farine et d'amidon de riz	Température des cylindres Temps de séchage Concentration de la suspension	Teneur en eau finale du produit Degré de gélatinisation WAI, WSI Propriétés rhéologiques
KALOGIANNI <i>ET AL.</i> (2004)	Bicylindre	Suspension d'amidon de maïs	Vitesse de rotation des cylindres Pression de vapeur Concentration en amidon dans la suspension	Taille des pores dans le film obtenu
CARILLO <i>ET AL.</i> (2009)	Monocylindre	Pomme de terre	Pression de vapeur Vitesse des satellites	Propriétés chimiques et physiques du film obtenu

#### IV.4. Produits pré-gélatinisés

##### IV.4.1. Production de produits pré-gélatinisés

Les produits pré-gélatinisés sont fabriqués en deux étapes : la gélatinisation complète de l'amidon puis le séchage du produit gélatinisé. Chaque étape utilise la chaleur due à la conduction. Les flocons obtenus sont facilement réhydratables, ce qui les rend intéressants pour la formulation de produits prêts-à-l'emploi (BONAZZI *ET AL.*, 1996)

La gélatinisation de l'amidon se passe principalement dans les borbiers. Ces derniers ne sont cependant pas homogènes dans leur composition. En effet, la gélatinisation de l'amidon entraîne le gonflement des particules, qui sous l'action d'un cisaillement (du à la rotation des cylindres) peuvent montrer un comportement viscoélastique particulier (DOUBLIER, 1981 ; WONG & LELIEVRE, 1981). A tout moment, le borbier est donc un mélange de petites quantités de suspension d'amidon non gélatinisé dans de l'eau, et de grandes quantités d'amidon gélatinisé. Ce mélange n'a pas une température uniforme et ses propriétés physiques et rhéologiques peuvent donc varier dans le temps et l'espace (FRITZE, 1973 ; DAUD, 1988 ; KARAPANTSIOS *ET AL.*, 2000 ; GAVRIELIDOU *ET AL.*, 2002).

Une étude de FUDYM *ET AL.* (2003) propose un séchage en deux étapes du produit. Dans un premier temps, à proximité des cylindres, l'eau est éliminée par une courte ébullition, caractérisée par l'apparition violente de bulles de vapeur. Celles-ci croissent et remontent vers la surface libre, tant que le produit contient de l'eau libre (qui constitue environ 50% de contenu total en eau du produit). Hors du borbier, le séchage est ensuite prolongé par conduction sur le(s) cylindre(s) et gouverné par une combinaison de conduction par chaleur et de migration de l'eau dans le film.

#### IV.4.2. Caractéristiques de produits prégélatinisés

Comme explicité précédemment, les produits prégélatinisés contiennent un amidon dispersible à température ambiante, contrairement aux amidons natifs. De plus, s'ils sont obtenus par séchage roller, ils sont considérés comme entièrement gélatinisés, par rapport aux produits extrudés par exemple (LAMBERTI *ET AL.*, 2004). Mais cette caractéristique n'est pas l'unique changement, par rapport au produit initial. Ce dernier a en effet subi des modifications à plusieurs niveaux.

##### IV.4.2.1. Caractéristiques de l'amidon

La structure granulaire de l'amidon est détruite par le séchage, relâchant ainsi partiellement l'amylose (COLONNA *ET AL.*, 1984 ; KARAPANTSIOS *ET AL.*, 2000 ; ANASTASIADES *ET AL.*, 2002). Ceci entraîne une séparation de phase et une cristallisation indépendante de l'amylose, par formation de complexes et par rétrogradation. La fraction soluble de l'amidon des flocons obtenus est donc enrichie en amylose. Il est intéressant de noter que ce n'est pas le cas pour des produits extrudés. La fraction soluble possède alors le même rapport amylose/amylopectine que l'amidon natif. (DOUBLIER *ET AL.*, 1986)

L'amylose et l'amylopectine sont également dépolymérisées durant le séchage, par réactions aléatoires d'hydrolyse (COLONNA *ET AL.*, 1984). Cette dépolymérisation a été mise en évidence par séparation des molécules sur colonne de Sépharose selon leur poids moléculaire (COLONNA *ET AL.*, 1984). L'intensité de la dépolymérisation dépend du type de traitement. Ainsi, le poids moléculaire de l'amylose diminue d'un facteur 1,1 et celui de l'amylopectine d'un facteur 2,6 pour un échantillon séché par roller. Ces valeurs sont plus élevées, respectivement 1,5 et 15, pour des produits extrudés (COLONNA *ET AL.*, 1984).

La composition chimique de l'amidon n'est cependant pas modifiée par le séchage roller (ANASTASIADES *ET AL.*, 2002).

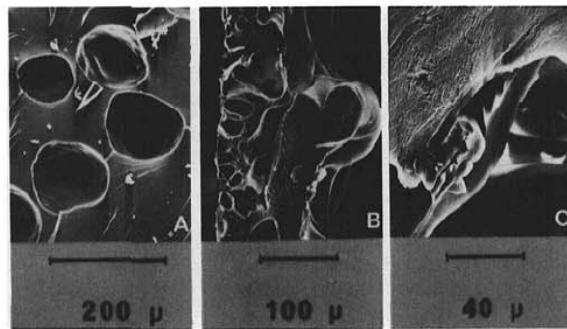
MERCIER *ET AL.* (1980) et BHATNAGAR & HANNA (1994b) rapportent la formation de complexes amylose-lipides durant le procédé d'extrusion. C'est probablement également le cas pour le séchage roller, mais aucune étude confirmant ce fait n'a été trouvée.

##### IV.4.2.2. Morphologie des flocons

La morphologie des flocons dépend des paramètres de production (KALOGIANNI *ET AL.*, 2004). Leur structure générale est cependant toujours la même : le film obtenu est constitué d'une phase solide dans laquelle sont emprisonnées des bulles d'air et des pores (COLONNA *ET AL.*, 1984 ; ANASTASIADES *ET AL.*, 2002 ; KALOGIANNI *ET AL.*, 2004). Les pores sont dus à la formation de bulles de vapeur dans le film. Celles-ci, en remontant vers la surface, laissent derrière elles des espaces vides que le film, rendu visqueux, ne peut combler (KALOGIANNI *ET AL.*, 2004). Les bulles d'air sont dues au piégeage de bulles de vapeur dans une matrice dont la surface est devenue trop visqueuse (KALOGIANNI *ET AL.*, 2004).

Le film montre cependant des irrégularités dans la distribution de ces pores. Celles-ci sont dues à une teneur en humidité irrégulière, elle-même due à des variations de l'épaisseur du film (RODRIGUEZ *ET AL.*, 1996a ; ANASTASIADES *ET AL.*, 2002 ; KALOGIANNI *ET AL.*, 2004). La taille des pores dépend également de la vitesse de rotation, de la pression de vapeur et de la concentration du produit à sécher dans les boursiers (KALOGIANNI *ET AL.*, 2004).

Les deux cotés du film peuvent être distingués. Ainsi, le côté en contact avec le cylindre est brillant, l'autre est mat et ridé (Figure 16 (B)) (COLONNA *ET AL.*, 1984 ; ANASTASIADES *ET AL.*, 2002). KALOGIANNI *ET AL.* (2004) tempèrent cette affirmation par le fait que la distinction entre les deux faces dépend de la concentration de la suspension. En effet, si la concentration du produit est comprise entre 10 et 13 %, les deux côtés sont morphologiquement différents, ce qui n'est pas le cas si elle est de 7 % (les deux côtés sont alors lisses). La surface ridée est due au fait que les bulles de vapeurs remontent à la surface en début de séchage. ANASTASIADES *ET AL.* (2002) renseignent que l'aspect brillant du film dépend également de la concentration. Au plus le produit est concentré, au moins le film est brillant, opaque et homogène. En outre, sa texture, la couleur du film dépendrait de l'humidité de celui-ci (ANASTASIADES *ET AL.*, 2002).



**Figure 16: Microscopie électronique d'amidon extrudé (A), d'amidon séché par roller (B) et d'amidon extrudé (C) (COLONNA *ET AL.*, 1984)**

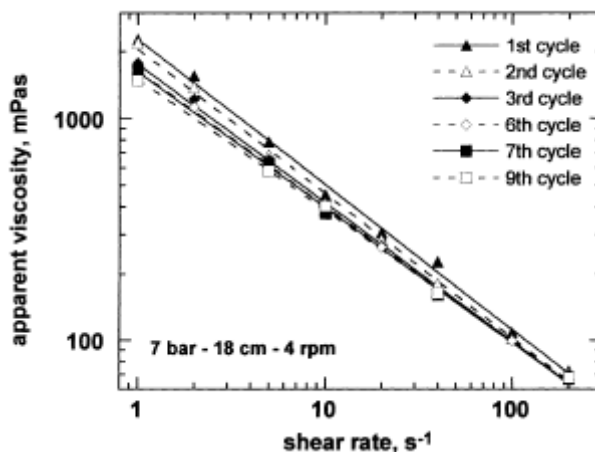
#### IV.4.2.3. Propriétés physicochimiques

Les principales études se rapportant aux propriétés physicochimiques de produits prégélatinisés sont celles d'ANDERSON (1982), COLONNA *ET AL.* (1984) et DOUBLIER *ET AL.* (1986). Ces auteurs ont mis en évidence les différentes propriétés de flocons prégélatinisés (rhéologie, absorption et solubilité dans l'eau) en regard avec le type de céréales et de technologie (roller ou extrusion). Maintenant encore, ces travaux servent de référence, comme dans le cas du travail d'ANASTASIADES *ET AL.* (2002). Les résultats d'une dernière étude (SHU *ET AL.*, 2007) sont également mentionnés ici. Ils représentent les seules informations disponibles sur les propriétés de flocons de riz obtenus par technologie roller.

Les mesures de la viscosité intrinsèque sont généralement utilisées pour mesurer le degré de dégradation des granules et la sévérité de traitements thermiques (MERCIER, 1987). Elles donnent donc une idée de la solubilisation de l'amidon. COLONNA (1984) a pu mettre en évidence une relation négative entre la viscosité intrinsèque et la pression de vapeur. ANASTASIADES *ET AL.* (2002) ont fait les mêmes observations. Ceci signifie que les composés de l'amidon sont dégradés en macromolécules de poids moléculaire plus faible, ce qui confirme ce qui a été renseigné précédemment. Il n'a cependant pas encore été établi si cette dégradation a lieu lors de la première (gélatinisation) ou de la deuxième étape (séchage) de production.

La viscosité apparente donne une idée du comportement rhéologique de pâtes d'amidon, qui est influencé par les composants solubilisés de l'amidon, et par les granules gonflés, dispersés dans la phase continue. La Figure 17 présente les courbes caractéristiques de la viscosité apparente de pâtes d'amidon prégélatinisé (ANASTASIADES *ET AL.*, 2002). Les mêmes résultats avaient déjà été obtenus par DOUBLIER *ET AL.* (1986). Ces courbes sont typiques d'un fluide non-newtonien pseudo-plastique avec une légère thixotropie. Les courbes ne sont exploitables qu'à partir du troisième cycle (plus de dépendance par rapport au temps).

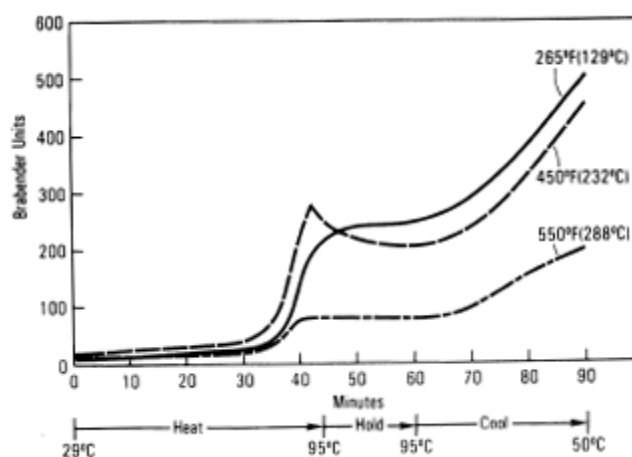
L'index de comportement de flux (nombre adimensionnel, indépendant des caractéristiques du produit) renseigné par DOUBLIER *ET AL.* (1986) est de 0,6 et 0,7 pour des pâtes d'amidon de blé. L'étude d'ANASTASIADES *ET AL.* (2002) renseigne des valeurs comprises entre 0,34 à 0,44 pour des pâtes d'amidon de maïs. Les différences peuvent s'expliquer par les différences de matières premières et de mode opératoire.



**Figure 17: Courbes de la viscosité apparente, mesurées à 40°C durant plusieurs cycles consécutifs. Les pâtes d'amidon sont faites à partir de fragments secs de films redispersés dans de l'eau froide avec une concentration en solides de 4% (ANASTASIADES *ET AL.*, 2002)**

À partir des mesures de viscosités intrinsèques et apparentes, DOUBLIER *ET AL.* (1986) et ANASTASIADES *ET AL.* (2002) concluent que le comportement rhéologique des produits pré-gélatinisés dépend principalement des granules gonflés, plutôt que des macromolécules d'amidon solubilisées.

Le visco-amylogramme de flocons de blé obtenus par séchage sur bicylindre à différentes températures (129, 232 et 288°C) est présenté en Figure 18 (ANDERSON, 1982). La même allure de courbe a été obtenue pour d'autres céréales : orge, seigle et avoine (ANDERSON, 1982). La principale conséquence de l'augmentation de température est la diminution de la viscosité à 95°C.



**Figure 18 : Visco-amylogramme de flocons de blé à différentes températures de séchage (129, 232 et 288°C) (ANDERSON, 1982)**

DOUBLIER *ET AL.* (1986) présentent des courbes d'allures différentes, pour des flocons de blé séchés à 180°C (Figure 19). Selon lui, les courbes des produits pré-gélatinisés présentent toutes une diminution continue entre 50 et 96°C, avec une forte diminution vers

90-95°C, avec un point d'inflexion. Cette dernière caractéristique serait due à une transition correspondant à la seconde étape de gélatinisation-gonflement des amidons natifs de céréales et de légumes. Celle-ci entraînerait la solubilisation partielle de l'amidon pré-gélatinisé (DOUBLIER *ET AL.*, 1986). SUPPRUNG & NOOMRHORM (2005) obtiennent des courbes similaires. Selon eux, la viscosité initiale dépendrait principalement de la teneur en protéine du produit.

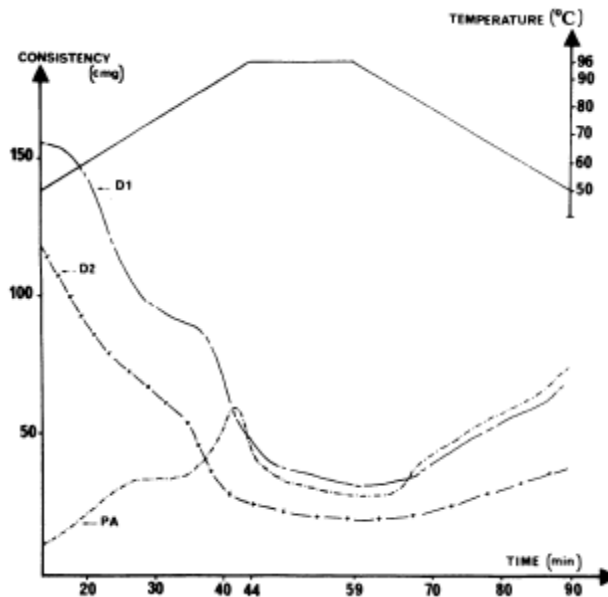


Figure 19: Visco-amylogramme d'amidons de blé séchés à 180°C par roller (D1 et D2) et d'amidon natif (PA) (DOUBLIER *ET AL.*, 1985)

Le WAI de produits pré-gélatinisés est élevée car l'amidon présente une structure lâche, ce qui rend le produit plus hygroscopique (COLONNA *ET AL.*, 1984 ; DOUBLIER *ET AL.*, 1986 ; ANASTASIADIS *ET AL.*, 2002). Leur WSI est cependant assez faible car les composés de l'amidon possèdent toujours un haut poids moléculaire, malgré leur dépolymérisation (COLONNA *ET AL.*, 1984 ; DOUBLIER *ET AL.*, 1986 ; ANASTASIADIS *ET AL.*, 2002). ANDERSON (1982) a établi les WAI et WSI de plusieurs céréales séchées sur bicylindres, en changeant les conditions de température de séchage et de concentration des produits dans les borbiers (Tableau 5). Les courbes des WAI ou WSI en fonction de la température de séchage et de la concentration montrent toutes la même allure, sauf dans le cas de l'avoine. Ceci a été expliqué par la plus grande teneur en huiles et en fibres dans l'avoine.

Tableau 5: Gamme des indices d'absorption d'eau (WAI) et de solubilité dans l'eau (WSI) de flocons de céréales obtenus par séchage sur monocylindre (ANDERSON, 1982 ; COLONNA *ET AL.*, 1984)

Céréales	Anderson (1982)		Colonna (1984)
	WAI (g/g)	WSI (g/g)	WSI
blé	2-6	5-15	13,6
orge	2,5-8	5-12	-
seigle	2-7	8-14	-
avoine	2-4,5	3-9	-

SHU *ET AL.* (2007) ont comparé les flocons obtenus à partir de plusieurs variétés de riz. Cette étude correspond à une première approche concernant l'influence de la matière première sur les propriétés de flocons de riz. Il en ressort que la variété présente un effet significatif sur l'ensemble des caractéristiques physicochimiques du produit (activité d'eau, épaisseur du film, densité tassée, cendres, sucres réducteurs, protéines, acide phytique, amylose et profil RVA), sauf sur l'amidon. L'activité d'eau de ces produits est comprise entre 0,07 et 0,14. Ce qui signifie qu'ils sont sensibles à la peroxydation lipidique. La densité tassée des produits est

comprise entre 0,19 et 0,26 g/mL. Selon ce même auteur, la densité serait corrélée positivement au contenu en amylose apparente ( $R^2 = 0,84$ ). Elle dépendrait également de la structure, forme et cristallinité des granules d'amidon.

Il est intéressant de noter que les traitements hydrothermiques en général dénaturent les protéines (JAISUT *ET AL.*, 2009). L'impact de cette dénaturation sur les propriétés des produits prégélatinisés n'a cependant pas encore été étudié.

#### IV.4.2.4. Propriétés nutritionnelles

Le séchage par roller amène également des modifications au niveau nutritionnel (RAI & SINGH CHAUHAN, 2008). De fait, la qualité nutritionnelle des céréales usinées est généralement réduite. Cela est dû à diverses réactions chimiques, incluant la réaction de Maillard, le cross-linking de protéines, la dénaturation des protéines et l'oxydation/dégradation des acides aminés. (ERBERSDOBLER *ET AL.*, 1996).

Ainsi, FERNANDEZ-ARTIGAS *ET AL.* (1999a) a prouvé que le séchage par roller de produits céréaliers diminue significativement la disponibilité en lysine (acide aminé limitant dans les céréales). HORVATIC & VEDRINA-DAGOJEVIĆ (2000) ont également trouvé que la disponibilité du tryptophane et de la méthionine (acides aminés essentiels) durant la production industrielle de flocons est significativement réduite et corrélée positivement avec la formation de produits d'oxydation des lipides. GUERRA-HERNANDEZ *ET AL.* (1999) rapportent une augmentation significative de la teneur en furosine (indicateur de la réaction de Mailard) et le fait que cette augmentation est plus grande dans le cas du riz, que dans le cas d'avoine ou de blé.

## V. CONCLUSIONS

Le riz est une céréale essentielle pour l'alimentation humaine. Il constitue en effet l'aliment de base pour les deux tiers de la planète. Il présente des qualités nutritionnelles intéressantes, comme une faible teneur en lipides, des protéines riches en acides aminés essentiels et une hypoallergénicité. Il présente également des caractéristiques physico-chimiques intéressantes, comme son goût neutre, sa couleur blanche et sa texture particulière due à la petite taille de ses granules d'amidon. Toutes ces qualités en font un produit de choix pour la transformation industrielle et expliquent la grande gamme de produits à base de riz.

Le vieillissement du riz est un sujet bien documenté. Ainsi, de nombreux phénomènes ont été identifiés comme responsables du vieillissement du riz, tels que des réactions enzymatiques (amylases, protéases, lipases, etc), des oxydations, des réactions de Maillard, etc. L'ensemble de ces réactions contribue à modifier les propriétés physiques, chimiques et sensorielles du riz. Il apparaît cependant que malgré la grande teneur en amidon du riz, ce sont les protéines qui sont les premières responsables de l'évolution des propriétés du riz.

La transformation industrielle du riz par technologie roller est un sujet fort peu traité. La technologie elle-même, fort étudiée dans les années 80, est quelque peu tombée en désuétude. Elle permet cependant d'obtenir des produits aux caractéristiques particulières par rapport aux méthodes de prégélatinisation classiques, comme l'extrusion. Toutefois, la littérature relative au séchage roller traite principalement de ses aspects technologiques. Le devenir du produit, son évolution, n'a, à notre connaissance, encore jamais été abordé. Ce travail constitue donc une première approche de cette problématique.

# **Objectifs et stratégie du travail**

## OBJECTIFS ET STRATEGIE DU TRAVAIL

Ce travail constitue une première approche dans le suivi du vieillissement de produits pré-gélatinisés obtenus par technologie roller. En effet, alors que les informations abondent sur les aspects technologiques et la caractérisation physico-chimique des produits pré-gélatinisés, à notre connaissance, aucune étude concernant leur vieillissement n'a été publiée. Or, la connaissance de l'évolution d'un produit est importante afin de bien maîtriser les conditions de sa conservation. Le travail s'axera en deux volets à partir de ce thème central : le suivi de l'évolution physico-chimique de produits pré-gélatinisés et la mise au point d'une méthode analytique permettant le suivi de l'évolution des volatiles de ces mêmes produits.

Le premier volet traitera donc du suivi de l'évolution physico-chimique d'un produit pré-gélatinisé à base de riz, céréale importante dans l'alimentation infantile car hypoallergénique. Cette partie du travail devra permettre de mettre en évidence les différents phénomènes impliqués dans l'altération d'un tel produit pendant son stockage. À cette fin, un premier modèle d'étude est proposé : le modèle « riz », constitué d'une farine de riz partiellement hydrolysée séchée sur monocylindre.

En plus de cette voie principale, plusieurs axes d'études ont été envisagés en accord avec la réalité industrielle: un axe chimique, un axe physique et un axe biologique. L'axe chimique traitera de l'utilisation d'additifs alimentaires communément utilisés en industrie (E340ii et E170). Cet axe devra permettre d'établir si l'ajout de ces additifs présente réellement un impact positif sur la conservation du produit. Afin de répondre à cet objectif, un deuxième modèle d'étude est proposé : le modèle « riz avec additifs ». Celui-ci est constitué du modèle « riz », auquel sont ajoutés les deux additifs alimentaires précédemment cités. Le deuxième axe, physique, étudiera l'effet de la taille des flocons pré-gélatinisés sur leur conservation. En industrie, la granulométrie du produit peut varier selon les demandes des clients. Il faut donc s'assurer malgré tout de la bonne conservation du produit. Un nouveau modèle d'étude est donc rajouté : le modèle « riz broyé », constitué du premier modèle passé au broyeur à air comprimé (afin d'éviter le réchauffement du produit). Le dernier axe, chimique, se concentrera sur l'influence de la composition de la matière première, car le riz n'est certes pas la seule céréale transformée de cette façon. Il s'agit donc d'établir si le choix de la céréale entraîne des modifications dans la conservation du produit. La céréale choisie ici est le blé, soit une autre céréale très fréquemment utilisée. Un quatrième et dernier modèle est donc proposé : le modèle « blé ». Celui-ci est constitué d'une farine de blé partiellement hydrolysée séchée sur bicylindre et puis broyée. Le broyage a été fait de telle sorte que sa granulométrie corresponde à celle du modèle « riz broyé ».

Afin de suivre l'évolution de ces modèles, ceux-ci seront vieillis de manières naturelle et accélérée, pour un total de trois couples température-humidité relative différents. Ils seront donc conditionnés de telle sorte qu'ils évoluent tous dans des conditions identiques (même conditionnement, même quantité par prise...). Les modèles seront ensuite analysés à intervalles réguliers. Les propriétés permettant le suivi de l'évolution physico-chimiques des produits sont choisies sur base de la littérature traitant de la caractérisation de farines de céréales, pré-gélatinisées ou non. Les critères de sélection de ces propriétés sont les suivants : leurs mesures doivent être simples, rapides et ne pas demander trop de matière. Toutes les analyses ne pouvant pas être appliquées à tous les produits, des choix ont été faits. L'ensemble des propriétés choisies sera suivi pour l'évolution du modèle riz. L'axe chimique se focalisera plus sur la liaison du produit avec l'eau. Les axes physiques et biologiques se dirigeront quant à eux plus sur la caractérisation physique des modèles.

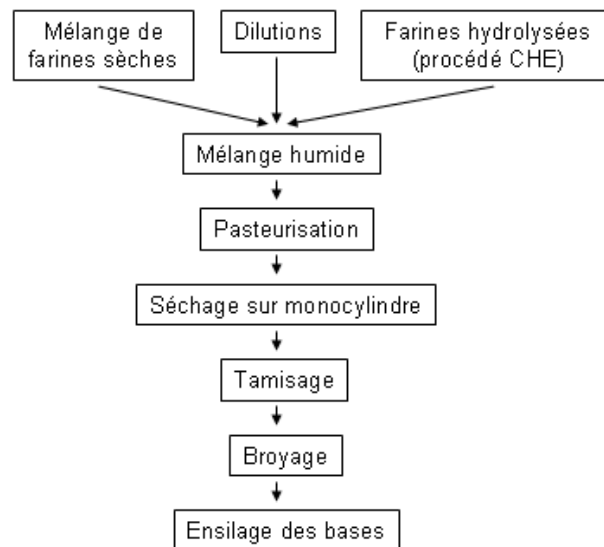
Le deuxième volet du travail traitera de l'analyse des volatiles de produits prégélatinisés. Le vieillissement de ceux-ci entraîne en effet la formation d'altérations olfactives. Afin d'identifier les molécules à l'origine de ces odeurs et leur cause, une nouvelle méthode d'analyse sera proposée : la thermo-désorption couplée à un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse (*thermo-desorption gas-chromatography mass-spectrometry* ou TD-GC-MS). Jusqu'à présent, cette méthode a principalement été appliquée pour l'étude de pollutions olfactives. A notre connaissance, la méthode proposée ici n'a jamais été appliquée dans le domaine des vieillissements alimentaires. La première étape sera la mise en œuvre d'analyses préliminaires afin d'établir la pertinence de cette méthode. Une fois celle-ci établie, une validation de méthode analytique sera effectuée. Enfin, la méthode pourra être appliquée aux modèles précédemment décrits pour le suivi de l'évolution de leurs volatiles.

## **Matériel et méthodes**

## MATERIEL ET METHODES

### VI. OBTENTION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières (bases céréalières partiellement hydrolysées séchées sur monocylindres) ont été fournies par l'entreprise Belourthe (Hamoir, Belgium). Les conditions de production ne seront pas évoquées ici pour des raisons de confidentialité, si ce n'est que les conditions sont fort semblables pour les deux bases. Les objectifs de ce travail ne concernent toutefois pas les conditions de production, mais bien le devenir des produits. Le schéma général de la production de bases à partir de farines de céréales, est repris par la Figure 20.



**Figure 20: Schéma de production de bases de céréales prégélatinisées**

Les farines sèches reprennent tous les composés secs mélangés avant séchage (farines, additifs, etc). Les dilutions reprennent tous les composés liquides (classiquement, de l'eau). Les étapes du procédé CHE (céréales hydrolysées enzymatiquement), de pasteurisation et de broyage sont facultatives.

Le procédé CHE a été créé par Nestlé, afin de créer un goût sucré à ses produits à base de céréales, sans devoir rajouter de sucre. Ceci permet également de rendre le produit plus digeste et de développer des goûts et des couleurs particulières (par la réaction de Maillard).

Les farines sèches, les farines hydrolysées et les dilutions sont mélangées en continu sur une ligne d'empâtage. Le produit obtenu est appelé une *soupe* et est déversé dans une trémie. Les proportions de chaque ingrédient dépendent du type de produit fini et de la texture souhaitée. Une plus grande proportion de farine hydrolysée diminuera la viscosité tandis que la teneur en matière sèche de la soupe aura une influence sur la densité du produit final.

Les soupes sont envoyées dans une cuve de pasteurisation. Une fois la pasteurisation terminée, elles sont déversées sur les sécheurs. Le film obtenu est alors tamisé en fins flocons. Le tamisage a entre autres conséquences celle de libérer les bulles d'air prisonnières de la matrice d'amidon. (COLONNA, 1984)

## VII. OBTENTION DES MODÈLES ET CONDITIONNEMENT

### VII.1. Obtention des modèles riz broyé et blé

Une partie (environ 7 kg) des bases de riz et de blé est broyée par une installation de broyage et de sélection ALPINE AG, manipulée par le personnel technique de l'atelier pilote de l'Unité de Technologie des Industries Agro-Alimentaires situé aux Isnes. Les flocons sont micronisés à l'aide de trois têtes d'air comprimé, ce qui limite leur réchauffement. Les produits obtenus sont conservés dans des sacs plastiques, à température ambiante, en attendant leur conditionnement.

Les paramètres de broyage des différents produits sont repris dans le Tableau 7. Ceux-ci ont été choisis afin d'obtenir une granulométrie la plus fine possible, et identique pour les deux produits.

**Tableau 7: Paramètres de broyage des bases céréalières de riz et de blé, sur l'installation de broyage et de sélection ALPINE AG**

	<b>Base riz</b>	<b>Base blé</b>
<b>Pression</b>	13,5 mbar	12,5 mbar
<b>Vitesse de la turbine</b>	3 000 rpm	3 000 rpm
<b>Doseur</b>	minimum	minimum

Les granulométries des modèles riz, riz broyé et blé sont établies à l'aide d'un granulomètre laser (Mastersizer 2000 – Malvern Instrument). L'analyse est réalisée par voie sèche, utilisant le module Scirocco 2000. L'indice de réfraction utilisé est celui par défaut (1,520) car celui correspondant à l'amidon pré-gélatinisé est inconnu. Les paramètres mesurés sont le  $d(0,5)$  (diamètre volumique moyen des particules) et le *span* (dispersion de la taille des particules).

### VII.2. Obtention du modèle riz avec additifs

Une partie de la base de riz a été complétée d'additifs alimentaires (biphosphate de potassium et carbonate de calcium), fournis par l'entreprise Belourthe (Hamoir, Belgium). Comme mentionné précédemment, l'ajout d'additifs se fait ordinairement au niveau du mélange des farines sèches. Néanmoins, une production n'étant pas envisageable dans des délais raisonnables, cette option a dû être écartée. L'ajout est donc réalisé après obtention des bases.

L'ajout est fait à raison de 0,93 % pour le E170, et de 1,00 % pour le E340ii (valeurs utilisées en industrie). Pour ce faire, la dose à ajouter des additifs a préalablement été mélangée à une petite quantité produit, jusqu'à obtention d'une poudre d'aspect homogène, sans amas. Ce mélange a ensuite été incorporé peu à peu lors du conditionnement de la base de riz, pour former le modèle riz avec additifs.

### VII.3. Conditionnement

Les produits sont emballés dans des sachets en aluminium (fournis par l'entreprise Belourthe, Hamoir, Belgium) de taille identique (18 cm x 15 cm). Le choix du matériau s'est fait en prévision de la deuxième partie du travail (analyse des volatils). En effet, la plupart des matériaux de type plastique n'est pas inerte chimiquement et rejette des molécules qui compromettent les analyses. Les matériaux conseillés sont le verre, le téflon et l'aluminium. Ce dernier s'est imposé comme étant le plus pratique.

La même quantité de produit ( $\pm 150$  g) est introduite dans chaque sachet. Ceux-ci sont scellés à pression atmosphérique par une sertisseuse Multivac type A300/16. Un sachet de produit est réalisé pour chaque couple (temps, température) auquel correspond un prélèvement. Sur chaque sachet est renseigné le type de produit, ainsi que la température et le temps de vieillissement (Figure 21).

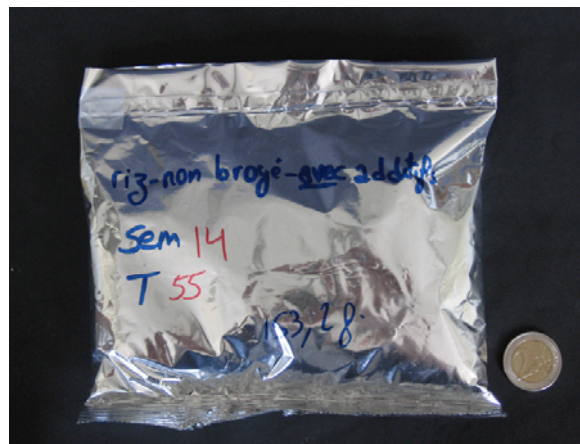


Figure 21: Sachet de produit scellé

## VIII. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES MODÈLES

### VIII.1. Conditions de vieillissement

Les modèles sont vieillis de manière naturelle et accélérée. Pour le vieillissement naturel, les sachets sont simplement déposés sur une étagère du laboratoire (Troom). Pour le vieillissement accéléré, deux températures sont retenues (55°C et 37°C) et les sachets restants sont donc répartis entre deux étuves réglées à la température choisie (J.D.X. Damuzeaux et Bekso).

Les produits placés à 55°C sont analysés toutes les semaines. Les produits placés à 37°C sont analysés toutes les deux semaines. Les produits laissés à température ambiante sont analysés toutes les quatre semaines. Après ouverture, les sachets sont refermés à l'aide d'élastiques et conservés dans un frigo à 4°C, jusqu'à la réalisation de la totalité des analyses (entre 2 et 5 jours).

### VIII.2. Mesure des conditions de vieillissement

Afin d'établir les conditions précises de vieillissement des modèles, la température et l'humidité relative (HR) de chaque étuve et du laboratoire ont été suivies tout au long du stockage. Pour ce faire, un thermo-hygromètre 175-H2 Testo a été utilisé, ainsi que l'interface 0554.1770 Testo et le logiciel Testo Confort Basic. Aucun programme de calibration n'étant proposé avec l'appareil, la calibration s'est faite dans une enceinte saturée en NaCl (HR = 75 %) placée à 20°C.

Le temps de mesure dans chaque étuve est de 20 heures, à raison d'une mesure toutes les deux minutes. La même fréquence de mesure a été utilisée pour le laboratoire, pour un temps de 140 heures (plus grande variabilité attendue).

### VIII.3. Evaluation de la conservation à 4°C

Afin d'évaluer la conservation des modèles dans le frigo à 4°C, certains produits sont analysés deux fois. Ainsi, un sachet pour chacun des modèles, vieillis pendant une semaine à 55°C, est analysé une première fois. Les quatre sachets sont ensuite été conservés pendant six semaines à 4°C. Ils sont alors à nouveau analysés, afin de mettre en évidence des différences éventuelles.

Les résultats sont analysés par comparaison des moyennes à l'aide du test-T de Student (logiciel Minitab 15).

## IX. SUIVI DE L'ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MODÈLES

### IX.1. Propriétés physico-chimiques suivies pour chaque modèle

Comme renseigné précédemment, toutes les propriétés ne sont pas suivies pour chacun des modèles. En effet, l'étude de l'influence d'additifs est plus axée sur les relations du produit avec l'eau (rhéologie et activité d'eau), tandis que les études des paramètres physiques et biologiques sont axées sur les propriétés physiques des produits (couleur et densité). Le Tableau 8 reprend l'ensemble des propriétés étudiées et les modèles pour lesquels elles sont mesurées, le suivi de l'évolution du riz étant le plus complet.

**Tableau 8: Propriétés physico-chimiques suivies pour chaque modèle**

	<b>Riz</b>	<b>Riz avec additifs</b>	<b>Riz broyé</b>	<b>Blé</b>
<b>Teneur en matière sèche</b>	X	X	X	X
<b>Indice d'absorption d'eau</b>	X	X	X	X
<b>Indice de solubilité dans l'eau</b>	X	X	X	X
<b>Pouvoir gonflant</b>	X	X	X	X
<b>Propriétés rhéologiques</b>	X	X		
<b>Activité d'eau</b>	X	X		
<b>Couleur</b>	X		X	X
<b>Densité</b>	X		X	X

L'étude de l'influence de chaque paramètre (ajout d'additifs, broyage, matière première) se fera par comparaison de l'évolution de deux modèles. Pour les deux premiers paramètres, le modèle de référence sera le riz. Pour le dernier paramètre, le modèle de référence sera le riz broyé, éliminant ainsi le paramètre broyage de la comparaison.

### IX.2. Teneur en matière sèche

- *Remarques*

L'évolution de la teneur matière sèche (MS) permet de mettre en évidence les pertes ou reprises d'eau lors de l'évolution de denrées. Elle est également utile afin de pouvoir comparer les paramètres de produits différents (la valeur du paramètre est rapportée à la teneur en matière sèche).

- *Mode opératoire*

La mesure de la teneur en matière sèche est faite selon la méthode 14.003 AOAC 1980. Chaque mesure est réalisée trois fois par modèle.

### IX.3. Capacité d'absorption d'eau – solubilité dans l'eau – pouvoir gonflant

- *Remarques*

Le WAI, le WSI et le SP sont les paramètres classiquement utilisés pour caractériser l'état de l'amidon dans des céréales. Il est cependant difficile de comparer les valeurs obtenues par différents auteurs car les protocoles varient souvent, même si le principe reste le même (ANDERSON, 1982 ; DOUBLIER *ET AL.*, 1986 ; LIU *ET AL.*, 1996 ; KAUR & SINGH, 2000 ; LAI, 2001 ; SINGH, 2003b ; HAGENIMANA *ET AL.*, 2006 ; HSU *ET AL.*, 2006 ; LOISEL *ET AL.*, 2006 ; WADCHARAT *ET AL.*, 2006, KADAN *ET AL.*, 2008).

Il est à noter que dans le cadre de ce travail, les valeurs obtenues pour le WSI sont à prendre avec précaution. En effet, les produits étant partiellement hydrolysés, on observe une réaction de Maillard lors du séchage du surnageant. Celle-ci fausse les résultats. Afin de minimiser l'erreur, toutes les analyses sont faites dans des conditions les plus proches possibles (temps et températures de séchage identiques). Les résultats de ce travail sont donc comparables entre eux, mais pas avec la littérature.

- *Mode opératoire (adapté de LAI, 2001)*

Une prise d'essai d'environ 2,5 g de produit est introduite dans un tube de centrifugation de 50 mL préalablement taré. 30 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés. (Remarque : pour les produits broyés, un ajout progressif est impératif) Le tube est refermé et agité. Il est alors placé dans un bain-marie (de marque GFL) à 30°C pendant 30 minutes, avec agitations régulières. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, les tubes sont centrifugés (centrifugeuse Avanti® J-E Beckman-Coulter) à 3 000 g pendant 10 minutes.

Le surnageant est transféré avec précaution, car le culot se détache facilement, afin d'analyser sa teneur en matières sèches (une nuit à 110°C). Le tube avec le culot est pesé, donnant ainsi la masse du culot. La capacité d'absorption d'eau (WAI), la solubilité dans l'eau (WSI) et le pouvoir gonflant (SP) sont calculés selon les équations IX.1, 2, 3.

$$WAI = \frac{\text{masse culot (g)}}{\text{masse sèche prise (g)}} \quad (\text{eq. IX.1})$$

$$WSI = \frac{\text{masse des solides du surnageant (g)}}{\text{masse sèche prise (g)}} \times 100 \quad (\text{eq. IX.2})$$

$$SP = WAI \times \left(1 - \frac{WSI}{100}\right) \quad (\text{eq. IX.3})$$

Chaque mesure est réalisée trois fois pour chaque modèle.

#### IX.4. Propriétés rhéologiques

- *Remarques*

Afin d'étudier le comportement rhéologique des produits utilisés dans le cadre de ce travail, deux méthodes principales sont proposées par la littérature : le RVA (*Rapid Visco Analyzer*) et le rhéomètre. Il a été choisi d'utiliser le viscoamylographe (au principe semblable à celui du RVA) pour des raisons pratiques (temps d'analyse et disponibilité du matériel).

- *Mode opératoire (adapté de DOUBLIER ET AL., 1986)*

Une solution de 13,8 % (poids/poids) est réalisée par la mise d'une prise de 4 g de produit (masse sèche) dans la cuve d'un Micro Viscoamylographe Brabender et à l'ajout de 25 g d'eau distillée. La solution est mélangée à la main jusqu'à homogénéisation. La mesure est alors mise en route. La vitesse de rotation du mélangeur est de  $70 \text{ min}^{-1}$ . Le programme de température est donné par le Tableau 9.

**Tableau 9: Programme de température du Micro Viscoamylographe Brabender**

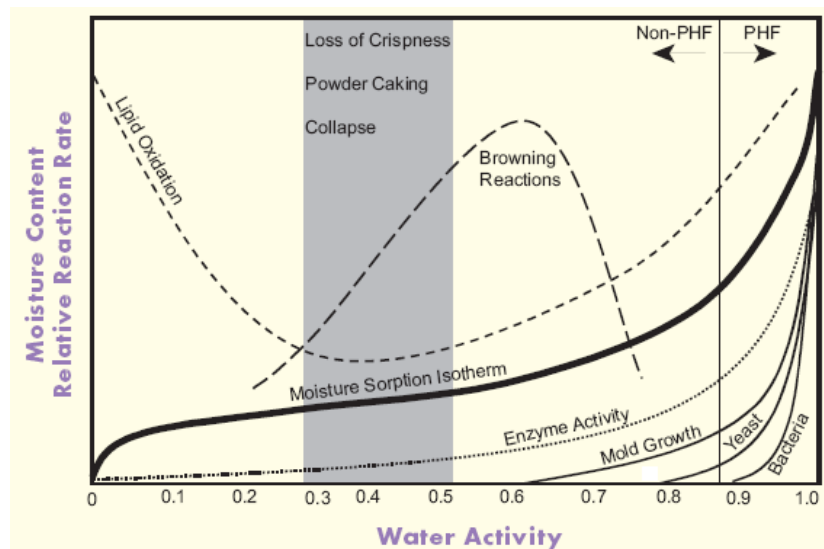
Température	Temps	Vitesse
20 à 96°C	50 min	1,5°C/min
96°C	16 min	
96°C à 20°C	50 min	-1,5°C/min

Chaque mesure est réalisée une fois pour chaque modèle.

#### IX.5. Activité de l'eau

- *Remarques*

L'activité de l'eau est un paramètre important pour les réactions chimiques et enzymatiques altérant des denrées (Figure 22). Elle est mesurée ici par un appareil mesureur d'activité de l'eau AquaLab (modèle CX-3). Le principe de la mesure repose sur la détermination du point de rosée d'une atmosphère à une température déterminée.



**Figure 22: Diagramme d'une isotherme de sorption et de vitesses de réaction d'altérations en fonction de l'activité de l'eau (DECAGON DEVICES, 2009)**

L'activité de l'eau n'a pas pu être mesurée sur les modèles broyés. En effet, ceux-ci présentent un risque mécanique pour l'appareil.

- *Mode opératoire*

Avant chaque série d'analyse, un contrôle de l'appareil est réalisé (Figure 23). Pour ce faire, l'activité de l'eau d'une capsule remplie d'un fond d'eau distillée est mesurée, en mode automatique. Celle-ci doit être de  $1,000 \pm 0,003$ .



**Figure 23: Mesureur d'activité d'eau AquaLab**

Trois capsules sont remplies pour chaque échantillon. Ce nombre a été réduit à deux après plusieurs semaines d'analyses, la variabilité des résultats étant très faible ( $\sigma < 0,01$ ). La capsule n'est pas remplie au-delà de sa moitié en hauteur. La prise d'essai est d'environ 1,5 g. Les capsules sont fermées et scellées à l'aide de parafilm. Elles sont ensuite placées à 20°C (chambre Zanotti) pour s'équilibrer.

La mesure d'activité de l'eau se fait au plus tôt le lendemain de la mise en chambre et se réalise dans cette même chambre. La mesure se fait en continu. Un relevé est réalisé toutes les cinq minutes, jusqu'à atteinte d'un plateau. A partir de celui-ci, le relevé se fait après vingt minutes. La valeur finale est prise après stabilisation.

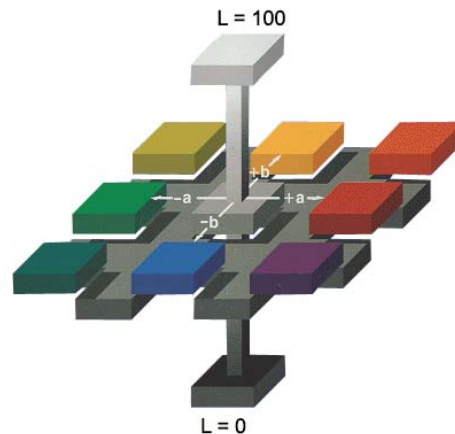
## IX.6. Couleur

- *Remarque*

L'analyse de la couleur des denrées permet une bonne quantification de l'aspect visuel de celles-ci. L'évolution de la couleur lors de vieillissement est principalement due à des réactions chimiques (brunissements).

- *Mode opératoire (adapté de HSU ET AL., 2003 et CARILLO ET AL., 2009)*

La couleur des flocons est mesurée par un spectrophotomètre (Miniscan® EZ HunterLab). Les flocons sont versés dans un creuset blanc (5 cm de diamètre). La surface est alors aplanie. Les mesures sont réalisées avec l'appareil placé contre la surface du produit. Les paramètres L (luminosité), a (rouge à vert) et b (jaune à bleu) sont mesurés (Figure 24).



**Figure 24: Espace couleur L a b (HunterLab, 2001)**

Afin de simplifier la lecture des résultats, un indice de blancheur (*Whiteness Index* - WI) est calculé. Sa valeur est obtenue avec l'équation IX.4.

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (\text{eq. IX.4})$$

La couleur des modèles est évaluée par la valeur de b et le WI.

Chaque mesure est réalisée deux fois pour chaque modèle.

#### IX.7. Densité et densité tassée

- *Remarques*

La mesure de la densité permet de mettre en évidence l'impact de granulométries différentes sur les propriétés physiques de denrées. La densité est également un paramètre économique important (coûts de transport). Son augmentation lors de vieillissements pourrait indiquer des prises en masse.

- *Mode opératoire (adapté de SHU ET AL., 2007)*

Un cylindre gradué de 10 ml est préalablement taré. Son volume est mesuré par pesée du tube rempli d'eau. Sa hauteur est mesurée à l'aide d'une latte millimétrée. Le tube est rempli via un entonnoir maintenu au dessus de l'ouverture du tube. La surface de ce dernier est ensuite raclée et le pied est nettoyé à l'aide d'un pinceau. Le tube est alors pesé. La densité est calculée selon l'équation IX.5.

$$\text{densité} = \frac{\text{masse des flocons (g)}}{\text{volume du tube (L)}} \quad (\text{eq. IX.5})$$

Le tube est couvert d'un parafilm et tapé 100 fois sur une surface plane. La hauteur du niveau des flocons est mesurée. La densité tassée est calculée selon l'équation IX.6.

$$\text{densité tassée} = \frac{\text{masse des flocons (g)}}{\text{volume du tube (L)}} \times \frac{\text{hauteur du tube (cm)}}{\text{hauteur des flocons (cm)}} \quad (\text{eq. IX.6})$$

Chaque mesure est réalisée trois fois pour chaque modèle.

## X. ANALYSE DES VOLATILS PAR TD-GC-MS

### X.1. Introduction : la thermodésorption

La thermodésorption est le processus d'extraction/désorption des analytes retenus sur un support solide (adsorbant) par l'utilisation de la chaleur et d'un flux de gaz inerte au lieu d'un solvant (MARLET, 2009). Cette technologie date du début des années 80 (MARKES INT., 2008).

Les applications de cette technique sont très variées et vont du domaine environnemental au domaine militaire, en passant par l'agroalimentaire (MARKES INT., 2008). Elle est principalement utilisée dans le cadre d'analyses de polluants organiques. Ainsi, de nombreuses études ont été proposées sur l'extraction de composés organiques volatils et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (RIBES *ET AL.*, 2007 ; BATES *ET AL.*, 2008). Dans le domaine alimentaire, elle est surtout utilisée pour la caractérisation des composés volatils de l'huile d'olive (KANAVOURAS *ET AL.*, 2005). Le fournisseur MARKES INT. (2008) renseigne également des recherches sur la caractérisation des profils aromatiques de produits tels que les fromages et yaourts. Aucune étude publiée n'a cependant été trouvée sur ces sujets.

Cette méthode présente plusieurs avantages, dont le plus important est la non-utilisation de solvants. Ainsi, les pics d'intérêts ne sont pas masqués par le solvant et il n'est pas nécessaire de prendre des mesures de sécurité particulières relatives aux solvants. De plus, cette méthode est fort sensible, permet l'analyse d'une large gamme de concentration et est compatible avec des échantillons solides, liquides ou gazeux (MARLET, 2009). Elle présente cependant quelques inconvénients. En effet, elle ne peut être appliquée à des molécules thermosensibles et l'adsorbant doit être choisi en fonction des molécules étudiées.

### X.2. Méthode d'analyse

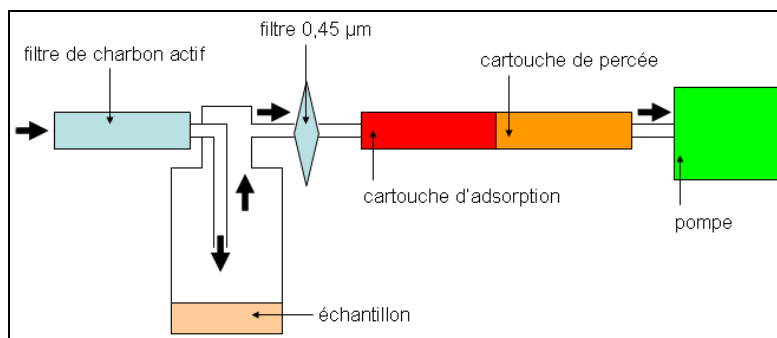
#### X.2.1. Prélèvement des volatils

##### X.2.1.1. Dispositif de prélèvement

Le montage du dispositif de prélèvement est présenté en Figure 24. Une masse de 40 g d'échantillon est introduite dans une bouteille Schott Duran de 1 L, recouverte de papier aluminium. Sur la bouteille est placé un bouchon Schott Duran GL45, muni de deux ouvertures. Celles-ci permettent l'extraction de l'air de la bouteille, à l'aide d'une pompe Escort Elf®. Une cartouche de charbon actif (Chemviron Carbon) est placée en entrée de la bouteille afin de purifier l'air entrant. En sortie est placé un filtre 0,45 µm en PTFE (Midisart® 2000 – Sartorius Stedim), retenant les fines particules qui pourraient endommager la cartouche de prélèvement et la colonne d'analyse. Les molécules volatiles sont adsorbées sur une première cartouche d'adsorption en Tenax TA<sup>6</sup> Carbograph 1 TD<sup>7</sup> (Marques Int.). Celle-ci est suivie d'une deuxième cartouche de composition identique, permettant d'évaluer la percée. L'adsorbant utilisé est un adsorbant très général, ce qui explique son choix. Tous les raccords entre les différentes parties du montage sont réalisés avec des tubes en téflon.

<sup>6</sup> Le Tenax TA (2,6-diphényl-*p*-phénylène oxide) est applicable aux molécules entre n-C<sub>7</sub> et n-C<sub>26</sub> dont le point d'ébullition est compris entre 100 et 400°C. Il supporte des températures allant jusque 350°C. Sa surface spécifique est de 35 m<sup>2</sup>/g (MARKES INT., 2009)

<sup>7</sup> Le Carbograph 1 TD (charbon noir graphitisé) est applicable aux molécules entre n-C<sub>4/5</sub> et n-C<sub>14</sub>. Il supporte des températures inférieures à 400°C. Sa surface spécifique est de 100 m<sup>2</sup>/g (MARKES INT., 2009).



**Figure 24: Schéma du montage d'extraction des volatils sur une cartouche d'adsorption**

A l'aide de séparateurs de flux (Gemini® Twin-Port Sampler MSA), deux prélèvements en double sont réalisés sur deux échantillons différents (Figure 25).



**Figure 25: Dispositif de prélèvement (4 voies en parallèle)**

#### X.2.1.2. Volume prélevé

Le choix du volume d'air prélevé s'est porté sur 50 L. Afin d'atteindre ce volume, le débit d'air de la pompe Escort Elf® est réglé à l'aide des Gemini® (50 mL/min pour chaque voie) et est vérifié par un débitmètre à bulles (650-Digital Flowmeter Humonics). Le temps de prélèvement est d'environ 16,67 heures. Le faible débit permet d'éviter les turbulences au sein de la bouteille.

#### X.2.1.3. Ajout dosé

La quantification des prélèvements est réalisée à l'aide de cartouches dopées par ajout liquide. Les composés de référence étudiés sont mis en solution dans du méthanol. 1 µL de solution est injecté via une seringue sur la cartouche. Les composés sont élués et le solvant est évaporé par passage d'un flux d'azote (70 mL/min, pendant 2 minutes).

### X.2.2. Désorption

Les cartouches contenant les volatils sont désorbées par un thermo-désorbeur Unity (Markes Int.) équipé d'un échantillonneur (Markes-Mode Ultra™ 50:50, Markes Int.). Avant la désorption proprement dite des cartouches, un test de fuite est réalisé, ainsi qu'une purge de l'oxygène. Un flux d'hélium (99.9999%-mol, Alphagaz 2, Air Liquide, Liège, Belgium) (30 mL/min) est ensuite envoyé sur la cartouche qui est chauffée pendant 15 minutes à 280°C (désorption primaire) (voir Figure 26). Les volatils sont entraînés et piégés sur un piège (Tenax TA-Carbopack) à -7°C qui les concentre. Le piège est alors réchauffé pendant 3 minutes à 300°C et les volatils sont une deuxième fois désorbés (désorption secondaire) puis envoyés sur la colonne. Cette dernière désorption se fait avec un split de 12,6 mL/min.

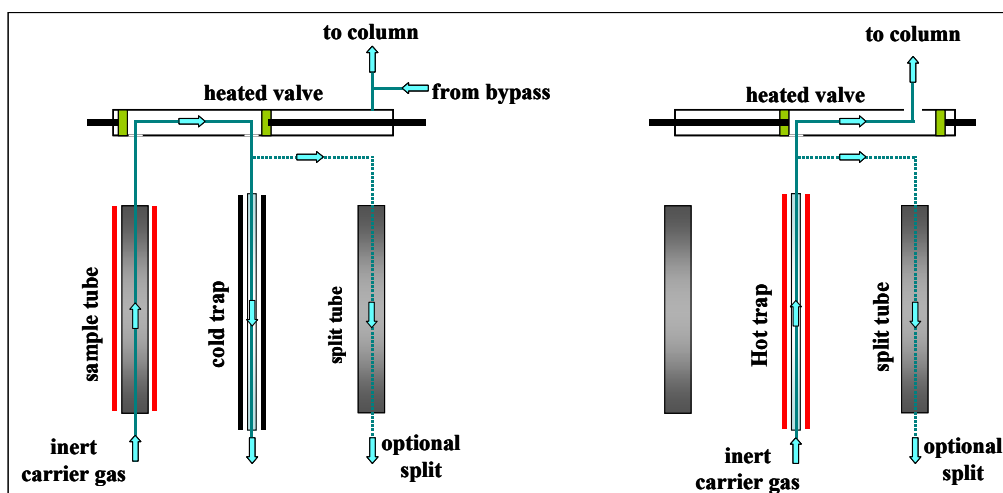


Figure 26: Schéma du principe de désorption primaire et secondaire

### X.2.3. Analyse GC-MS

Les molécules désorbées sont alors envoyées sur un chromatographe en phase gazeuse couplé d'un détecteur à spectre de masse (Trace GC Ultra et Finnigan Trace MS) (Figure 27). Le GC contient une colonne RTx® - 502.2 (Restek) (longueur de 30 m, diamètre interne de 0,25 mm), avec une phase stationnaire de diphényl/diméthyle polysiloxane de 1,4 µm d'épaisseur.

Le programme de température du GC débute avec une température initiale de 40°C pendant 5 minutes. La température augmente alors de 5°C/min, pour atteindre la température de 250°C, durant 10 minutes.

Le mode d'ionisation du MS est à impact électronique (70 eV). La température de la source est de 230°C et celle de l'interface est de 250°C. L'appareil est placé en mode full scan. La gamme des masses (m/z) analysée est comprise en 40 et 300 amu. Le temps d'analyse est de 57 min, avec un temps mort de solvant de 4 minutes, afin d'éviter la saturation du détecteur.



**Figure 27: Installation TD-GC-MS**

L'identification des pics se fait sur base de leur temps de rétention et de leur spectre de masse (bibliothèque spectrale Wiley 275.L). La quantification des composés se fait par intégration de l'aire totale de leur pic, via le logiciel du GC-MS (Xcalibur 1.2).

### X.3. Préparation des standards

Les standards utilisés proviennent de Danisco (hexanal) et de Fluka (2-fluoro-toluène, octanal et nonanal). Le méthanol provient d'Acros Organics. Les densités des différents standards sont reprises dans le Tableau 10.

**Tableau 10: Densités (g/mL) des différents standards utilisés**

Standard	Densité (g/mL)
Hexanal	0,815
Octanal	0,822
Nonanal	0,823
2-fluoro-toluène	1,004

Des solutions stocks de chaque standard sont préparées afin d'obtenir une concentration approximative de 100 000 ng/μL. La solution stock d'hexanal est préparée par mise en solution de 3 ml d'hexanal dans un ballon de 100 mL porté au trait avec du méthanol. La solution stock d'octanal est préparée par mise en solution de 3 mL d'octanal dans un ballon de 100 mL porté au trait avec du méthanol. La solution stock de nonanal est préparée par mise en solution de 1,034 g de nonanal dans un ballon de 10 mL porté au trait avec du méthanol (produit trop visqueux que pour être pipeté).

La solution 10 000 ng/μL est obtenue par mise en solution de 10 mL de chaque solution stock et 100 μL de 2-fluoro-toluène dans un ballon de 100 mL porté au trait par du méthanol.

Les solutions 5 000, 1 000, 100 et 10 ng/μL sont obtenues par dilution de la solution 10 000 ng/μL dans du méthanol. Ces dilutions sont réalisées dans des ballons de 50 mL, dans lesquels sont également rajoutés 50 μL de 2-fluoro-toluène.

Chaque solution fait l'objet d'ajouts dosés sur cartouche pour être analysée.

#### X.4. Application de la méthode aux produits vieillis

La méthode d'analyse développée est appliquée à différents modèles vieillis. Ces modèles, ainsi que leurs caractéristiques de vieillissement et volumes prélevés, sont repris dans le Tableau 11. Chaque prélèvement est répété deux fois.

**Tableau 11: Modèles vieillis analysés par TD-GC-MS, leurs caractéristiques de vieillissement et volumes d'air prélevé**

<b>Modèle</b>	<b>Vieillissement</b>	<b>Volume d'air prélevé (L)</b>
Riz	2 semaines à 55°C	100
Riz	16 semaines à Troom	50
Riz avec additifs	16 semaines à Troom	50

La quantification se fait par standardisation externe.

## Résultats expérimentaux

## Résultats expérimentaux et discussions

### XI. OBTENTION DES MODÈLES ET CONDITIONNEMENT

#### XI.1. Introduction

Afin de valider les études des paramètres physique (granulométrie) et biologique (matière première), les granulométries des modèles riz, riz broyé et blé doivent être établies. Il est nécessaire que la granulométrie du modèle riz broyé diffère bien de celle du modèle riz. De même, il est indispensable que la granulométrie du modèle blé soit identique à celle du modèle riz broyé, pour que le paramètre n'interfère pas dans la comparaison de ces deux modèles.

#### XI.2. Résultats

Les distributions granulométriques des modèles riz, riz broyé et blé sont présentées dans la Figure 28. Les paramètres de ces distributions ( $d(0,5)$  et *span*) sont repris dans le Tableau 12.

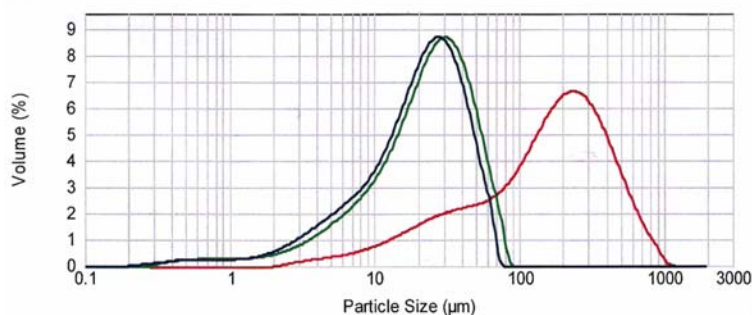


Figure 28: Distribution granulométrique des produits riz (rouge), riz broyé (vert) et blé (bleu)

Tableau 12: Paramètres des distributions granulométriques des modèles riz, riz broyé et blé

Modèle	$d(0,5)$ ( $\mu\text{m}$ )	span
Riz	164	2,65
Riz broyé	24	1,92
Blé	21	1,92

Il en ressort que la taille des flocons du modèle riz a été réduite de près de 85 % pour donner le modèle riz broyé (de 164  $\mu\text{m}$  à 24  $\mu\text{m}$ ). La dispersion de la distribution est également réduite, de 2,65 à 1,92. Le modèle riz présente un deuxième pic de granulométrie aux alentours des 30  $\mu\text{m}$ . Ceci pourrait être dû au fait que les particules présumées sphériques ne le sont pas. Ce phénomène est également présent dans le riz broyé, mais de façon moins marquée. La comparaison des modèles mettra bien en évidence l'influence du paramètre granulométrie sur leurs évolutions.

La taille des flocons du modèle blé est très légèrement inférieure à celle du modèle riz broyé (21  $\mu\text{m}$  et 24  $\mu\text{m}$ ). La dispersion de la distribution est identique : 1,92. La symétrie de la distribution est également identique dans les deux cas. Le paramètre granulométrie peut ainsi être éliminé de la comparaison des deux modèles.

## XII. VIEILLISSEMENT DES MODÈLES

### XII.1. Introduction

Une fois les modèles obtenus et conditionnés, ceux-ci ont été vieillis de manières naturelle et accélérée. Le vieillissement normal s'est fait à température ambiante au laboratoire. Les vieillissements accélérés se sont faits à 37°C et 55°C, dans des étuves. Ces températures sont fréquemment utilisées pour le vieillissement de produits céréaliers (FRISTCH & GALE, 1977 ; SENWAL *ET AL.*, 1995 ; RUFIAN-HENARES *ET AL.*, 2002 ; LAM & PROCTOR, 2003 ; RAMIREZ-JIMÉNEZ *ET AL.*, 2003 ; ZHOU *ET AL.*, 2003b,c ; GARZÓN *ET AL.*, 2004). Afin de vérifier les conditions de ces vieillissements, la température et l'humidité relative de chaque enceinte ont été mesurées.

Entre les analyses, les modèles étaient stockés à 4°C (GUTH *ET AL.*, 1994 ; ZHOU *ET AL.*, 2003b,c). Leur bonne conservation doit cependant être établie. Une comparaison de différentes propriétés (WAI, WSI, SP et WI) avant et après stockage à 4°C a donc été réalisée.

### XII.2. Mesure des conditions de vieillissement

Le Tableau 13 reprend les températures et humidités relatives des différentes enceintes (laboratoire, étuve à 37°C, étuve à 55°C) dans lesquelles les modèles sont vieillis.

**Tableau 13: Relevé des températures et humidités relatives des différentes enceintes dans lesquelles les modèles sont vieillis**

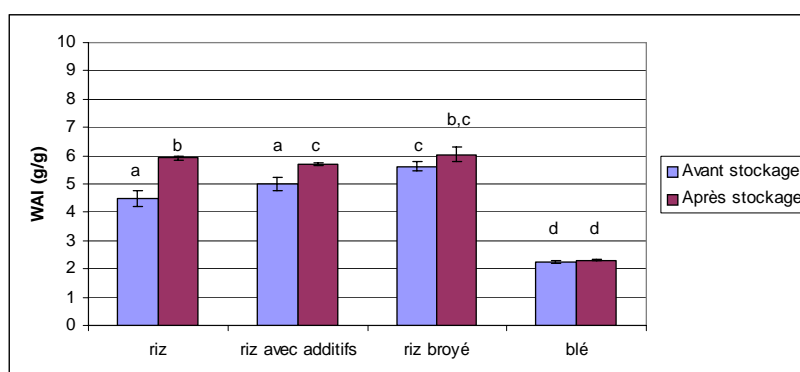
Enceinte	Température (°C)	Humidité relative (%)
Laboratoire	22 ± 0	38 ± 3
Étuve 37°C	23 ± 0	41 ± 2
Étuve 55°C	55 ± 0	12 ± 1

Il apparaît que l'étuve à 37°C n'a pas fonctionné correctement. Ceci est dû à un problème de thermostat. Les conditions de cette étuve étaient donc fort proches de celle du laboratoire. Les résultats seront cependant exploités comme résultant d'un vieillissement dans une étuve à 23°C. Afin d'obtenir des résultats pour la température de 37°C, des modèles gardés pendant 12 semaines à 23°C sont placés dans une nouvelle étuve à 37°C (Bekso) pendant 2 semaines. Sa température et son humidité relative ont été mesurées de la même façon que les précédentes enceintes (voir le point VIII.2). Il en ressort que la température est de 37 ± 0°C, et l'humidité relative est de 25 ± 1 %.

### XII.3. Evaluation de la conservation à 4°C

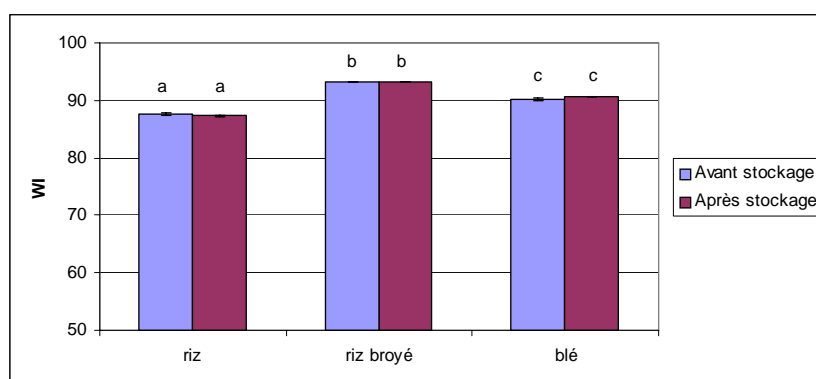
Seuls les résultats pour l'indice d'absorption d'eau (WAI) et l'indice de blancheur (WI) seront présentés ici. En effet, les résultats relatifs aux indices de solubilité dans l'eau (WSI) et le pouvoir gonflant (SP) n'apportent pas d'informations supplémentaires quant à la problématique. Ils sont par contre repris en annexe 1.

Il en ressort que pour les modèles riz et riz avec additifs, le WAI a significativement changé pendant le stockage (Figure 29). Il a augmenté de 32 % pour le riz (de  $4,48 \pm 0,28$  g/g à  $5,92 \pm 0,08$  g/g) et de 13 % pour le riz avec additifs (de  $5,01 \pm 0,24$  g/g à  $5,71 \pm 0,05$  g/g). Le WAI du riz broyé a changé, de manière non significative (de  $5,62 \pm 0,16$  g/g à  $6,04 \pm 0,25$  g/g). Le WAI du blé n'a pas changé ( $2,26 \pm 0,05$  g/g).



**Figure 29: WAI (g/g) avant et après stockage à 4°C (pendant 6 semaines) pour les modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé (des lettres différentes signifient des moyennes différentes)**

Les WI des modèles riz, riz broyé et blé, avant et après stockage à 4°C, sont présentés dans la Figure 30. Il en ressort que le WI n'a changé pour aucun des modèles. Le WI du riz est de  $87,46 \pm 0,26$ . Celui du riz broyé est de  $93,21 \pm 0,05$  ; et celui du blé est de  $90,46 \pm 0,35$ .



**Figure 30: WI avant et après stockage à 4°C (pendant 6 semaines) pour les modèles riz, riz broyé et blé (des lettres différentes signifient des moyennes différentes)**

Ainsi, la mise à 4°C ne garantit pas la bonne conservation de tous les modèles. Le modèle riz est celui qui évolue le plus, suivi du modèle riz avec additifs. Le modèle riz broyé est considéré comme stable pour une période de 6 semaines, mais des changements significatifs pourraient apparaître à long-terme, de même que pour le modèle blé. Les modèles devraient donc être conservés à une température inférieure, comme -20°C.

### XIII. SUIVI DE L'ÉVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DES MODÈLES

#### XIII.1. Evolution du modèle riz

##### XIII.1.1. Introduction

Le premier objectif de ce travail est de mettre en évidence les différents phénomènes impliqués dans l'altération d'un produit partiellement hydrolysé et pré-gélatinisé. Pour ce faire, le modèle riz a été vieilli de façon naturelle et accélérée. Pendant ce vieillissement, différentes propriétés ont été mesurées à intervalles réguliers. Ne seront présentés ici que les résultats pour le vieillissement naturel (Troom) et accéléré (55°C). Les résultats pour 23°C n'apportent pas d'informations supplémentaires, par rapport à Troom ; et les résultats pour 37°C sont trop insuffisants que pour en tirer des informations.

L'ensemble des résultats (toutes températures comprises) est présenté sous forme de tableaux en annexes 2 à 10.

##### XIII.1.2. Résultats

La teneur initiale en matière sèche (MS) du modèle riz est de  $96,73 \pm 0,04$  %. Elle diminue de 1,6 % en 14 semaines à Troom et augmente de 0,7 % en 9 semaines, à 55°C. La MS initiale élevée signifie que le séchage a été poussé très loin. L'évolution de cette MS n'indique pas de prise ou de perte majeure en eau du produit. L'aluminium est en effet très imperméable ; sa perméabilité pour la vapeur d'eau étant de  $1,73.10^{-6}$  g.mm/m<sup>2</sup>.jour (CARMA, 2004). Cette caractéristique explique également la lenteur avec laquelle évolue la MS. De plus, cette évolution est à mettre en parallèle avec l'activité de l'eau ( $a_w$ ). En effet, lors de stockages à long terme, l' $a_w$  d'un produit se met en équilibre avec l'HR de l'atmosphère de stockage (BERA, 2006). Or, l' $a_w$  initiale du produit est de  $0,15 \pm 0,01$ . Ainsi, à Troom (où  $a_w$  initiale < HR<sub>Troom</sub>) l'activité d'eau augmente continuellement en 14 semaines, alors que la MS diminue. À 55°C (où  $a_w$  initiale > HR<sub>55°C</sub>) l'activité d'eau diminue pour atteindre rapidement un plateau à  $0,13 \pm 0,00$  tandis que la MS se stabilise difficilement. La gamme dans laquelle évolue l' $a_w$  du modèle vieilli naturellement est assez défavorable aux réactions d'altération (voir Figure 22, page - 43 -). Dans le cas du vieillissement accéléré, la faible  $a_w$  favorise l'oxydation lipidique.

L'évolution de l'indice d'absorption d'eau (WAI) est reprise en Figure 31, et celle de l'indice de solubilité dans l'eau (WSI) en Figure 32. L'évolution du pouvoir gonflant (SP) n'est pas représentée ici, car présentant les mêmes tendances que le WAI. Le WAI initial est de  $4,49 \pm 0,32$  g/g. A Troom, il augmente de 25 % en 4 semaines, puis atteint un plateau à  $5,61 \pm 0,18$  g/g. A 55°C, il augmente de 40 % en 3 semaines, puis atteint un plateau à  $6,28 \pm 0,15$  g/g. Le WSI montre la tendance inverse. Etant au départ de  $54,16 \pm 9,98$  g/g, il diminue de 28 % à Troom et atteint un plateau à  $39,19 \pm 1,72$  g/g. Il semble de plus remonter légèrement à partir de la 8<sup>ème</sup> semaine. A 55°C, il diminue de 42 % et présente un plateau à  $31,53 \pm 1,67$  g/g. Le SP, au départ de  $2,05 \pm 0,44$  g/g, montre la même évolution que le WAI. Il augmente de 66 % à Troom, et de 100 % à 55°C ; pour atteindre des plateaux de  $3,41 \pm 0,17$  g/g et  $4,30 \pm 0,20$  g/g respectivement.

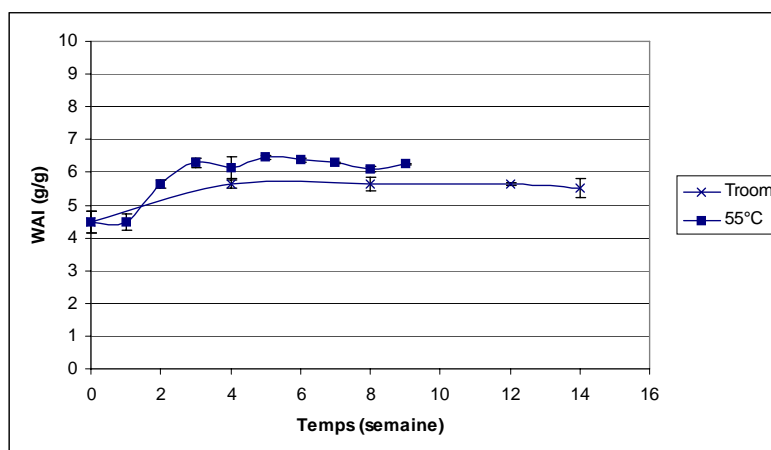


Figure 31: Evolution du WAI (g/g) du modèle riz, à Troom (x) et à 55°C (■)

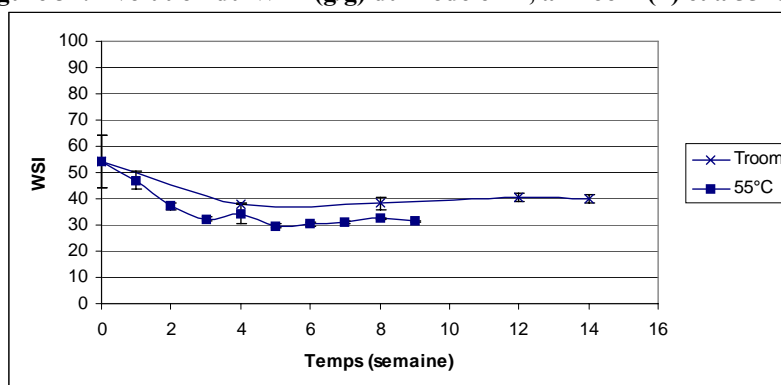


Figure 32: Evolution du WSI (g/g) du modèle riz, à Troom (x) et à 55°C (■)

Le WAI initial est compris dans la gamme de WAI renseignée dans la littérature (ANDERSON, 1982 voir le point IV.4.2.3), tandis que le WSI est largement supérieur aux valeurs annoncées. Cette différence pourrait s'expliquer par l'étape supplémentaire d'hydrolyse, le protocole d'analyse utilisé, ou par la nature de la céréale (le riz n'ayant pas été étudié par Anderson). Les profils d'évolution de ces paramètres aux différentes températures montrent une influence de celles-ci. En effet, plus la température est élevée, plus la vitesse d'évolution est rapide. Cependant, aucune mesure n'ayant été réalisée à Troom à la troisième semaine, il est impossible d'infirmer que le plateau ne commence pas plus tôt. De plus, les valeurs seuils pour les deux vieillissements montrent que le modèle est plus altéré quand vieilli de façon accélérée. Le WSI est légèrement plus influencé par le temps et la température de vieillissement que ne l'est le WAI. C'est donc principalement la solubilité du modèle qui est modifiée (diminuée) lors de son vieillissement.

L'évolution du viscoamylogramme à 55°C est reprise à la Figure 33. D'une manière générale, la viscosité initiale (ou viscosité maximale) est nettement supérieure à la viscosité finale (à basse température). Aucune reprise de viscosité à haute température n'est observée. La Figure 34 reprend l'évolution de la viscosité maximale à Troom et 55°C. Il en ressort que la viscosité maximale semble avoir diminué après 4 semaines de vieillissement normal ; alors qu'elle augmente pendant 5 semaines de vieillissement accéléré. La sixième semaine montre une valeur nettement inférieure à celle attendue ; un prolongement du suivi aurait permis de confirmer la validité de cette dernière mesure. De plus, deux courbes ressortent nettement sur la Figure 33. Celles-ci correspondent à la première et deuxième semaine de vieillissement. Ce changement d'allure n'a cependant pas de répercussions sur l'évolution de la viscosité maximale.

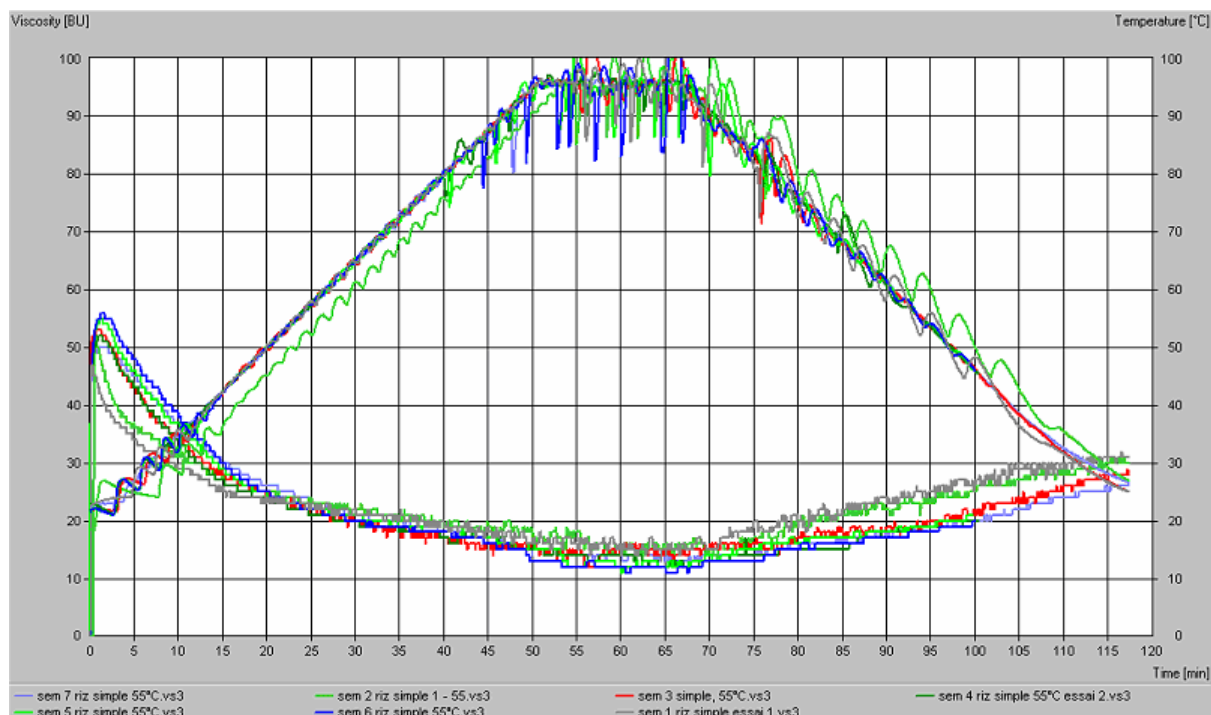


Figure 33: Evolution du viscoamylogramme (BU) du modèle riz, à 55°C

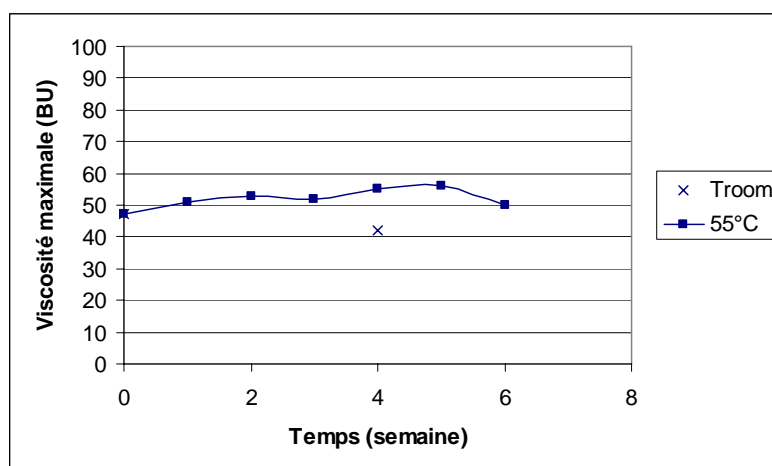


Figure 34: Evolution de la viscosité maximale (BU) du modèle riz, à Troom (x) et 55°C (■)

L'allure du viscoamylogramme obtenu est similaire à celle présentée par DOUBLIER *ET AL.* (1986) pour des suspensions d'amidon pré-gélatinisé (voir le point IV.4.2.3). Ce dernier explique la diminution de viscosité avec l'augmentation de la température comme correspondant à la dépendance classique de la viscosité de suspensions vis-à-vis de la température. Toujours selon Doublier *ET AL.*, la différence entre la viscosité finale (à basse température) et la viscosité maximale de suspensions d'amidons pré-gélatinisés reflète le degré de modification thermique de l'amidon. Ici, cette différence est assez importante ( $\pm 30$  BU) et augmente avec le temps de stockage. D'autres facteurs sont cependant à prendre en compte dans ce cas-ci. En effet, l'interaction de l'amidon avec les autres constituants (protéines, lipides, sucres) du produit peut entraîner des modifications du viscoamylogramme. Par exemple, la dénaturation des protéines peut se marquer sur le viscoamylogramme par une augmentation de la viscosité (PRABHASANKAR *ET AL.*, 2007). L'absence de pic de viscosité à haute température dans les viscoamylogrammes obtenus renseigne que la pré-gélatinisation est complète (HAGENIMANA *ET AL.*, 2006).

La principale évolution du viscoamylogramme est l'augmentation de la viscosité maximale. Celle-ci pourrait être mise en relation avec l'augmentation du WAI. Toutefois, cette dernière présente un plateau, ce qui n'est pas le cas de la viscosité maximale. Une hypothèse serait que le gel est capable d'absorber de l'eau jusqu'à une certaine limite (plateau du WAI), mais voit sa viscosité continuer d'augmenter suite à des phénomènes tels que l'oxydation des protéines. Les données obtenues sont cependant à traiter avec précaution. En effet, il apparaît que l'appareil utilisé peine à suivre correctement le programme de température imposé. De plus, la gamme de viscosité traitée ici est largement inférieure à la gamme ordinairement traitée avec ce genre d'appareil. Enfin, les mesures n'ont pas fait l'objet de répétitions. Une alternative serait l'utilisation d'un rhéomètre. Celui-ci possède en effet une plus grande sensibilité et permettrait de suivre le caractère visco-élastique du gel.

A ce stade, un parallèle peut être établi avec la littérature (voir le point III.2). Selon celle-ci, le vieillissement des protéines est le principal phénomène responsable du vieillissement des farines de riz. Une première hypothèse est donc que cette théorie est également applicable aux produits pré-gélatinisés. Partant de celle-ci, l'évolution des propriétés telles que WAI, WSI, SP et la viscosité maximale pourrait être expliquée. Sachant que les protéines ont probablement déjà été partiellement dénaturées et oxydées pendant le séchage, ces altérations se prolongeraient durant le vieillissement. L'amidon serait progressivement dépolymérisé de façon plus ou moins efficace selon la protection constituée par le gel de protéines. Les protéines altérées pourraient alors former, avec des sucres réducteurs (déjà présents et/ou formés par dépolymérisation), des gels de plus en plus forts en présence d'eau (RAZANATAJATOVO & PAUL, 1978 ; RAZANATAJATOVO & ALAIS 1979 ; ROCHA-GUZMÁN *ET AL.*, 2006). Ceci expliquerait l'augmentation du WAI, de SP et de la viscosité maximale. La diminution du WSI serait quant à elle due au changement de conformation des protéines (exposition des groupements hydrophobes) et à l'inclusion des sucres solubles dans les gels. Une incorporation maximale des sucres dans le gel serait à l'origine des plateaux des WAI, WSI et SP. Tandis que l'augmentation continue de la viscosité maximale serait due à un prolongement de l'oxydation des protéines. La dépolymérisation de l'amidon, augmentant la teneur en sucres solubles dans la matrice, entraînerait la ré-augmentation du WSI.

Tout repose ici sur l'hypothèse de l'oxydation des protéines. Afin de vérifier celle-ci, nous proposons de comparer l'évolution des propriétés du modèle riz, avec ou sans traitement par un agent réducteur comme le dithiothréitol ou le 2-mercaptoéthanol (HAMAKER & GRIFFIN 1990 ; MUJOO *ET AL.*, 1998a). Ceux-ci réduisent les ponts disulfures formés par oxydation des protéines. Une autre technique serait l'extraction et la séparation des protéines sur des gels d'électrophorèse (MUJOO *ET AL.*, 1998a), ceci afin de suivre l'évolution de leur poids moléculaire. Le problème de cette technique est qu'elle prend du temps (pas de suivi à court terme). SÁNCHEZ DEL ANGEL *ET AL.* (2003) proposent un suivi de la dénaturation des protéines par ACD, mais cette technique nécessite une extraction préalable des protéines. La dépolymérisation de l'amidon devrait également être suivie. Pour cela, CAO *ET AL.* (2004) proposent l'utilisation de l'électrophorèse capillaire avec détection électrochimique. Celle-ci permet de suivre l'évolution de sucres tels que le saccharose, le maltose, le glucose et le fructose. Cao *ET AL.* appliquent cette méthode pour le vieillissement à long terme de riz. Cependant, rien ne semble contredire son application à des produits pré-gélatinisés et la méthode d'analyse est suffisamment rapide que pour permettre le suivi de vieillissements à court terme.

La densité du modèle riz est de  $334 \pm 6$  g/L et sa densité tassée est de  $427 \pm 9$  g/L. Cette dernière est nettement supérieure à la gamme renseignée par SHU *ET AL.* (2007, voir le point IV.4.2.3). Ceux-ci avaient cependant établi que cette propriété dépendait de la variété

botanique utilisée. La différence peut également s'expliquer par la plus grande granulométrie utilisée par SHU *ET AL.* (flocons de 4 x 8 mm). Aucune des deux densités n'évolue significativement pendant le vieillissement, quelle que soit la température. Elles n'apportent donc aucune information utile quant à l'évolution du modèle, si ce n'est qu'il n'y a pas de prise en masse importante lors du vieillissement.

L'évolution de l'indice de blancheur (WI) est reprise par la Figure 35. Il est au départ de  $88,82 \pm 0,01$ . Il reste constant pendant 14 semaines à Troom. A  $55^{\circ}\text{C}$  cependant, il diminue de façon linéaire et continue. Il est réduit de 8 % en 9 semaines, pour atteindre  $81,83 \pm 0,05$ . Afin de déterminer vers quelle couleur évolue le produit à  $55^{\circ}\text{C}$ , l'évolution des paramètres optiques a et b a été regardée de plus près. Il apparaît que le paramètre a augmente de 106 % (de  $0,80 \pm 0,01$  à  $1,64 \pm 0,00$ ) et le paramètre b augmente de 67 % en 9 semaines à  $55^{\circ}\text{C}$  ( $9,17 \pm 0,08$  à  $15,31 \pm 0,08$ ).

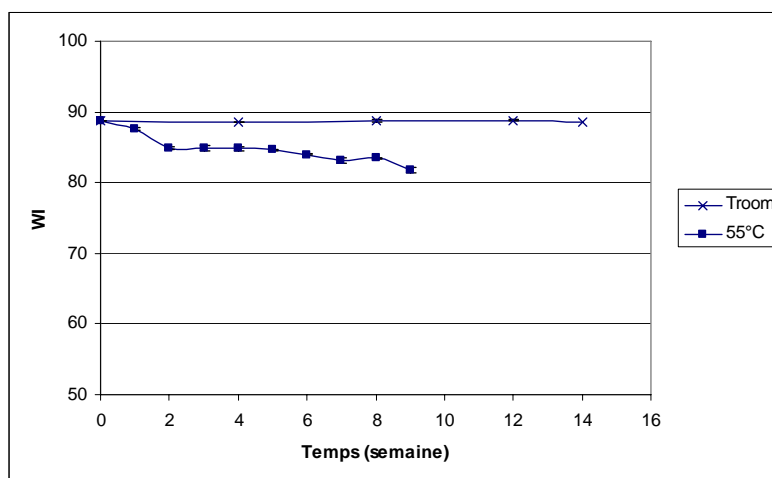


Figure 35: Evolution du WI du modèle riz, à Troom (x) et  $55^{\circ}\text{C}$  (■)

Il peut donc être conclu que le produit évolue en brunissant lorsqu'il est vieilli de façon accélérée (voir Figure 24). Le produit ne montre en effet pas d'évolution de la couleur lors d'un vieillissement naturel. Son évolution ne présente pas de plateau et ne semble donc pas dépendre des mêmes phénomènes que les propriétés précédemment citées. Classiquement, un brunissement marqué à température élevée, mais imperceptible à température ambiante, est dû à des réactions de brunissement telles que la réaction de Maillard. Le modèle vieilli dégageant une odeur de caramel, la présence d'une réaction de Maillard est plus que probable. Afin de le vérifier, nous proposons de suivre la teneur en HMF (produit intermédiaire de la réaction de Maillard) durant le vieillissement, selon la méthode de RAMÍREZ-JIMÉNEZ *ET AL.* (2003). Le HMF peut en effet servir d'indicateur dans ce type de produit, à condition que celui-ci ne contienne pas de caramel ou de fruits déshydratés (RAMÍREZ-JIMÉNEZ *ET AL.*, 2003). Le fait que le jaunissement continue au-delà de la 3<sup>ème</sup> semaine indique que des sucres réducteurs et des acides aminés sont toujours bien présents dans la matrice (par une étape d'hydrolyse poussée, dépolymérisation de l'amidon pendant le vieillissement, protéolyse, ...). Ceci confirme que l'évolution du WAI (stabilisé à la 3<sup>ème</sup> semaine) dépend principalement des protéines, et non des sucres, toujours présents après l'apparition du plateau. ZHOU *ET AL.* (2002b) rappellent cependant qu'une autre cause pourrait être l'oxydation des phénols. Une autre hypothèse serait encore l'agglomération des flocons. Aucune prise en masse n'ayant été remarquée (voir les densités), cette hypothèse est écartée.

### XIII.1.3. Conclusions

Le modèle riz est un produit pré-gélatinisé dont le séchage a été poussé très loin (MS = 97%). Son activité d'eau est très faible (0,15), il est donc peu sensible aux altérations enzymatiques, mais moyennement sensible au rancissement lipidique. Ce produit absorbe assez peu l'eau (WAI = 4,49 g/g, SP = 2,05 g/g), mais est très soluble (WSI = 54,16 g/g) grâce à une étape d'hydrolyse enzymatique. Son viscoamylogramme est caractéristique des produits pré-gélatinisés et montre que la pré-gélatinisation est complète. Sa couleur est fort blanche (WI = 88,82) et sa densité élevée (334 g/L).

Lorsqu'il évolue de manière naturelle (T = 22°C, HR = 38%), le modèle voit sa teneur en matière sèche lentement diminuer, tandis que son activité d'eau augmente. En 4 semaines, son WAI augmente de 25 %, son WSI diminue de 28 % et son SP augmente de 66%, puis tous présentent un plateau. La viscosité maximale diminue, mais l'appareil utilisé (viscoamylographe Brabender) n'est pas adapté à ce genre de mesures. Sa couleur n'évolue pas, de même que sa densité et sa densité tassée. Les principaux phénomènes responsables de l'évolution du modèle seraient l'oxydation et la dénaturation des protéines, ainsi que la dépolymérisation de l'amidon.

Lorsque le produit évolue de manière accélérée (T = 55°C, HR = 12%), la teneur en matière sèche augmente lentement. L'activité d'eau présente rapidement un plateau à l'équilibre avec l'humidité relative de l'atmosphère. En 3 semaines, le WAI augmente de 30 %, le WSI diminue de 42 % et le SP augmente de 100 %. La viscosité maximale augmente sans présenter de plateau. Les vitesses d'altération augmentent donc avec la température. Le produit jaunit de manière continue. Comme pour le vieillissement naturel, les densités du produit ne changent pas. Les phénomènes impliqués ici seraient les mêmes que dans le cas d'un vieillissement naturel, à la différence près que des réactions de brunissement se manifestent également.

L'utilisation du vieillissement accéléré ne présente à priori pas d'intérêt industriel dans ce cas-ci. Il est en effet difficile d'établir un parallèle entre le vieillissement accéléré et le naturel. Un suivi à plus long terme serait sans doute nécessaire, avec une fréquence d'analyse plus élevée que celle appliquée ici pour le vieillissement normal. En effet, ce genre de produit présente généralement une durée de vie assez longue (supérieure à un an).

## XIII.2. Influence de différents paramètres

### XIII.2.1. Introduction

Le deuxième objectif de ce travail est la détermination de l'influence de différents paramètres physiques, chimiques et biologiques sur l'évolution d'un produit partiellement hydrolysé et prégélatinisé. Trois modèles d'études ont donc été suivis : le riz avec additifs, le riz broyé et le blé. Les deux premiers ont été comparés au modèle riz, et le dernier a été comparé au modèle riz broyé, afin d'éliminer le paramètre « granulométrie » de leur comparaison. Chaque modèle a été vieilli de manière naturelle (Troom et 23°C) et accélérée (37°C et 55°C). Seuls seront présentés ici les résultats pour Troom et 55°C. Les résultats pour 23°C n'apportent pas d'informations supplémentaires par rapport à Troom ; et les résultats à 37°C sont trop insuffisants.

Afin de suivre l'évolution de tous ces modèles, différentes propriétés ont été mesurées à intervalles réguliers. Pour l'ensemble des modèles, la MS, les WAI, WSI et SP ont été mesurés. Pour le modèle riz avec additifs, l'activité de l'eau et le viscoamylogramme ont également été suivis. Pour les modèles riz broyé et blé, ce sont des propriétés physiques (couleur et densité) qui ont été suivies.

L'ensemble des résultats (toutes températures comprises) est présenté sous forme de tableaux en annexes 2 à 10.

### XIII.2.2. Influence de l'ajout d'additifs

Le comportement de la MS du riz avec additifs est identique au modèle riz. La MS initiale est aussi identique à celle du riz :  $96,73 \pm 0,04$  %. A Troom, la MS diminue de 1,2 % en 14 semaines (1,6 % pour le riz) ; à 55°C, elle augmente de 1,0 % en 9 semaines (0,7 % pour le riz). L'ajout d'additifs n'influence donc pas significativement ni la MS initiale, ni son évolution, et ce quelle que soit la température.

La Figure 36 présente les évolutions de l'activité d'eau du riz et du riz avec additifs. L' $a_w$  initiale du riz avec additifs ( $0,17 \pm 0,01$ ) est légèrement supérieure à celle du riz ( $0,15 \pm 0,01$ ). Son évolution suit les mêmes tendances que le riz. Cependant, son  $a_w$  finale est inférieure à celle du riz, quelle que soit la température. L'ajout d'additifs semble donc avoir un effet à long terme comme dépréciateur de l' $a_w$ .

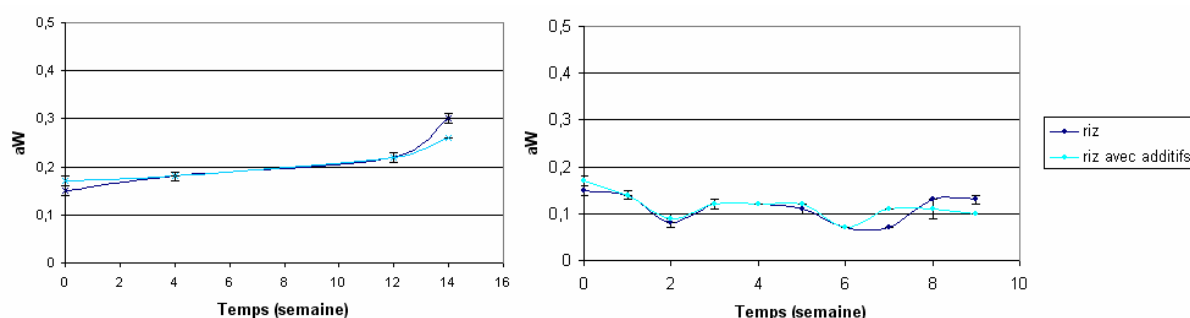
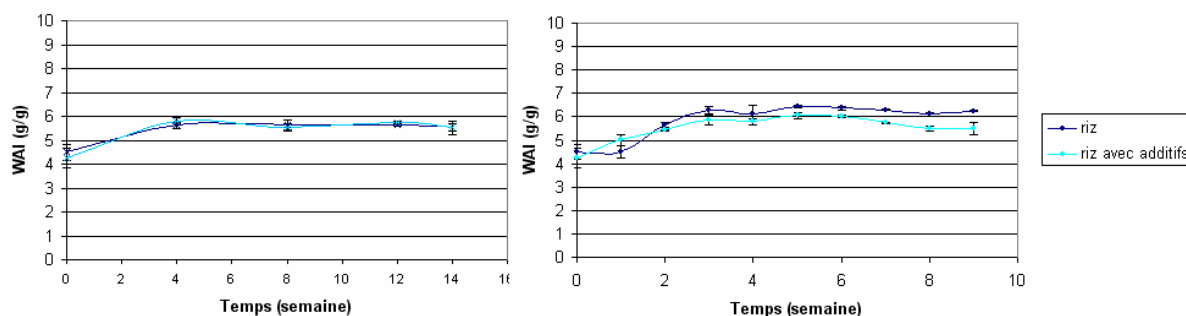


Figure 36: Evolution de l' $a_w$  des modèles riz et riz avec additifs, à Troom (gauche) et 55°C (droite)

L'évolution de WAI est présentée en Figure 37. Les évolutions des WSI et SP ne sont pas illustrées ici car présentant les mêmes tendances que le WAI. Le comportement des propriétés du riz avec additifs suit celui du riz sans additifs. Un plateau est donc atteint à la 4<sup>ème</sup> semaine à Troom, et à la 3<sup>ème</sup> à 55°C. Pour le vieillissement normal, les courbes du riz et du riz avec additifs se confondent. En effet, le WAI initial du riz avec additifs est de  $4,25 \pm$

0,41 g/g ( $4,49 \pm 0,32$  g/g pour le riz). Il augmente alors de 33 % (25 % pour le riz), atteignant un plateau de  $5,67 \pm 0,16$  g/g ( $5,61 \pm 0,18$  g/g pour le riz). Le WSI initial du riz avec additifs est de  $49,80 \pm 3,92$  g/g ( $54,16 \pm 9,98$  g/g pour le riz). Il diminue alors de 25 % (28 % pour le riz) pour atteindre un plateau à  $37,43 \pm 1,12$  g/g ( $39,19 \pm 1,72$  g/g pour le riz). Le SP initial du riz avec additifs est de  $2,15 \pm 0,37$  g/g ( $2,05 \pm 0,44$  g/g pour le riz). Il augmente de 73 % (66 % pour le riz) pour atteindre un plateau de  $3,55 \pm 0,16$  g/g ( $3,41 \pm 0,17$  g/g pour le riz).



**Figure 37: Evolution du WAI (g/g) des modèles riz et riz avec additifs, à Troom (gauche) et 55°C (droite)**

Pour le vieillissement accéléré, le comportement du riz avec additifs est toujours semblable à celui du riz, mais les valeurs diffèrent. Le WAI augmente de 36 % (40 % pour le riz) et atteint un plateau à  $5,78 \pm 0,25$  g/g ( $6,28 \pm 0,15$  g/g pour le riz). Le WSI diminue de 30 % (42 % pour le riz) et atteint un plateau à  $34,95 \pm 2,19$  g/g ( $31,53 \pm 1,67$  g/g pour le riz). Le SP augmente de 75 % (100 % pour le riz) et atteint un plateau à  $3,77 \pm 0,29$  g/g ( $4,30 \pm 0,20$  g/g pour le riz).

Ainsi, l'ajout d'additifs n'a pas d'influence sur les valeurs initiales des WAI, WSI et SP du produit. En effet, ces valeurs ne sont pas significativement différentes entre les modèles étudiés. Il a cependant une influence sur l'évolution de ces propriétés. Lors de vieillissement normal, cette influence est très limitée. La différence est plus marquée lors du vieillissement accéléré. En effet, contrairement au modèle sans additifs, l'augmentation de la température n'augmente pas les modifications des propriétés. Ceci se remarque particulièrement sur la solubilité du produit.

L'évolution du viscoamylogramme du riz avec additifs à 55°C est reprise par la Figure 38. Pour rappel, celle du riz est présentée en - 56 -. Le viscoamylogramme du riz avec additifs montre une allure identique à celle du riz ; soit une viscosité maximale augmentant avec le temps, et nettement supérieure à la viscosité finale. La Figure 39 reprend l'évolution de la viscosité maximale des modèles riz et riz avec additifs à Troom et 55°C. Il apparaît donc que pour un vieillissement normal, la tendance du riz avec additifs est inverse par rapport à celle du riz, qui diminue. Ces observations sont cependant à nuancer avec les remarques exprimées dans le point XIII.1.2. A 55°C, les deux modèles montrent des évolutions relativement parallèles et allant en augmentant. La viscosité initiale du riz avec additifs est cependant inférieure à celle du riz (40 BU vs 47 BU).

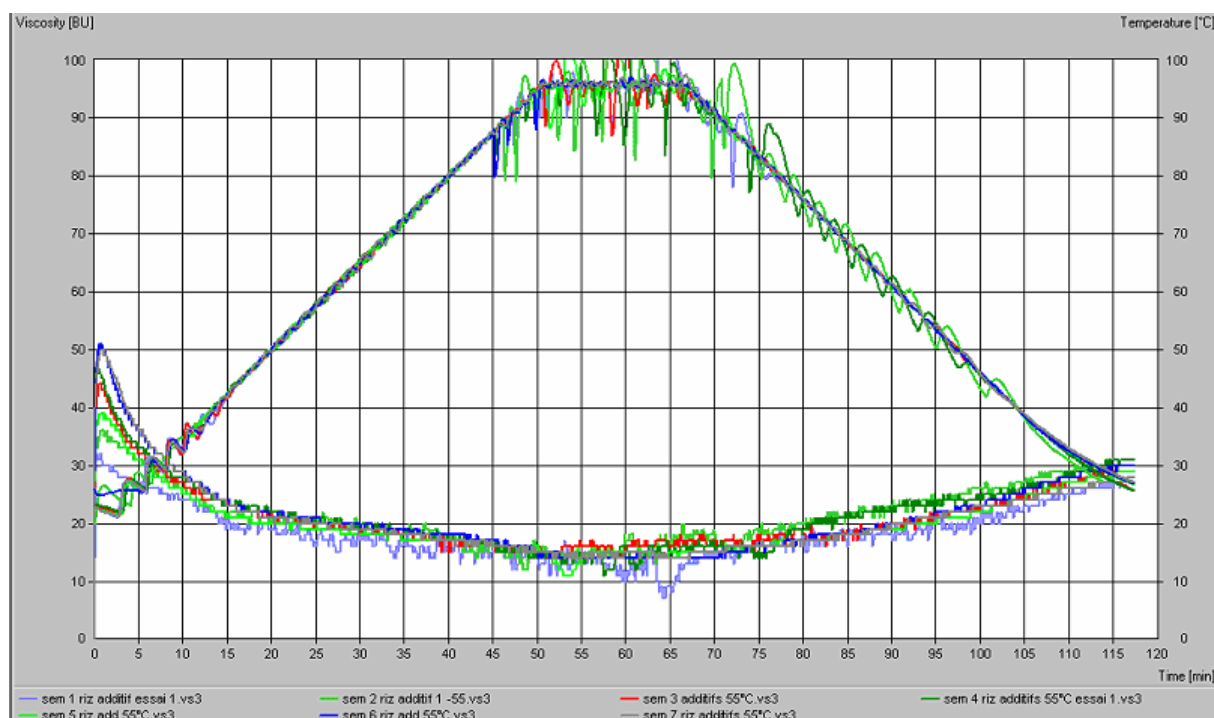


Figure 38: Evolution du viscoamylogramme (BU) du modèle riz avec additifs à 55°C

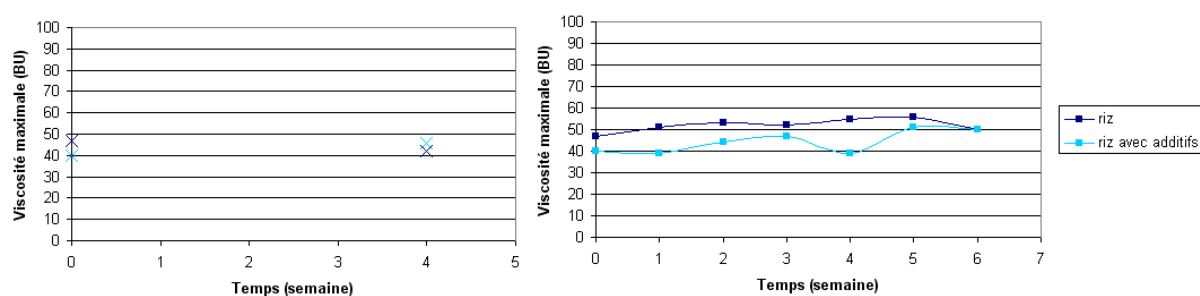


Figure 39: Evolution de la viscosité maximale (BU) des modèle riz et riz avec additifs, à Troom (gauche) et 55°C (droite)

Ces résultats correspondent avec ceux obtenus précédemment. A savoir que l'évolution des propriétés rhéologiques du modèle riz avec additifs est la même, quelle que soit la température. De plus, la faible viscosité maximale du riz avec additifs rappelle l'infériorité de son WAI par rapport au modèle riz.

Une hypothèse pour expliquer ces résultats serait que les additifs (E340ii et E170) jouent un rôle d'antioxydants à haute température. Ils réfrèneraient ainsi l'oxydation des protéines, permettant un effet plus marqué de la dépolymérisation de l'amidon (augmentation de la solubilité et diminution de l'absorption d'eau) au cours du temps. Ainsi, l'incorporation de ces additifs à chaud dans le processus industriel de séchage roller, comme cela se fait normalement, aurait pour conséquence de limiter les réactions d'oxydation des lipides et des protéines lors du séchage. Cette hypothèse est appuyée par la viscosité plus faible du modèle avec additifs. En effet, au plus les protéines d'un produit sont dénaturées, au plus la viscosité du gel sera forte. De plus, l'additif E430ii<sup>8</sup> (biphosphate de potassium ou orthophosphate dipotassique,  $K_2HPO_4$ ) fait partie de la famille des antioxydants (E300 à 399). Il est utilisé en

<sup>8</sup> Sa quantité maximale (exprimée en  $P_2O_5$ ) dans les céréales est de 1 g/kg seul ou en mélange (Arrêté royal du 1<sup>er</sup> mars 1998 relatif aux additifs autorisés dans les denrées alimentaires à l'exception des colorants et des édulcorants)

tant que régulateur de l'acidité, de séquestrant, d'émulsifiant, d'agent de texture, de stabilisant et d'agent de rétention d'eau. Le rôle de l'additif E170<sup>9</sup> (carbonate de calcium, CaCO<sub>3</sub>) n'est pas défini. Afin de vérifier l'hypothèse de ces rôles d'antioxydants, un dosage du potentiel antioxydant des additifs devrait être réalisé, à température ambiante et à température élevée. Nous proposons pour cela de se baser sur le travail de MARC ET AL. (2004) Il serait également intéressant de suivre un produit dont l'ajout d'additifs s'est fait avant séchage.

Une deuxième hypothèse, nettement moins probable, serait que les additifs retiennent l'eau, mais ne gonflent pas. Ils contribueraient ainsi à augmenter le WSI et diminuer le WAI et l'effet des protéines sur la viscosité.

### XIII.2.3. Influence du broyage

La MS initiale du riz broyé est de  $96,82 \pm 0,09$  % ( $96,73 \pm 0,10$  % pour le riz). L'évolution de celle-ci est plus lente que dans le cas du riz. En effet, elle diminue de 0,3 % en 14 semaines à Troom (1,6 % pour le riz) et augmente de 0,6 % à 55°C (0,7 % pour le riz). En raison de la plus grande surface d'échange, il était attendu que les échanges avec l'atmosphère soient plus importants. Or il apparaît que c'est le contraire.

L'évolution du WAI est présentée en Figure 40. Comme pour les points XIII.1.2 et XIII.2.2, les évolutions des WSI et SP ne sont pas illustrées ici car présentant les mêmes tendances que le WAI. Les WAI et SP initiaux du riz broyé sont plus élevés que ceux du riz, l'inverse est observé pour le WSI. Dans le cas du vieillissement normal, l'évolution du riz broyé est plus lente que celle du riz. En effet, le plateau observé à la 4<sup>ème</sup> semaine pour le riz ne semble arriver qu'à la 8<sup>ème</sup> semaine pour le riz broyé. Le WAI initial du riz broyé est  $4,77 \pm 0,63$  g/g ( $4,49 \pm 0,32$  g/g pour le riz) ; il augmente de 24 % (25 % pour le riz) et atteint un plateau de  $5,92 \pm 0,07$  g/g ( $5,61 \pm 0,18$  g/g pour le riz). Le WSI initial du riz broyé est  $47,11 \pm 4,98$  g/g ( $54,16 \pm 9,98$  g/g pour le riz) ; il diminue de 21 % (28 % pour le riz) et atteint un plateau de  $37,11 \pm 2,31$  g/g ( $39,19 \pm 1,72$  g/g pour le riz). Son SP initial est de  $2,54 \pm 0,56$  g/g ( $2,05 \pm 0,44$  g/g pour le riz) ; il augmente de 45 % (66 % pour le riz) et atteint un plateau de  $3,69 \pm 0,12$  g/g ( $3,41 \pm 0,17$  g/g pour le riz).

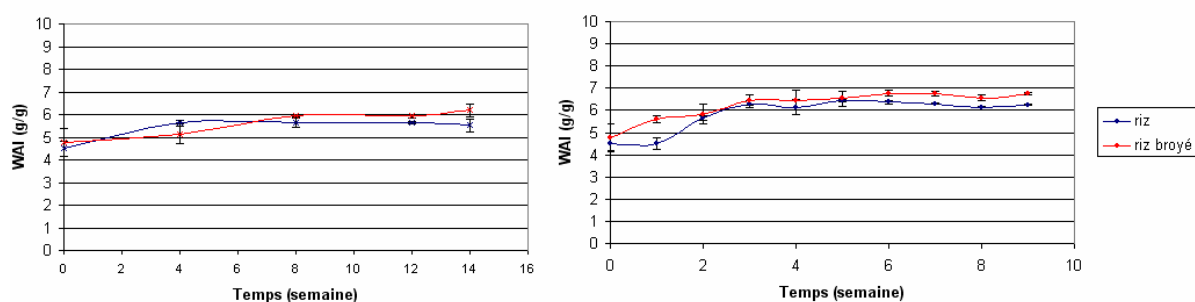


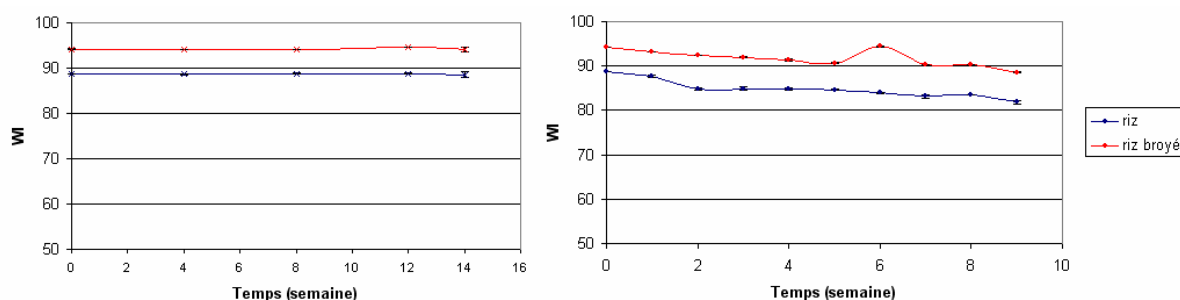
Figure 40: Evolution du WAI (g/g) des modèles riz et riz broyé, à Troom (gauche) et 55°C (droite)

Dans le cas du vieillissement accéléré, l'évolution du riz broyé est identique à celle du riz. En effet, le plateau arrive au même moment et les valeurs seuils sont fort proches. Le WAI augmente de 39 % (40 % pour le riz) et atteint un plateau à  $6,61 \pm 0,23$  g/g ( $6,28 \pm 0,15$  g/g pour le riz). Le WSI diminue de 38 % (42 % pour le riz) et atteint un plateau de  $29,33 \pm 2,37$  g/g ( $31,53 \pm 1,67$  g/g pour le riz). Le SP augmente de 83 % (100 % pour le riz) et atteint un plateau de  $4,65 \pm 0,31$  g/g ( $4,30 \pm 0,20$  g/g pour le riz).

<sup>9</sup> Sa teneur maximale est « *quantum satis* » (autant que suffisante) (pour la régulation du pH seulement) dans les aliments de sevrage. (Arrêté royal du 1<sup>er</sup> mars 1998 relatif aux additifs autorisés dans les denrées alimentaires à l'exception des colorants et des édulcorants).

Les valeurs initiales des WAI, WSI et SP montrent que le modèle broyé a subi une altération supplémentaire par rapport au modèle riz pendant l'opération de broyage. La réduction de la granulométrie a également sur les WAI, WSI et SP la même conséquence que sur la MS, à savoir une évolution plus lente, principalement marquée à température ambiante. La compaction du produit pourrait être à l'origine de ces ralentissements. Le contact du produit avec l'oxygène est donc réduit ; et les oxydations limitées. De plus, les sachets placés dans l'étuve à 55°C étaient plus souvent manipulés que ceux gardés à température ambiante, ce qui expliquerait leur évolution rapide. Afin de vérifier ces hypothèses, un nouvel essai de vieillissement pourrait être réalisé avec des agitations régulières des sachets (afin d'augmenter les échanges avec l'atmosphère du sachet).

L'évolution du WI est reprise par la Figure 41. Les courbes du riz broyées sont identiques à celles du riz. En effet, aucun des deux produits ne montre de changement de couleur à Troom, mais bien une évolution parallèle à 55°C. Le WI initial du riz broyé est cependant supérieur ( $94,18 \pm 0,06$  vs  $88,82 \pm 0,01$ ), son paramètre optique a initial est également inférieur ( $-0,55 \pm 0,07$  vs  $0,80 \pm 0,01$ ), mais son paramètre optique b initial est supérieur ( $5,38 \pm 0,08$  vs  $9,17 \pm 0,08$ ). La différence de granulométrie, et l'opération de broyage ont donc une influence sur la couleur initiale, mais pas sur son évolution. En effet, la couleur jaune d'une farine (et donc sa luminosité) est d'autant plus élevée que le produit est moulu grossièrement (MSDA, 2004). Ceci conforte l'hypothèse ci-dessus, car la teneur en oxygène n'est pas un paramètre essentiel pour la réaction de Maillard.



**Figure 41: Evolution du WI des modèles riz et riz broyé, à Troom (gauche) et 55°C (droite)**

Comme dans le cas du modèle riz, les densités et densités tassées du riz broyées n'évoluent pas avec le temps. Elles sont cependant supérieures à celles du riz. La densité du riz broyé est de  $422 \pm 16$  g/L ; celle du riz est de  $334 \pm 6$  g/L. La densité tassée du riz broyé est de  $569 \pm 28$  g/L, celle du riz est de  $427 \pm 9$  g/L. Comme pour la couleur, la diminution de granulométrie modifie les propriétés du produit, mais pas son évolution.

### XIII.2.4. Influence de la matière première

La MS initiale du blé est très légèrement inférieure à celle du riz broyé :  $96,65 \pm 0,05$  % pour le blé et  $96,82 \pm 0,09$  % pour le riz broyé. Son évolution est cependant identique à celle du riz broyé. En effet, elle diminue de 0,3 % à Troom (idem pour le riz broyé) et augmente de 0,6 % à 55°C (idem pour le riz broyé). La légère différence de MS pourrait s'expliquer par une différence des conditions de production. Il semble toutefois que la différence de matière première n'ait pas d'influence sur l'évolution de cette MS.

L'évolution du WAI est présentée en Figure 42. Les évolutions des WSI et SP sont reprises en annexes 4 et 5. Il existe une grande différence entre les valeurs initiales des WAI, WSI et SP du blé, et celles du riz broyé. En effet, le WAI initial du blé est de  $2,30 \pm 0,06$  g/g ( $4,77 \pm 0,63$  g/g pour le riz broyé), le WSI initial est de  $59,41 \pm 0,56$  g/g ( $47,11 \pm 4,98$  g/g pour le riz broyé) et le SP initial est de  $0,93 \pm 0,04$  g/g ( $2,54 \pm 0,56$  g/g pour le riz broyé). De plus, les propriétés du blé n'évoluent pas, quelle que soit la température, contrairement au riz broyé. En effet, le WAI moyen du blé à Troom est de  $2,27 \pm 0,05$  g/g, et  $2,34 \pm 0,07$  g/g pour 55°C. Le WSI moyen du blé à Troom est de  $61,32 \pm 1,71$  g/g, et  $60,04 \pm 1,44$  g/g à 55°C. Le SP moyen du blé à Troom est de  $0,87 \pm 0,05$  g/g, et  $0,93 \pm 0,06$  g/g à 55°C.

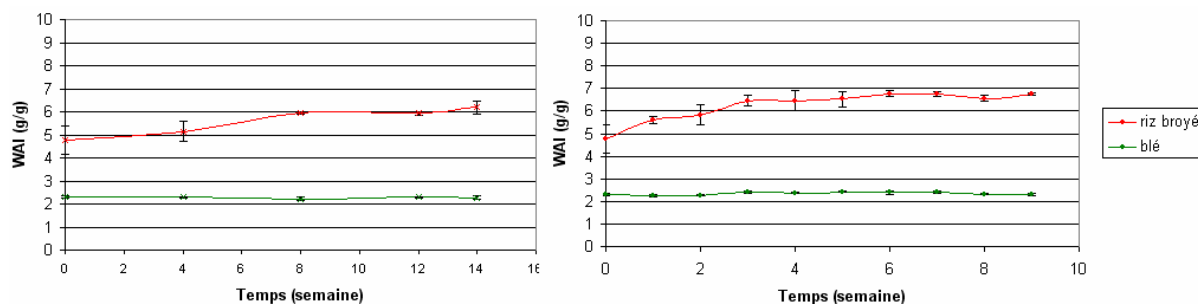


Figure 42: Evolution du WAI (g/g) des modèles riz broyé et blé, à Troom (gauche) et 55°C (droite).

Le faible WAI et le WSI élevé pourraient s'expliquer par une étape d'hydrolyse assez poussée. Une autre hypothèse est bien entendu la composition de la matière première. Ainsi, le gel formé par le modèle blé serait principalement un gel protéique de gluten (VAN DER BORGHT *ET AL.*, 2005). Or, ce type de gel retient moins d'eau que les gels de sucres. Sur ce point, il serait intéressant de réaliser une comparaison des  $G'$  et  $G''$  de gels de riz et de blé pré-gélatinisés. Les protéines du blé sont cependant très peu solubles (DAMODARAN, 2008). Le WSI devrait donc être faible. Ceci confirme une hydrolyse assez forte.

L'évolution, ou plutôt la non-évolution, de ces propriétés contredit les études relatives au vieillissement de farines de blé (Mis, 2003). En effet, le résultat attendu est une augmentation du WAI et une diminution du WSI, suite à la forte propension du gluten à être oxydé et aux activités enzymatiques (amylolytique et protéolytiques) (SUR *ET AL.*, 1993). Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette stabilité. Les enzymes du blé ont probablement été inactivées durant les étapes de pasteurisation et de séchage. Le blé pourrait être riche en antioxydants. La compaction du produit le protégerait contre l'oxydation. Le produit pourrait avoir évolué en matrice protéique, protégeant ses constituants. Les hypothèses sont nombreuses et ce point est donc à approfondir par une étude plus poussée de produits pré-gélatinisés à base de blé.

L'évolution du WI est reprise dans la Figure 43. Comme pour les WAI, WSI et SP, le modèle blé n'évolue pas par rapport au modèle riz broyé. Le WI initial du blé est inférieur à celui du riz broyé ( $90,63 \pm 0,13$  vs  $94,18 \pm 0,06$ ), le paramètre optique a initial est supérieur ( $0,19 \pm 0,01$  vs  $-0,55 \pm 0,08$ ) et le paramètre optique b initial est également supérieur ( $7,68 \pm$

0,07 vs  $5,38 \pm 0,08$ ). Au départ, le blé est donc plus brun que le riz broyé. La tendance s'inverse cependant après 5 semaines, le riz broyé jaunissant et non le blé.

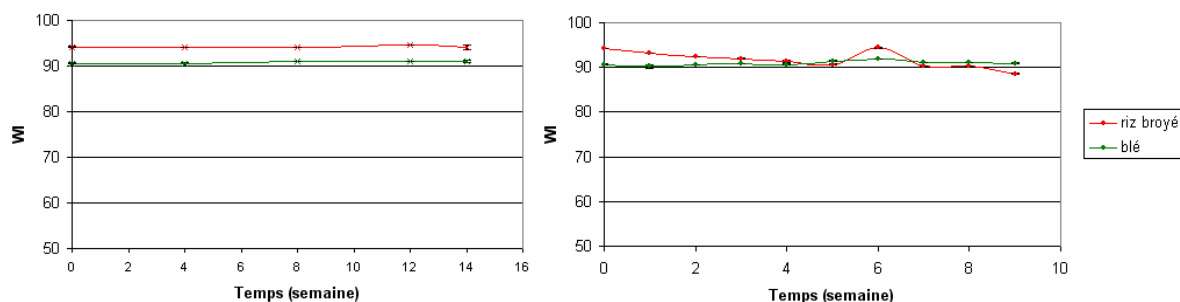


Figure 43: Evolution du WI des modèles riz broyé et blé, à Troom (gauche) et 55°C (droite)

Cette différence de couleur initiale par rapport au riz broyé pourrait s'expliquer par une réaction de Maillard plus importante, lors du séchage, dans le cas du blé. Ceci viendrait d'une plus grande teneur en sucres réducteurs (étape d'hydrolyse plus forte). Une autre explication est une teneur plus élevée de composés jaunes dans le blé. La stabilité de la couleur rejoint les observations déjà faites. Elle renseigne cependant que les altérations enzymatiques et oxydatives ne sont pas les seules à être faibles.

Comme pour toutes les autres propriétés du blé, la densité et la densité tassée n'évoluent pas. Elles sont cependant légèrement supérieures à celles du riz broyés. La densité du blé est de  $469 \pm 29$  g/L ( $422 \pm 16$  g/L pour le riz broyé); et sa densité tassée est de  $624 \pm 24$  g/L ( $569 \pm 28$  g/L pour le riz broyé). Cette différence peut provenir de la composition même du blé, ou de la teneur en matière sèche de la suspension de blé soumise au séchage roller (voir le point VI).

### XIII.2.5. Conclusions

Il apparaît donc que les additifs ont vraisemblablement un rôle d'antioxydants, mais uniquement à haute température. De fait, ils n'ont pas d'effet lors d'un vieillissement normal, mais limitent les altérations oxydatives pendant un vieillissement accéléré. Le WAI et SP n'augmentent donc que de 36 % et 75 % (plutôt que de 40 % et 100 %), tandis que le WSI ne diminue que de 30 % (plutôt que de 42 %).

Les conséquences d'une granulométrie plus fine ne sont pas celles attendues. En effet, plutôt que d'accélérer le vieillissement, elle le ralentit à température ambiante. La cause de ceci est sans doute la compaction du produit, limitant ainsi les échanges avec l'air. L'opération de broyage entraîne cependant une altération supplémentaire du produit, augmentant les WAI (de 6 %) et SP (24 %) et diminuant le WSI (de 15 %). Elle est également, avec la granulométrie réduite, à l'origine d'un pré-jaunissement du produit.

A la différence du riz broyé, le modèle blé n'évolue pas quelle que soit la température. Les conditions de production (hydrolyse, pasteurisation et séchage) et la composition du blé sont sans doute à l'origine de ce phénomène. Une étude plus poussée sur la composition et les propriétés de produits pré-gélatinisés devrait être réalisée.

L'utilisation de vieillissements accélérés a permis ici de mettre en évidence certains phénomènes. Néanmoins, ils ne présentent pas d'intérêt industriel car, comme pour le modèle riz, aucun parallèle ne peut être fait avec un vieillissement normal. Cependant, comme mentionné dans le cas du riz, cette affirmation est à nuancer par le fait que ce genre de produit a une durée de vie beaucoup plus longue que les 14 semaines suivies ici.

## XIV. ANALYSE DES VOLATILS PAR TD-GC-MS

### XIV.1. Introduction

Dans ce chapitre sera traité le deuxième volet de ce travail, soit l'analyse des volatils de produits prégélatinisés. L'objectif de celui-ci est d'identifier les molécules potentiellement responsables de l'altération olfactive des modèles étudiés durant leur vieillissement. La méthode utilisée ici est la TD-GC-MS.

La pertinence de l'utilisation de cette méthode sera tout d'abord évaluée, par l'analyse comparative de produits frais et altérés. La méthode d'analyse sera ensuite validée analytiquement. Elle sera enfin appliquée aux modèles précédemment étudiés afin de suivre l'évolution de leurs volatils.

### XIV.2. Analyses préliminaires

Afin d'établir la pertinence de l'utilisation de cette technique dans le cadre de ce travail, des analyses préliminaires ont été réalisées sur un même produit, frais et altéré, semblable au modèle riz étudié, et fourni par l'entreprise Belourthe (Hamoir, Belgium). Le volume d'air prélevé était de 120 L. Les parties pertinentes des chromatogrammes sont reprises en Figure 17. Il en ressort que les profils des volatils des deux produits sont fortement similaires, à quelques exceptions près. Parmi ces exceptions figurent l'hexanal, l'acide hexanoïque, l'octanal et le nonanal.

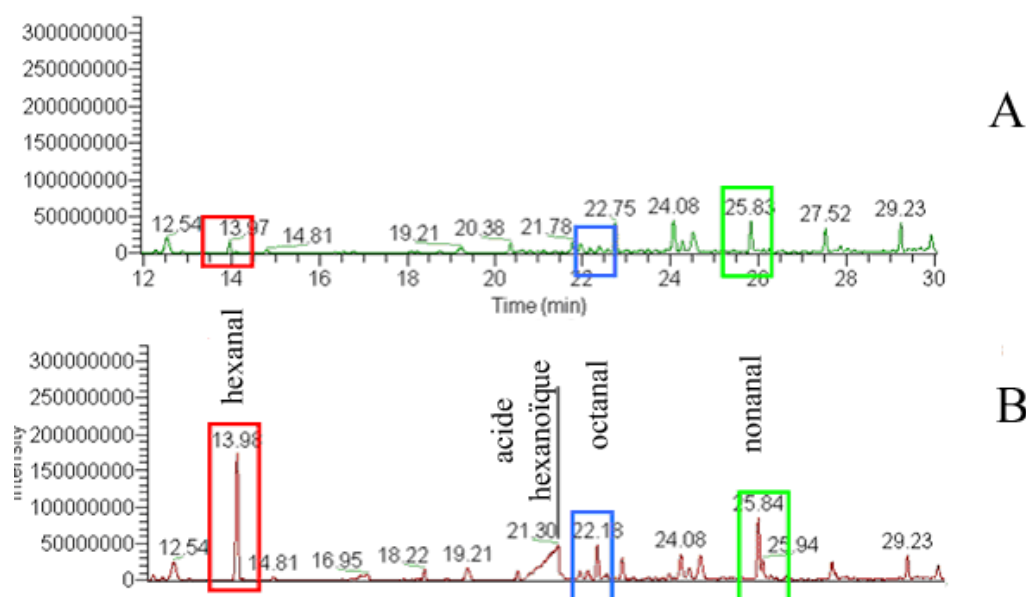


Figure 17: Chromatogrammes du produit frais (A) et altéré (B)

L'hexanal est une molécule indicatrice de la rancidité lipidique d'un aliment (voir le point III.2.4.2). Sa concentration est beaucoup plus élevée (d'un facteur 10 environ) dans le produit altéré. L'octanal et le nonanal sont des aldéhydes également issus de l'altération des lipides. Leurs concentrations sont également plus élevées dans le produit altéré. La présence d'acide hexanoïque n'est pas totalement inattendue. En effet, LEHTO *ET AL.* (2003) renseignent la conversion d'hexanal en acide hexanoïque via une aldéhyde déshydrogénase durant le

stockage de plusieurs céréales (orge, blé, seigle, avoine). La même observation a été faite par GRAY *ET AL.* (2008) dans le cas d'amidon extrudé.

Les molécules indicatrices choisies à l'issue de ces analyses sont donc : l'hexanal, l'octanal et le nonanal, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le suivi de l'hexanal permettra d'avoir une idée de l'altération des lipides au cours du vieillissement. Ensuite, l'octanal et le nonanal étant de volatilité plus faible que l'hexanal (car de masse moléculaire plus élevée), leur suivi dans les modèles riz et riz broyé permettrait d'établir si la réduction de granulométrie engendre la libération de composés volatils plus lourds. Enfin, ces trois molécules présentent des pics bien résolus des autres, contrairement à l'acide hexanoïque.

#### XIV.3. Validation de la méthode

Afin d'établir si la méthode d'analyse proposée est correctement applicable à la situation, une validation de méthode doit être effectuée. Celle-ci comprend plusieurs étapes. La pureté de chaque standard doit tout d'abord être établie. Ensuite, plusieurs paramètres de qualité doivent être vérifiés, tels que la linéarité, la répétabilité, la justesse. Comme la méthode inclut une étape de désorption, il s'agit également de vérifier que celle-ci soit complète.

Pour rappel, le volume de solution injecté dans le cas d'ajout dosé est de 1  $\mu\text{L}$ , les quantités mentionnées dans cette partie se rapportent donc à 1  $\mu\text{L}$ .

##### XIV.3.1. Gamme de quantités

Afin de déterminer la gamme de quantité étudiée, une quantification sommaire a été réalisée sur base des analyses préliminaires. La quantification s'est faite par règle de trois, par comparaison avec des résultats obtenus pour un mélange de quantités connues des trois standards. L'estimation de ces quantités (ng d'aldéhyde) et concentrations massiques (ng d'aldéhyde/g d'échantillon) est reprise dans le Tableau 14.

**Tableau 14: Quantités (ng) et concentrations massiques (ng/g) en aldéhydes dans le produit frais et altéré (volume d'air = 120 L)**

Produit	Quantité (ng) (Concentration massique (ng/g))		
	Hexanal	Octanal	Nonanal
Produit frais	4 000 (100)	52 000 (1 300)	520 (13)
Produit altéré	40 000 (1 000)	375 000 (9 375)	1 000 (25)

Sur base de ces résultats, deux décisions ont été prises : le volume d'air prélevé doit être diminué à 50 L et une échelle logarithmique de concentration s'impose. La limite supérieure de la gamme de concentration a été fixée arbitrairement à 10 000 ng. Une progression semi-géométrique a été choisie pour les différents niveaux: 0 ng – 10 ng – 100 ng – 1 000 ng – 5 000 ng – 10 000 ng.

Il a également été décidé d'utiliser un standard interne (SI), afin d'éventuellement améliorer la quantification par rapport à la standardisation externe. Le standard utilisé est le 2-fluoro-toluène, car, bien que de nature différente, son temps de rétention est proche de celui des autres standards. Sa quantité est constante pour tous les points d'étalonnage, et de valeur intermédiaire : 1 000 ng.

## XIV.3.2. Pureté des standards

Afin de calculer la pureté des standards, ceux-ci sont analysés séparément par ajout dosé. La quantité injectée est d'environ 1 000 ng, soit une valeur intermédiaire sur la droite de calibration. Le calcul de la pureté se fait par l'intégration des aires de pics dont les temps de rétention sont compris entre 6 et 30 minutes. Des pics de siloxane ont été observés mais n'ont pas été pris en compte.

La pureté des différents standards utilisés est reprise dans le Tableau 15. L'hexanal et le nonanal sont donc purs, au contraire de l'octanal. Ces pourcentages de pureté seront pris en compte dans le reste de la validation de méthode. Ces résultats montrent également que les standards ne sont pas décomposés par le système de thermo-désorption.

Tableau 15: Pureté des standards utilisés

Standard	Pureté (%)
Hexanal	100,00
Octanal	96,32
Nonanal	100,00

## XIV.3.3. Validation de différents paramètres

La linéarité de la méthode est évaluée par le passage de chaque point de la droite de calibration, répétée trois fois. Une droite de régression du logarithme de l'aire en fonction du logarithme de la quantité est calculée par Excel. Une deuxième droite de régression est calculée pour chaque standard en tenant compte du SI. Les droites de calibration des trois standards sont reprises en Tableau 16 et Figure 44, Figure 45 et Figure 46.

Tableau 16: Droites de régression des aldéhydes, tenant compte ou non du standard interne (SI)

Standard	Droite de régression (sans SI)	Droite de régression (avec SI)
Hexanal	$\log(Aire) = 1,0017 \times \log(Quantité) + 4,645$	$\log\left(\frac{Aire}{Aire\ SI}\right) = 1,0185 \times \log\left(\frac{Quantité}{Quantité\ SI}\right) - 0,9799$
Octanal	$\log(Aire) = 1,0019 \times \log(Quantité) + 4,4982$	$\log\left(\frac{Aire}{Aire\ SI}\right) = 1,0195 \times \log\left(\frac{Quantité}{Quantité\ SI}\right) - 1,1283$
Nonanal	$\log(Aire) = 1,0019 \times \log(Quantité) + 4,4209$	$\log\left(\frac{Aire}{Aire\ SI}\right) = 1,0201 \times \log\left(\frac{Quantité}{Quantité\ SI}\right) - 1,2059$

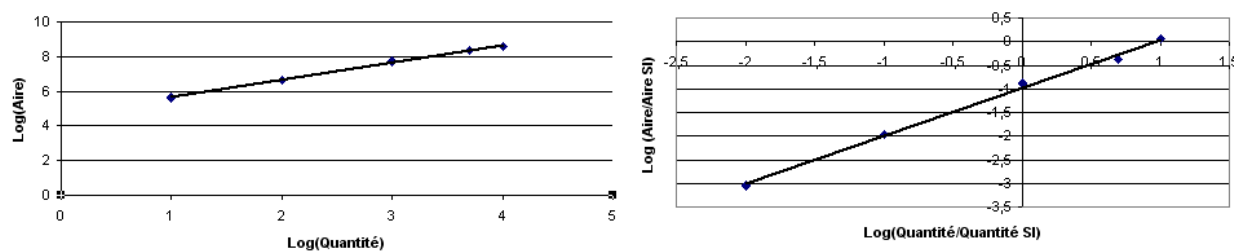


Figure 44: Droite de calibration de l'hexanal, sans standard interne (SI) (gauche), avec SI (droite)

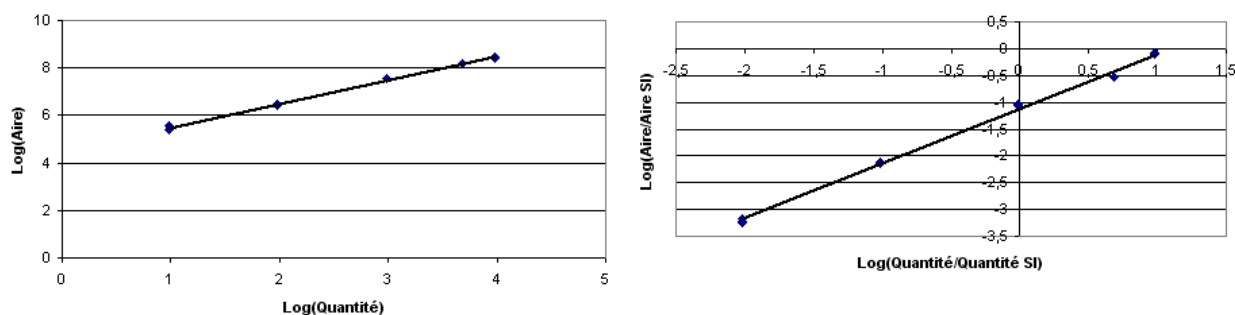


Figure 45: Droite de calibration de l'octanal, sans standard interne (SI) (gauche), avec SI (droite)

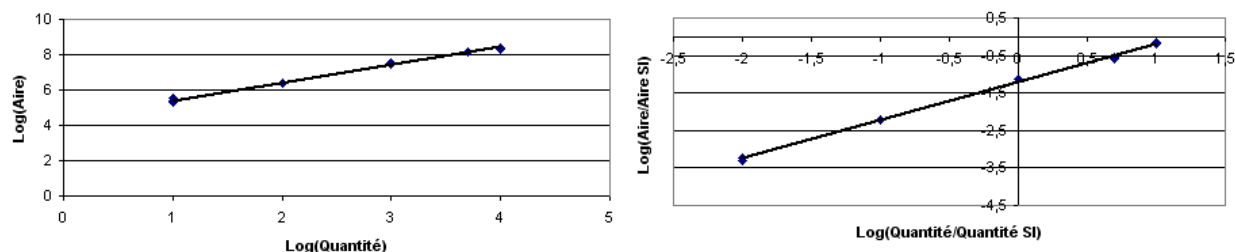


Figure 46: Droite de calibration du nonanal, sans standard interne (SI) (gauche), avec SI (droite)

Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites sont repris dans le Tableau 17. Il apparaît que les  $R^2$  sont supérieurs à 0,99 pour l'ensemble des droites, la linéarité est donc vérifiée (CHAUVEHEID, 2008). L'utilisation du SI n'améliore pas la linéarité.

Tableau 17: Coefficient de corrélation ( $R^2$ ) des droites de calibration des standards, avec ou sans prise en compte du standard interne (SI)

Standard	$R^2$ sans SI	$R^2$ avec SI
Hexanal	0,9978	0,9965
Octanal	0,9973	0,9963
Nonanal	0,9964	0,9975

La justesse ( $J\%$ ) est évaluée par l'analyse d'une quatrième répétition de chaque point de la droite. Ces points sont alors quantifiés grâce à la droite de calibration précédemment obtenue et comparés aux concentrations théoriques, suivant l'équation XIV.1.

$$J(\%) = \frac{Q_m - Q_t}{Q_t} \times 100 \quad (\text{eq. XIV.1})$$

où  $Q_m$  est la quantité de standard du 4<sup>ème</sup> point, calculée par la droite d'étalonnage, et  $Q_t$  est la quantité réellement ajoutée.

Les justesses pour les différents points de la droite sont reprises en Tableau 18. Elles ont également été calculées en tenant compte du standard interne (Tableau 19).

Tableau 18: Justesse (%) des différents standards, aux différentes quantités (ng), sans standard interne

Standard	Justesse (%)					
	0 ng	10 ng	100 ng	1 000 ng	5 000 ng	10 000 ng
Hexanal	/	7,44	1,06	2,15	0,25	0,28
Octanal	/	2,56	1,93	2,09	0,17	1,73
Nonanal	/	4,26	1,66	1,34	1,01	0,85

Tableau 19: Justesse (%) des différents standards, aux différentes quantités (ng), avec standard interne

Standard	Justesse (%)					
	0 ng	10 ng	100 ng	1 000 ng	5 000 ng	10 000 ng
Hexanal	/	3,60	0,70	/	14,54	3,08
Octanal	/	3,98	2,21	/	16,46	0,04
Nonanal	/	3,34	2,67	/	11,29	5,53

La justesse doit être inférieure à 15,00 % pour que la méthode soit considérée comme juste (CHAUVEHEID, 2008). Il apparaît que c'est le cas pour les trois standards lorsque le SI n'est pas pris en compte. Le J(%) est alors compris entre 0,17 et 7,44 %. Cependant, lorsque le SI est pris en compte, la justesse pour les 5 000 ng d'octanal sort des limites (16,46 %). Mais en dehors de ce point, la méthode est également juste, le J(%) étant compris entre 0,04 et 14,54 %. L'utilisation du standard interne n'améliore donc pas la justesse.

La répétabilité (RSD%) est évaluée par l'analyse de cinq répétitions du point intermédiaire 1 000 ng de la droite. Elle est calculée à l'aide des équations XIV.2, .3 et .4.

$$s_Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(Y_i - Y_m)^2}{n-1}} \quad (\text{eq. XIV.2})$$

$$s_C = \frac{s_Y}{a} \quad (\text{eq. XIV.3})$$

$$RSD(\%) = \frac{s_C}{Q_m} \times 100 \quad (\text{eq. XIV.4})$$

où :  $Y_i$  est l'aire mesurée,  $Y_m$  est l'aire moyenne,  $n$  est le nombre de répétitions,  $a$  est le coefficient angulaire de la droite,  $s_Y$  est l'écart-type de l'aire,  $s_C$  est l'écart-type de la concentration et  $Q_m$  est la quantité moyenne.

La répétabilité pour chaque standard, SI pris en compte ou non, est reprise dans le Tableau 20. Elle doit être inférieure à 10,00 % pour que la méthode soit jugée répétable (CHAUVEHEID, 2008). C'est le cas ici pour l'ensemble des standards. Les %RSD sont compris entre 0,28 et 1,22 %.

**Tableau 20: Répétabilité (%RSD) pour chaque standard, avec prise en compte ou non du standard interne (SI)**

Standard	Répétabilité (% RSD)	
	Sans SI	Avec SI
Hexanal	0,90	0,28
Octanal	0,77	0,36
Nonanal	1,22	0,58

La limite de détection (LOD) est évaluée par la méthode de la répétabilité du blanc, qui renseigne qu'une concentration est détectable si elle est plus grande que la dispersion du blanc. Elle est calculée par l'équation XIV.5. La limite de quantification (LOQ) est également évaluée par la méthode de la répétabilité du blanc. Elle est calculée par l'équation XIV.6 (CHAUVEHEID, 2008).

$$LOD = F \times s_0 \quad (\text{eq. XIV.5})$$

$$LOQ = 2 \times LOD \quad (\text{eq. XIV.6})$$

où :  $F$  est un facteur multiplicatif (5) et  $s_0$  est l'écart-type de répétabilité du blanc (en quantité).

Les LOD et LOQ pour chaque standard sont reprises dans le tableau

Tableau 21. Il apparaît donc que celles-ci sont très faibles. Cependant, bien que la méthode soit linéaire et juste jusqu'à 10 ng, l'octanal ne peut être quantifié qu'à partir de 24 ng. Les deux autres standards ont des LOQ nettement inférieures : 0,5 ng pour l'hexanal et 7,0 ng pour le nonanal.

**Tableau 21: LOD (ng) et LOQ (ng) des standards pour F = 5**

Standard	LOD (ng)	LOQ (ng)
Hexanal	0,3	0,5
Octanal	11,9	23,8
Nonanal	3,5	7,0

L'efficacité de la désorption est évaluée par une deuxième désorption successive à trois niveaux de quantités. Le pourcentage de désorption est calculé par l'équation XIV.7.

$$\text{désorption}(\%) = \frac{\text{Aire}_1}{\text{Aire}_1 + \text{Aire}_2} \times 100 \text{ (eq. XIV.7)}$$

où : Aire<sub>1</sub> est l'aire du standard lors de la 1<sup>ère</sup> désorption, et Aire<sub>2</sub> lors de la 2<sup>ème</sup> désorption.

Les désorptions (%) pour chaque standard sur l'ensemble des points de la droite sont reprises dans le Tableau 22. Celle-ci doit être supérieure à 99,00% pour que la désorption soit jugée quantitative (MARKES INT., 2002). C'est ici le cas pour l'ensemble des standards.

**Tableau 22: Désorptions des standards (%) pour 3 niveaux de la droite de calibration**

Standard	Désorption (%)		
	1 000 ng	5 000 ng	10 000 ng
Hexanal	100,00	99,94	99,93
Octanal	99,51	99,39	99,65
Nonanal	99,84	99,68	99,73

#### XIV.4. Analyse d'échantillons

Les modèles riz et riz avec additifs, vieillis de différentes façons, ont été analysés par la méthode validée. Pour pouvoir quantifier les molécules cibles, il faut que leur percée soit inférieure à 10,00 % (Norme ISO 16017-1, 2000). La percée de chaque prélèvement est évaluée par l'équation XIV.8.

$$\text{percée}(\%) = \frac{\text{Aire}_{\text{percée}}}{\text{Aire}_{\text{prélèvement}} + \text{Aire}_{\text{percée}}} \times 100 \text{ (eq. XIV.8)}$$

où : Aire<sub>prélèvement</sub> est l'aire du standard sur la cartouche de prélèvement, et Aire<sub>percée</sub> est l'aire du standard sur la cartouche de percée.

Les percées des prélèvements sont reprises dans le Tableau 23. Elles sont toutes inférieures à 5,04 %. La quantification des molécules cibles peut donc être réalisée.

**Tableau 23: Percées (%) du prélèvement des aldéhydes des modèles riz et riz avec additifs vieillis de façon naturelle (Troom) et accélérée (55°C)**

Modèle	Vieillessement	Percée (%)		
		Hexanal	Octanal	Nonanal
Riz	16 semaines à Troom	5,04	0,00	0,76
Riz	2 semaines à 55°C	0,00	0,00	0,39
		0,03	0,00	0,74
Riz avec additifs	16 semaines à Troom	0,00	0,00	0,21
		0,04	0,00	2,03

L'entièreté de la standardisation externe n'a pas su se faire en même temps que l'analyse des échantillons. Afin de remédier à ce problème, la justesse de la partie de la droite d'étalonnage réalisée (10 et 100 ng) a été évaluée par rapport aux droites de calibration présentées dans le Tableau 16. Le Tableau 24 reprend les résultats obtenus.

**Tableau 24: Justesse (%) des standards, aux différentes quantités (ng), avec prise en compte du SI**

Standard	Justesse (%)	
	10 ng	100 ng
Hexanal	2,87	11,05
Octanal	2,08	2,23
Nonanal	3,09	0,82

Il apparaît que les droites de calibration sont applicables (Justesse < 15,00 %). Elles sont donc utilisées pour calculer les quantités (ng) et concentrations massiques des molécules cibles dans les échantillons. Les résultats sont repris dans le Tableau 25.

**Tableau 25: Quantité (ng) et concentration massique (ng/g) en aldéhydes dans les modèles riz et riz avec additifs vieillis de façon naturelle (Troom) et accélérée (55°C), avec le volume d'air prélevé (L)**

Modèle	Volume prélevé (L)	Vieillessement	Quantité (ng) et (Concentration massique (ng/g))		
			Hexanal	Octanal	Nonanal
Riz	50	16 semaines à Troom	1 510 (37,8)	110 (2,8)	752 (18,8)
Riz	100	2 semaines à 55°C	7 074 (176,9)	87 (2,2)	505 (12,6)
			7 271 (181,8)	78 (1,9)	498 (12,5)
Riz avec additifs	50	16 semaines à Troom	3 164 (79,1)	219 (5,5)	760 (19,0)
			3 138 (78,5)	196 (4,9)	758 (18,9)

Au vu de ces résultats, il apparaît que la gamme de concentration était correctement choisie, mais la limite supérieure devrait être revue à la hausse dans le cas de vieillissements accélérés de plus de deux semaines. Les prélèvements sont également bien répétables. La méthode n'a cependant pas pu être appliquée à l'ensemble des modèles, ni à des modèles frais. Il est donc impossible d'évaluer la quantité d'aldéhydes formée depuis le début du vieillissement, ni d'établir l'impact de la diminution de la granulométrie sur le profil des volatils.

De cette quantification, il ressort cependant que le riz vieilli de façon accélérée dégage plus d'hexanal (179 ng/g – 100 L) que le riz vieilli naturellement (38 ng/g – 50 L), bien que le temps de vieillissement soit beaucoup plus court dans le premier cas. La production d'hexanal augmente donc avec la température. Ce n'est toutefois pas le cas de l'octanal et du nonanal. Il apparaît également que l'ajout d'additifs ne ralentit pas l'oxydation lipidique mais l'accélère. En effet, la concentration massique en hexanal est bien plus élevée dans le riz avec additifs (79 ng/g -50 L) que dans le riz (38 ng/g – 50 L). Les concentrations massiques en octanal et nonanal sont relativement similaires. Ceci ne contredit pas l'hypothèse précédemment émise selon laquelle les additifs E170 et E340ii auraient un rôle d'antioxydant à haute température. Mais ces résultats semblent indiquer que les additifs auraient un rôle d'oxydants à température ambiante.

#### XIV.5. Avantages et inconvénients de la méthode

Des différentes manipulations effectuées pour la réalisation de cette partie du travail, quelques avantages et inconvénients ont été mis en évidence pour l'application de la méthode étudiée. Tout d'abord, la méthode est simple d'utilisation et les manipulations sont limitées. Elle ne nécessite pas d'utilisation de solvants et n'entraîne pas de destruction de l'échantillon.

Cependant, les solutions de standards se conservent difficilement car les standards sont très volatils. Une proposition serait alors de doper à l'avance des cartouches avec de solutions de standards de différents niveaux de la droite de calibration. La stabilité de ces cartouches dopées devrait cependant être évaluée. De plus, cette méthode n'est applicable que pour des vieillissements à long ou moyen terme. En effet, le temps de prélèvement et la méthode d'analyse sont trop longs pour permettre un suivi sur quelques jours. La méthode d'analyse pourrait cependant être raccourcie, les molécules cibles ayant des temps de rétention inférieurs à 30 minutes.

#### XIV.6. Conclusions

Des analyses de produits frais et altérés similaires aux modèles étudiés ont permis d'établir la pertinence de l'utilisation de la méthode d'analyse TD-GC-MS proposée. Trois molécules cibles ont été choisies sur base des chromatogrammes obtenus : l'hexanal, l'octanal et le nonanal. Ces trois aldéhydes sont des produits de l'oxydation des lipides. Une gamme de quantités a été proposée d'après une quantification sommaire de ces composés. Celle-ci s'étend de 0 à 10 000 ng.

La méthode d'analyse a été validée pour les trois molécules cibles sur la gamme précisée, à l'aide d'échelles logarithmiques. Les  $R^2$  sont supérieurs à 0,9964. Les justesses sont inférieures à 7,44 %. Les RSD sont inférieurs à 1,22 %. Les LOD sont comprises entre 0 et 12 ng, les LOQ sont comprises entre 1 et 24 ng. L'efficacité de désorption est supérieure à 99,39 %. L'utilisation d'un standard interne (2-fluoro-toluène) n'a pas amélioré la validité de la méthode.

La méthode a ensuite été appliquée aux modèles riz et riz avec additifs. Il en ressort les prélèvements sont répétables. La formation d'hexanal augmente avec la température, mais pas celles d'octanal et de nonanal. La présence des additifs alimentaires E170 et E340ii semble accélérer la rancidité lipidique à température ambiante. Aucun réel suivi de modèles n'a cependant été réalisé, aucune cinétique de production d'aldéhydes n'a donc pu être établie. De plus, des quatre modèles, l'application de la méthode devrait être étendue à l'ensemble de ceux-ci.

## **Conclusions et perspectives**

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail était d'apporter une contribution à l'identification des phénomènes impliqués dans le vieillissement de produits prégélatinisés par séchage roller. Ce thème n'avait, à notre connaissance, encore jamais fait l'objet d'études. Or, une bonne maîtrise de ces phénomènes peut permettre une conservation optimale des denrées.

L'approche utilisée ici était de tout d'abord de caractériser au mieux l'évolution de tels produits, afin de pouvoir émettre des hypothèses sur les phénomènes responsables de celle-ci. Dans ce but, plusieurs sous-objectifs ont été définis.

Le premier sous-objectif était de réaliser le suivi de l'évolution physico-chimique d'un produit à base de riz, partiellement hydrolysé et séché sur monocylindre, renseigné comme le modèle riz. Ce modèle a été vieilli de façon naturelle et accélérée. Il en est ressorti que la teneur en matière sèche et l'activité de l'eau du produit évoluent lentement et en rapport avec les conditions (température et humidité relative) de stockage; que l'absorption d'eau et la viscosité maximale augmentent, tandis que sa solubilité dans l'eau diminue; que le produit jaunit quand il est vieilli de façon accélérée et que sa densité et densité tassées n'évoluent pas. Ces observations sont similaires à celles rencontrées dans le cas de farines de riz non modifiées (ZHOU *ET AL.*, 2002b). Il a également été établi que pour une application industrielle, les vieillissements naturels et accélérés devraient être prolongés au-delà de trois mois. Sur base de ces résultats, les principaux phénomènes responsables de l'évolution du produit seraient l'oxydation et la dénaturation des protéines, la dépolymérisation de l'amidon et la réaction de Maillard. Il est proposé de suivre ces différentes réactions (par traitement du produit par des agents réducteurs, par dosage des sucres, par suivi de la teneur en 5-hydroxyméthyl-furfural, ...) afin de confirmer les hypothèses émises (HAMAKER & GRIFFIN 1990; MUJOO *ET AL.*, 1998a; RAMÍREZ-JIMÉNEZ *ET AL.*, 2003; CAO *ET AL.*, 2004).

Le deuxième sous-objectif avait pour but la détermination de l'influence de différents paramètres chimiques (ajout d'additifs E170 et E340ii), physiques (réduction de la granulométrie du produit) et biologiques (composition de la matière première) sur l'évolution du modèle précédemment étudié. Différents modèles ont pour se faire été suivis : les modèles riz avec additifs, riz broyé et blé. Les modèles ont été vieillis des mêmes façons que le modèle riz. Il en est ressorti que les additifs auraient un rôle d'antioxydants à température élevée. Ce point est à confirmer par mesure de leur potentiel antioxydant, à froid et à chaud (MARC *ET AL.*, 2004). Il est également apparu que la réduction de granulométrie ralentit le vieillissement du produit. La cause en est probablement la compaction du produit, réduisant les échanges avec l'atmosphère malgré l'augmentation de la surface spécifique. Enfin, il a été conclu que le produit à base de blé n'évolue absolument pas, qu'il soit vieilli de façon naturelle ou accélérée. Les hypothèses pour expliquer cette stabilité sont nombreuses (différence dans la production, présence d'antioxydants naturels, etc) et à approfondir. L'utilisation de vieillissements accélérés a permis ici de mettre en évidence certains phénomènes, mais comme mentionné précédemment, le temps de suivi devrait être augmenté.

Le troisième et dernier sous-objectif de ce travail était le développement d'une méthode analytique par TD-GC-MS pour suivre l'évolution des volatils de produits partiellement hydrolysés et prégélatinisés, tels que le modèle riz. La première étape de cette mise au point était de vérifier si l'utilisation de la méthode proposée était appropriée à la problématique. Des analyses préliminaires ont donc été réalisées sur des produits frais et altérés similaires aux modèles étudiés. Celles-ci ont permis de mettre en évidence trois molécules cibles pour le suivi du rancissement lipidique (principale responsable de l'altération

olfactive) : l'hexanal, l'octanal et le nonanal (FRITSCH & GALE, 1977 ; FRANKEL, 1998 ; LEHTO *ET AL.*, 2003). La méthode a alors été validée pour une gamme de quantités tirée des analyses préliminaires (0 à 10 000 ng), à l'aide d'échelles logarithmiques. Il en est ressorti que la méthode est linéaire ( $R^2 > 0,9964$ ) ; qu'elle est juste ( $J < 7,44 \%$ ) ; qu'elle est répétable ( $RSD < 1,22 \%$ ) ; que les LOD sont comprises entre 0 et 12 ng et les LOQ entre 1 et 24 ng ; et que les désorptions étaient supérieures à 99,39 %. L'utilisation d'un standard interne pour améliorer la méthode a été investiguée. Il a été conclu que cela n'apportait rien à la validité de la méthode. Enfin, la méthode d'analyse a été appliquée aux modèles riz et riz avec additifs vieilliss de différentes façons. Les teneurs en aldéhydes dans les différents échantillons entraient toutes dans la gamme étudiée. Cependant, il est apparu que la limite supérieure de la gamme devra être revue à la hausse dans le cas de futurs vieillissements accélérés. Sur base des analyses effectuées, il est ressorti que la formation d'hexanal augmente avec la température, au contraire de l'octanal et du nonanal. La comparaison des modèles riz et riz avec additifs a mis en évidence une potentielle activité oxydante des additifs à température ambiante. Afin de pouvoir établir des cinétiques de production d'aldéhydes, de nouveaux vieillissements devraient être réalisés et ce pour l'ensemble des modèles. Ceci permettrait de compléter les observations relatives aux différents paramètres précités. La méthode développée ici est donc une méthode innovante et applicable au suivi du rancissement lipidique de produits pré-gélatinisés. La gamme étudiée serait cependant à revoir à la hausse en cas de vieillissements accélérés ou de suivis à long terme.

En plus de toutes ces observations, il a été démontré qu'une température de 4°C est insuffisante pour la conservation de produits pré-gélatinisés. La stabilité des produits à une température inférieure, comme -20°C, devrait être investiguée. Il a également été établi que l'utilisation d'un Micro Viscoamylographe Brabender n'est pas appropriée pour l'étude des propriétés rhéologiques de cette gamme de produit. Pour le futur, nous proposons d'évaluer l'intérêt de l'utilisation d'un rhéomètre. Enfin, la fréquence d'analyse des produits vieilliss naturellement devrait être réduite à toutes les unes ou deux semaines.

Ce travail a donc apporté la première pierre d'un édifice dédié au vieillissement de produits céréaliers pré-gélatinisés. A présent, les hypothèses proposées doivent être approfondies. De plus, des analyses sensorielles au niveau olfactif devront confirmer l'identification des molécules responsables des altérations olfactives. Une fois que les phénomènes d'altération dans les produits pré-gélatinisés seront bien identifiés et quantifiés, une étude de la conservation optimale de produits pré-gélatinisés au niveau industriel pourra commencer.

## Références bibliographiques

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Damodaran S., 2008. Amino Acids, Peptides, and Proteins. In: Damodaran S., Parkin F.L., Fennema O.R. eds. *Fennema's Food Chemistry*. 4<sup>th</sup> edition. CRC Press
- Anastasiades A., Thanou S., Loulis D., Stapatoris A., Karapantsios T.D., 2002. Rheological and physical characterization of pregelatinized maize starches. *Journal of Food Engineering*, 52, 57-66.
- Anderson R.A., 1982. Absorption and solubility and amylograph characteristics of roll-cooked small grain products. *Cereal Chemistry*, 59 (4), 265-269.
- Arai E., Aoyama K., Watanabe M., 1993. Enzymatic improvement of the cooking quality of aged rice : a main mode of protease action. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57(6), 911-914.
- Arrêté royal du 1<sup>er</sup> mars 1998 relatif aux additifs autorisés dans les denrées alimentaires à l'exception des colorants et des édulcorants*. Disponible sur : <http://www.ejustice.just.fgov.be> [Accessible le 03/02/2009].
- Asaoka M., Okuno K., Sugimoto Y., Yano M., Omura T., Fuwa H., 1985. Structure and properties of endosperm starch and water-soluble polysaccharides from sugary mutant of rice (*Oryza sativa* L.). *Starch*, 37, 364-366.
- Badingd H.T., 1970. Cold storage defects in butter and their relation to the autoxidation of unsaturated fatty acids. *Ned. Melk Zuiveltijdschr*, 24, 147.
- Bates M., Bruno P., Caputi M., Caselli M., de Gennaro G., Tutino M., 2008. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS. *Atmospheric Environment*, 42, 6144-6151.
- Béra F., 2006. Notes du cours « Froid et séchage - 1<sup>ère</sup> partie ».
- Beynum G.M.A., Roels J.A., 1985. *Starch conversion technology*. New York: Marcel Dekker, 40-41.
- Bhatnagar S., 1993. *HTST extrusion of starch-lipid system*. Thèse (Ph.D). University of Nebraska, Lincoln.
- Bhatnagar S., Hanna M.A., 1994a. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches. *Cereal Chemistry*, 71(6), 582-587.
- Bhatnagar S., Hanna M.A., 1994b. Extrusion processing conditions for amylose-lipid complexing. *Cereal Chemistry*, 71(6), 587-593.
- Biliaderis C.G., Galloway G., 1989. Crystallization behaviour of amylose-V complexes: Structure-property relationships. *Carbohydrate Research*, 189, 31-48.
- Biliaderis C.G., Seneviratne H.D., 1990. On the supermolecular structure and metastability of glycerol monostearate-amylose complex. *Carbohydrate Polymers*, 13, 185-206.
- Bonazzi C., Dumoulin E., Raoult-Wack A., Berk Z., Bimbenet J.J., Courtois F., Trystram G., Vasseur J., 1996. Food drying and dewatering. *Drying Technology*, 14(9), 2135-2170.
- Bowden F.P., Tabor D., 1950. *The friction and lubrication of solids*. Oxford: Clarendon Press.

- Bowen S. E., Gray D.A., Giraud C., Majzoobi M., Millan Testa C.E., Bello Pérez L.A., Hill S.A., 2006. Lipid oxidation and amylopectin molecular weight changes occurring during storage of extruded starch samples. *Journal of Cereal Sciences*, 43, 275-283.
- Buera M., Chirife J., Karel M., 1995. A study of acid-catalyzed sucrose hydrolysis in an amorphous polymeric matrix at reduced moisture contents. *Food Research International*, 28(4), 359-365.
- Buflovak, 2007. *Atmospheric and vacuum process equipment*. Disponible sur: <http://www.buflovak.com>. [Accessible le 6/08/2009].
- Buttery R. G., Turnbaugh J.G., Ling L.C., 1988. Contribution of volatiles to rice aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36, 1006-1009.
- C.A.R.M.A., 2004. *La perméabilité des polymères*. Disponible sur: [www.materiatech-carma.net](http://www.materiatech-carma.net) [Accessible le 06/08/2009].
- Cao Y., Wang Y., Chen X., Ye J., 2004. Study on sugar profile of rice during ageing by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Food Chemistry*, 86, 131-136.
- Carillo P., Cacace D., de Rosa M., De Martino E., Cozzolino C., Nacca F., D'Antonio R., Fuggi A., 2009. Process optimisation and physicochemical characterisation of potato powder. *Int. J. of Food Science and Technology*, 44, 145-151.
- Champagne E.T., 1996. Rice starch composition and characteristics. *Cereal Foods World*, 41, 833-838.
- Chrastil K., 1992. Correlation between the physicochemical and functional properties of rice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1683-1686.
- Chauveheid E., 2008. Conférence: La qualité au laboratoire.
- Cheftel, J.-C. et Cheftel, H., 1978. *Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments*. Genève : Société P.I.C., Perfectionnement Industriel des Cadres, S.A.
- Chiming Tang M., Copeland L., 2007. Analysis of complexes between lipids and wheat starch. *Carbohydrate Polymers*, 67, 80-85.
- Cnossen A.G., Siebenmorgen T.J., Yang W., 2002. The glass transition temperature concept in rice drying and tempering: Effect on drying rate. *Transactions of the ASAE*, 45(3), 759-766.
- Codex Alimentarius, 1995. *Norme codex pour le riz – CODEX STAN 198-1995*. Disponible sur : <http://www.codexalimentarius.net> [Accessible le 04/03/2009].
- Colonna P., Doublier J.L., Mercion J.P., de Monredon F., Mercier C., 1984. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. *Cereal Chemistry*, 61 (6), 538-543.
- Colonna P., Bulbo A., Mercier C., 1987. Physically modified starches. In: Gaillard T (Ed), *Starch: Properties and Potential, Critical Reports on Applied Chemistry, vol 13*. New York: John Wiley (pp. 79-114).
- D'Cruz N.M., Bell L.N., 2005. Thermal unfolding of gelatin in solids as affected by the glass transition. *Journal of Food Science*, 70(2), 64-68.
- Damodaran S., 2008. Amino Acids, Peptides, and Proteins. In: Damodaran S., Parkin F.L., Fennema O.R. eds. *Fennema's Food Chemistry. 4th edition*. CRC Press
- Daniels M.J., Marks B.P., Siebenmorgen T.J., McNew R.W., Meullenet J.F., 1998. Effects of long-grain rough rice storage history on end-use quality. *Journal of Food Science*, 63(5), 1-4.

- Daud W.R.W., 1988. Non-ideal flow model of a top loading drum dryer. In: Proceedings of the Sixth International Drying Symposium, Versailles, France (pp. 77-86).
- Daud W. R. W., Talib M. Z. M., 2000. *Drum dryer model. IDS2000*.
- Daud W. R. W., 2006. Drum dryers. In : Mujumdar, A. S. ed. *Handbook in industrial drying*. 3<sup>rd</sup> edition. CRC Press.
- Dautant F.J., Simancas K., Sandoval A.J., Müller A.J., 2007. Effect of temperature, moisture and lipid content on the rheological properties of rice flour. *Journal of Food Engineering*, 78, 1159-1166.
- Decagon Devices, 2009. *Fundamentals to water activity*. Disponible sur: <http://www.decagon.com>. [Accessible le 7/07/2009].
- Derycke, V., Vandeputte G.E., Vermeylen R., De Man W., Goderis B., Koch M.H.J., Delcour J.A., 2005. Starch gelatinization and amylose-lipid interactions during rice parboiling investigated by temperature resolved wide angle X-ray scattering and differential scanning calorimetry. *Journal of Cereal Science*, 42, 334-343.
- Dhaliwal Y.S., Sekhon K.S., Nagi H.P.S., 1991. Enzymatic activities and rheological properties of stored rice. *Cereal Chemistry*, 68(1), 18-21.
- Doublier J.L., 1981. Rheological studies on starch-flow behaviour of wheat starch pastes. *Starch*, 33, 415-420.
- Doublier J.L., Colonna P., Mercier C., 1986. Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. II. Rheological characterization of starch pastes. *Cereal Chemistry*, 63 (3), 240-246.
- Drusch S., Serfert Y., Scampicchio M., Schidt-Hansberg B., Schwarz K., 2007. Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 11044-11051.
- Ellis R.P., Cochrane M.P., Dale M.F.B., Duffus C.M., Lynn A., Morrison I.M., Prentice D.R.M., Swanson J.S., Tiller S.A., 1998. Starch production and industrial use. *Journal of Science Food and Agricultural*, 77, 289-311.
- Erbersdobler H.F., Hartkopf J., Kayser H., Ruttkat A., 1996. Chemical markers for the protein quality of heated and stored foods. *ACS Symp. Ser. S*, 631, 45-53.
- FAO, 2008. *Rice Market Monitor – April 2008*. Disponible sur : <http://www.fao.org> [Accessible le 03/02/2009].
- Fernández-Artigas P., Garcia-Villanova B., Guerra-Hernandez E., 1999a. Blockage of available lysine at different stages of infant cereal production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 851-854.
- Fernández-Artigas P., Guerra-Hernández E., García-Villanova B., 1999b. Browning indicators in model systems and baby cereals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (7), 2872-2878.
- Frankel E.N., 1998. *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Ayr.
- Fritsch C. W., Gale, J. A., 1977. Hexanal as a measure of rancidity in low fat foods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 54, 225-228.
- Fritze H., 1973. Dry gelatinized starch produced on different types of drum dryers. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 12(2), 142-148.

- Fudym O., Carrère-Gée C., Lecomte D., Lavedic B., 2003. Drying kinetics and heat-flux in thin-layer conductive drying. *Int. Comm. Heat Mass Transfert*, 30(3), 333-357.
- García-Llatas G., Lagarda M.J., Romero F., Abellán P., Farré R., 2006. A headspace solid-phase microextraction method of use in monitoring hexanal and pentane during storage: Application to liquid infant foods and powdered infant formulas. *Food Chemistry*, 101, 1078-1086.
- Gardner A.W., 1971. *Industrial Drying*. London: Leonard Hill Books, pp. 220-242.
- Garzón G. A., Warner K., Felker F.C., Palmquist D.E., Eller F., 2004. Oxidation of soybean oil during storage of starch-oil composites. *JAOCs*, 81 (9), 861-866.
- Gavrielidou M. A., Vallous N.A., Karapantsios T.D., Raphaelides S.N., 2002. Heat transport to a starch slurry gelatinizing between the drums of a double drum dryer. *Journal of Food Engineering*, 54, 45-58.
- GMF-Gouda, 2008. *Drum dryer*. Disponible sur: <http://www.gmfgouda.nl>. [Accessible le 3/06/2009].
- González-Soto R.A., Mora-Escobedo R., Hernández-Sánchez H., Sánchez-Rivera M., Bello-Pérez L.A., 2007. The influence of time and storage temperature on resistant starch formation from autoclaved debranched banana starch. *Food Research International*, 40, 304-310.
- Gosset J., 2008. *Données non publiées*
- Gray D., Bowen S.E., Farhat I., Hill S.E., 2008. Lipid oxidation in glassy and rubbery-state starch extrudates *Food Chemistry*, 106, 227-234.
- Green P.H., Cellier C., 2007. Celiac Disease. *N Engl J Med*, 357(17), 1731-1743.
- Grosso N. R., Resurreccion, A.V.A., 2002. Predicting consumer acceptance ratings of cracker-coated and roasted peanuts from descriptive analysis and hexanal measurements. *Journal of Food Science*, 67 (4), 1530-1537.
- Guerra-Hernandez, E., Corzo N., Garcia-Villanova B., 1999. Maillard reaction evaluation by furosine determination during infant cereal processing. *Journal of Cereal Science*, 29, 171-176.
- Guth H., Grosch G., 1994. Aromastoffe in haferextrudaten. *Getr Mehl Broth*, 48(6), 50-2.
- Hagenimana A., Ding X., Fang T., 2006. Evaluation of rice flour modified by extrusion cooking. *Journal of Cereal Science*, 43, 38-46.
- Hamaker B.R., Griffin V.K., 1990. Changing the viscoelastic properties of cooked rice through protein disruption. *Cereal Chemistry*, 67(3), 261-264.
- Hamaker B.R., Griffen V.K., 1993. Effect of disulfide bond-containing protein on rice starch gelatinization and pasting. *Cereal Chemistry*, 70 (4), 377-380.
- Heiniö R.-L., Lehtinen P., Oksman-Caldentey K.-M., Poutanen K., 2002. Differences between sensory profiles and development of rancidity during long-term storage of native and processed oat. *Cereal Chemistry*, 79 (3), 367-375.
- Hogan J.T., 1963. Rice research at southern laboratory. *Rice Journal*, 66, 38-41.
- Horvatic M., Vedrina-Dragojević I., 2000. Changes in available methionine and tryptophan contents during cereal flake production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 502-506.

Hsu C.-L., Chen W., Weng Y.-M., Tseng C.-Y., 2003. Chemical composition, physical properties, and antioxidant activities of yam flours as affected by different drying methods. *Food Chemistry*, 83, 85-92.

HunterLab, 2001. The basics of color perception and measurement. Disponible sur: <http://www.hunterlab.com> [Accessible le 6/06/2009].

Ilhan E., Findik F., Aslanlar S., 2003. An investigation of the factors affecting the design of drum dryers. *Materials and Design*, 24, 503-507.

ISO 16017-1, 2000. *Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail – Echantillonnage et analyse des composés organiques volatiles par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire – Partie 1: Echantillonnage par pompage*.

Jaisut D., Prachayawarakorn S., Varanyanond W., Tungtrakul P., Soponronnarit S., 2009. Accelerated aging of jasmine brown rice by high-temperature fluidization technique. *Food Research*, 42, 674-681.

Jane J., Kasemsuwan T., Chen J.F., 1996. Phosphorus in rice and other starches. *Cereal Food World*, 41, 827-832.

Jane J., Chen Y.Y., Lee L.F., McPherson A., Wong K.S., Radosavljevic M., et al., 1999. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, 76, 629-637.

Jensen P. N., Risbo J., 2007. Oxidative stability of snack and cereal products in relation to moisture sorption. *Food Chemistry*, 103, 717-724.

Jouppila K., Roos Y.H., 1997. The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization. *Carbohydrate Polymers*, 32, 95-194.

Juliano B.O., Bautista G.M., Lugay J.C., Rey A.C., 1964. Studies on the physicochemical properties of rice. *Agricultural and Food Chemistry*, 12, 131-138.

Juliano B.O. (Ed.), 1985. *Rice. Chemistry and technology*. The American Association of Cereal Chemists. Minnesota, USA: St Paul, pp. 774. \*\*\*\*

Juliano, 1994. *Le riz dans la nutrition humaine*. Disponible sur: <http://www.fao.org> [Accessible le 03/02/2009].

Juliano B. O., 2005. Overview of rice and rice-based products. In: Toriyama K. ed. *Rice is life: scientific perspectives for the 21st century*. Proceedings of the World Rice Research Conference held in Tsukuba, Japan, 4-7 November 2004, 268-270.

Kadan R.S., Bryant R.J., Miller J.A., 2008. Effects of milling on functional properties of rice flour. *Journal of Food Science*, 73(4), 151-154.

Kalogianni E.P., Xynogalos V.A., Karapantsios T.D., Kostoglou M., 2002. Effect of feed concentration on the production of pregelatinized starch in a double drum dryer. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 35, 703-714.

Kalogianni E.P., Savopoulos T., Karapantsios T.D., Raphaelides S.N., 2004. A dynamic wicking technique for determining the effective pore radius of pregelatinized starch sheets. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 35, 159-167.

Kanavouras A., Kiritsakis A., Hernandez R.J., 2005. Comparative study on volatile analysis of extra virgin olive oil by dynamic headspace and solid phase micro-extraction. *Food Chemistry*, 90, 69-79.

- Karapantsios T. D., Sakonidou E. P., Raphaelides S. N., 2000. Electrical conductance study of fluid motion and transport during starch gelatinization. *Journal of Food Science*, 65, 144-150.
- Karathanos V., Angelea S., Karel M., 1993. Collapse of structure during drying of celery. *Drying Technology*, 11, 1005-1023
- Karmas R., Buera M.P.M, Karel M., 1992. Effect of glass transition on rates of nonenzymatic browning in food systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 873-879. \*\*\*
- Kasiri N., Hasanzadeh M.A., Moghadam M., 2004. Mathematical modelling and computer simulation of a drum dryer. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B*, 28 (B6), 679-687.
- Kaur K., Singh N., 2000. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour. *Food Chemistry*, 71, 511-517.
- Kent, N. L., 1975. *Technology of cereals with special reference to wheat*. 2nd edition. Pergamont International Library.
- Kitta K., Ebihara M., Iizuka T., Yoshikawa R., Isshiki K., Kawamoto S., 2005. Variations in lipid content and fatty acid composition of major non-glutinous rice cultivars in Japan. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 269-278.
- Komatsu S., Hirano H., 1992. Rice seed globulins: a protein similar to wheat seed glutenin. *Phytochemistry*, 31, 3455-3459.
- Kostoglou M., Karapantsios T.D., 2003. On the thermal inertia of the wall of a drum dryer under a cyclic steady state operation. *Journal of Food Engineering*, 60, 453-462.
- Kugimiya B.M., Donovan J.W., Wong R.Y., 1980. Phase transitions of amylase lipid complexes in starches: a calorimetric study. *Starch*, 32, 265.
- Krog N., 1973. Influence of food emulsifiers on pasting temperature and viscosity of various starches. *Starch*, 25(1), 22-27.
- Krokida M.K., Karathanos V.T., Maroulis Z.B., 1998. Effect of freeze-drying conditions on shrinkage and porosity of dehydrated agricultural products. *Journal of Food Engineering*, 35, 369-180.
- Lai H.-M., 2001. Effects of hydrothermal treatment on the physicochemical properties of pregelatinized rice flour. *Food Chemistry*, 72, 455-463.
- Lam H.S., Proctor A., 2003b. Lipid hydrolysis and oxidation on the surface of milled rice. *JAOCs*, 80, 563-567.
- Lamberti M., Geiselman A., Conde-Petit B., Escher F., 2004. Starch transformation and structure development in production and reconstitution of potato flakes. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 37, 417-427.
- Landers P.S., Hamaker B.R., 1994. Antigenic properties of albumin, globulin and protein concentrate fractions from rice bran. *Cereal Chemistry*, 71(5), 409-411.
- Larsen H., Magnus A.M., Wicklund T., 2003. Effect of oxygen transmission rate of the packages, light and storage temperature on the oxidative stability of extruded oat packaged in nitrogen atmosphere. *Journal of Food Science*, 68 (3), 1100-1107.
- Lee S.-Y., Trezza T.A., Guinard J.-X., Krochta J.M., 2002. Whey-protein-coated peanuts assessed by sensory evaluation and static headspace gas chromatography. *Journal of Food Science*, 67 (3), 1212-1218.

- Lehtinen P., Kiiliäinen K., Lehtomäki I., Laakso S., 2003. Effect of heat treatment on lipid stability in processed oats. *Journal of Cereal Sciences*, 37, 215-221.
- Lehtinen P., Laakso S., 2004. Role of lipid reactions in quality of oat products (Review). *Journal of Agricultural and Food Science*, 13, 88-99.
- Lehto S., Laakso S., Lehtinen P., 2003. Enzymatic oxidation of hexanal by oat. *Journal of Cereal Science*, 38, 199-203.
- Leloup V.M., Colonna P., Buleon A., 1991. Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties. *Journal of Cereal Science*, 13(1), 1-13.
- Li J.-Y., Yeh A.-I., 2001. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*, 50, 141-148.
- Li Y., Shoemaker C.F., Ma J., Moon K.J., Zongh F., 2008. Structure-viscosity relationships for starches from different rice varieties during heating. *Food Chemistry*, 106, 1105-1112.
- Lii C.-Y., Tsai M.-L., Tseng K.-H. 1996. Effect of amylose content on the rheological property of rice starch. *Cereal chemistry*, 73(4), 415-420.
- Little R.R., Hilder G.B., Dawson E.H., 1958. Differential effect of dilute alkali on 25 varieties of milled white rices. *Cereal Chemistry*, 35, 111-126.
- Loisel C., Maache-Rezzoug Z., Esneault C., Doublier J.L., 2006. Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *Journal of Food Engineering*, 73, 45-54.
- López-Duarte A. L., Vidal-Quintanar, R. L., 2009. Oxidation of linoleic acid as a marker for shelf life of corn flour. *Food Chemistry*, 114, 478-483.
- Manuel Suisse des denrées alimentaires, 2004. *Céréales, produits de l'industrie meunière, prémélanges pour four, mélanges de farine, farines instantanées*. Disponible sur : <http://www.bag-anw.admin.ch/> [Accessible le 9/08/2009].
- Marc F., Davin A., Deglene-Benbrahim L., Ferrand C., Baccaunaud M., Fritsch P., 2004. Studies of several analytical methods for antioxidant potential evaluation in food. *MS. Médecine sciences*, 20(4), 458-463.
- Mariotti M., Alamprese C., Pagani M.A., Lucisano M., 2006. Effect of puffing on ultrastructure and physical characteristics of cereal grains and flours. *Journal of Cereal Science*, 43, 47-56.
- Markes Int., 2002. *Thermal Desorption Technical Support. Note 21: Analytical thermal desorption: Developing and Optimising Methods*. Disponible sur: <http://www.markes.com> [Accessible le 6/08/2009].
- Markes Int., 2008. *Thermal Desorption: A practical applications guide. IV. Food, flavour, fragrance & odour profiling*. Disponible sur: <http://www.markes.com> [Accessible le 6/08/2009].
- Markes Int., 2009. *Thermal Desorption Systems and Solutions*. Disponible sur: <http://www.markes.com> [Accessible le 6/08/2009].
- Marlet C., 2009. *Données non publiées*.
- Marshall W.E., 1994. Starch gelatinization in brown and milled rice: a study using differential scanning calorimetry. In: Marshall W.E., Wadsworth J.E. (Eds), *Rice Science and Technology*. Marcel Dekker, New York, pp. 205-277.

- Mathias P.M., Bailey K., McEvoy J.J., 1997. Studies on the amylolytic breakdown of damaged starch in cereal and non-cereal flours using high performance liquid chromatography and scanning electron microscopy. In P.J. Frazier (Ed.), *Starch: Structure and Functionality*. The Royal Society of Chemistry, pp. 53-125.
- Mercier C., Charbonniere R., Grebaut J., de la Gueriviere J.F., 1980. Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion cooking of manioc starch. *Cereal Chemistry*, 57(1), 4-9.
- Mercier C., 1987. Comparative modifications of starch and starchy products by extrusion cooking and drum-drying. In Mercier C. & Cantarelli C. (Eds), *Pasta and extrusion cooked foods*. London: Elsevier Applied Science, pp. 120-130.
- Miś A., 2003. Influence of the storage of wheat flour on the physical properties of gluten. *International Agrophysics*, 17, 71-75.
- Moore J. G., 1987. Drum dryers. In: Mujumdar, A. S. ed. *Handbook in industrial drying*. New York: Marcel Dekker, INC, 227-242.
- Morrison W.R., Azudin M.N., 1987. Variation in the amylose and lipid contents and some physical properties of rice starches. *Journal of Cereal Science*, 2, 257.
- Morrison, W.R., Tester R.F., Snape C.E., Law R., Gidley M.J., 1993. Swelling and gelatinization of cereal starches. IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches. *Cereal Chemistry*, 70(4), 385-391.
- Mujoo R., Chandrashekar A., Zakiuddin Ali S., 1998a. Rice protein aggregation during the flaking process. *Journal of Cereal Science*, 28, 187-195.
- Mujoo R., Zakiuddin Ali S., 1998b. Susceptibility of starch to in vitro enzyme hydrolysis in rice, rice flakes and intermediary products. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, 31, 114-121.
- Ng S.-C., Anderson A., Coker J., Ondrus M., 2007. Characterization of lipid oxidation products in quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Food Chemistry*, 101, 185-192.
- Nindo C. I., Tang J., 2007. Refractance window dehydration technology: a novel contact drying method. *Drying Technology*, 25, 37-48.
- Noomhorm A., Kongseree N., Apintanapong N., 1997. Effect of aging on the quality of glutinous rice crackers. *Cereal Chemistry*, 74, 12-15.
- Ogawa M., Kumamaru T., Satoh H., Iwata N., Omura T., Kasai Z., Tanaka K., 1987. Purification of protein body-I of rice seed and its polypeptide composition. *Plant and Cell Physiology*, 28(8), 1517-1527.
- Ömür-Özbek P., Dietrich A.M., 2008. Developing hexanal as an odor reference standard for sensory analysis of drinking water. *Water Research*, 42, 2598-2604.
- Oszvald M., Tömösközi S., Larroque O., Keresztényi E., Tamás L., Békés F., 2008. Characterization of rice storage proteins by SE-HPLC and micro z-arm mixer. *Journal of Cereal Science*, 68-76.
- Parker R., Ring S.G., 2001. Mini review. Aspects of the physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science*, 34, 1-17.
- Patindol J., Wang Y.-J., Lane J.-L., 2005. Structure functionality changes in starch following rough rice storage. *Starch*, 57(5), 197-207.
- Perdon A., Siebenmorgen T.J., Mauromoustakos A., 2000. Glassy state transition and rice drying: development of a brown rice state diagram. *Cereal Chemistry*, 77, 708-713.

- Porter N., Caldwell S.E., Mills K.A., 1995. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids (Review). *Lipids*, 30 (4), 277-290.
- Powell E.L., 1967. Production and use of pregelatinized starch. Whister R.L. and Pascall E.F. (Eds) In: *Starch: Chemistry and Technology Vol II*. Academic Press, New York, pp 523.
- Prabhasankar P., Rajiv J., Indrani D., Ventateswara Rao G., 2007. Influence of whey protein concentrate, additives, their combinations on the quality and microstructure of vermicelli made from Indian *T. Durum* wheat variety. *Journal of Food Engineering*, 80 1239-1245.
- Pushpamma P., Reddy M.U., 1979. Physico-chemical changes in rice and jowar stored in different agro climatic regions of Andhra Pradesh. *Bulletin of Grain Technology*, 17, 97-108.
- Rahman M.S., 2006. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 129-141.
- Rai S., Singh Chauhan S., 2008. Quality attributes of drum-dried papaya-cereal flakes developed from ripe papaya. *Electronical Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, 7 (5), 2914-2931.
- Ramírez-Jiménez A., Guerra-Hernández E., García-Villanova B., 2003. Evolution of non-enzymatic browning during storage of infant rice cereal. *Food chemistry*, 83, 219-225.
- Razanajatovo C. A., Paul R., 1978. Gélification des protéines lactosériques en présence de saccharose. I. Influence de certains paramètres physicochimiques. *Le lait*, 58, 483
- Razanajatovo L., Alais C., 1979. Gélification des protéines lactosériques en présence de saccharose. II. Etude biochimique. *Le lait*, 581-582, 34-45.
- Ribes A., Carrera G., Gallego E., Roca X., Berenguer M.J., Guardino X., 2007. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A*, 1140, 44-55.
- Rocha-Guzmán N.E., Gallegos-Infante J.A., González-Laredo R.F., Castillo-Antonio P.A., Delgado-Licon E., Ibarra-Pérez F., 2006. Functional properties of three common bean (*Phaseolus vulgaris*) cultivars stored under accelerated conditions followed by extrusion. *LWT*. 39, 6-10.
- Rodriguez G., Vasseur J., Courtois F., 1996a. Design and control of drum dryers for the food industry. Part 1. Set-up of a moisture sensor and an inductive heater. *Journal of Food Engineering*, 28, 271-282.
- Roos Y.H., Karel M., Kokini J.L., 1996. Glass transitions in low moisture and frozen foods: effect on shelf-life and quality. *Food Technology*, 50, 95-108. \*\*\*\*
- Rosenthal A., Sgarbieri V.C., 1992. Nutritional evaluation of a fresh sweet corn drum drying process. In: Mujumdar A.S. (Ed.), *Drying '92*. Amsterdam: Elsevier Applied Scienc, pp 1419-1425.
- Rufián-Henares J.A., García-Villanova B., Guerra-Hernández E., 2002. Furosine content, loss of o-phthaldialdehyde reactivity, fluorescence and colour in stored enteral formulas. *International Journal of Dairy Technology*, 55(3), 121-126.
- Sablani S., Shresthla A.K., Bhandari B.R., 2008. A new method of producing date powder granules: physicochemical characteristics of powder. *Journal of Food Engineering*, 87, 416-421.

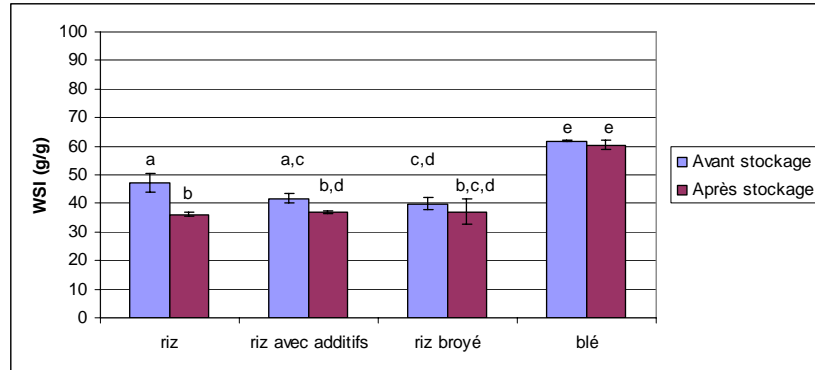
- Sablani, S.S., Bruno L., Kasapis S., Symaladevi R.M., 2009. Thermal transitions of rice : Development of a state diagram. *Journal of Food Engineering*, 90, 110-118.
- Sánchez del Angel S., Martínez E.M., López M.A.V., 2003. Study of denaturation of corn proteins during storage using differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 83, 531-549.
- Sandharani M.R., Bhattacharya K.R., 1989. Rheology of rice-flour pastes: Effect of variety, concentration, and temperature and time of cooking. *Journal of Texture Studies*, 20, 127
- Schebor C., Buera M., Chirife J., 1996. Glassy state in relation to the thermal inactivation of the enzyme invertase in amorphous dried matrices of trehalose, maltodextrin and PVP. *Journal of Food Engineering*, 30, 269-282.
- Schieberle P., Grosch, W., 1980. Model experiments about the formation of volatile carbonyl compounds. *JAOCs*, May, 602-607.
- Senwal A.D., Sharma G.K., Arya S.S., 1995. Flavour degradation in dehydrated convenience foods: changes in carbonyls in quick-cooking rice and Bengalgram *dhal*. *Food Chemistry*, 57(2), 233-239.
- Sharp R. N., Timme L. K., 1986. Effects of storage time, storage temperature and packaging method on shelf life of brown rice. *Cereal Chemistry*, 63 (3), 247-251.
- Shu X.-L., Shen S.-Q., Bao J.-S., Wu D.-X., Nakamura Y., Shu Q.-Y., 2006. Molecular and biochemical analysis of the gelatinization temperature characteristics of rice starch granules. *Journal of Cereal Science*, 44, 40-48.
- Shu Q.-Y., Zhu X.-Y., Yang L., Wu W.-J., Bucheli P., 2007. Varietal and seasonal effect of rice on the physicochemical properties of rice flakes. *Agricultural Sciences in China*, 6(4), 422-429.
- Siebenmorgen T.J., Schluterman G.J., Bautista R.C., 2004. Applying glass transition principles to explain rice quality reduction during the drying process. In: *Drying 2004 – Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS 2004)*, 22-25 aout, 2004, São Paulo. São Paulo, 1759-1766.
- Singh N., Singh H., Kaur K., Singh Bakshi M., 2000. Relationship between the degree of milling, ash distribution pattern and conductivity in brown rice. *Food Chemistry*, 69, 147-151.
- Singh J., Singh N., 2001. Studies of the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some India potato cultivars. *Food Chemistry*, 75, 67-77.
- Singh N., Singh J., Kaur L., Singh Sodhi N., Singh Gill B., 2003a. Review – Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231.
- Singh J., Singh N., Sharma T.R., Saxena S.K., 2003b. Physicochemical, rheological and cookie making properties of corn and potato flours. *Food Chemistry*, 83, 387-393.
- Singh N., Kaur L., Singh Sandhu K., Kaur J., Nishinari K., 2006. Relationships between physicochemical, morphological, thermal, rheological properties of rice starches. *Food Hydrocolloids*, 20, 532-542.
- Sirisoontarak P., Noomhorm A., 2006. Changes to physicochemical properties and aroma of irradiated rice. *Journal of Stored Products Research*, 42, 264-276.
- Sirisoontarak P., Noomhorm A., 2007. Changes in physicochemical and sensory-properties of irradiated rice during storage. *Journal of Stored Products Research*, 43, 282-289.

- Sodhi N. S., Singh N. Arora M., Singh J., 2003. Changes in physico-chemical, thermal, cooking and textural properties of rice during aging. *Journal of Food Processing Preservation*, 27, 387-400.
- Sun Z., Yang W., Siebenmorgen T., Stelwagen A., Cnossen A., 2002. Thermomechanical and transition of rice kernels. *Cereal Chemistry*, 79, 349-353.
- Sung W.-C., Hong M.-C., Chang T.-S., 2008. Effects of storage and gamma irradiation on (japonica) waxy rice. *Radiation physics and chemistry*, 77, 92-97.
- Supprung P., Noomhorm A., 2003. Optimization of drum drying parameters for low amylose rice (KMDL 105) starch and flour. *Drying Technology*, 21(9), 1781-1795.
- Sur R., Nagi H.P.S., Sharma S., Sekhon K.S., 1993. Storage changes in the quality of sound and sprouted flour. *Plant Foods for Human Nutrition*, 44, 35-44.
- Takeda Y., Hizukuri S., Juliano B.O., 1986. Purification and structure of amylose from rice starch. *Carbohydrate Research*, 148(2), 299-308.
- Takeda Y., Hizukuri S., Juliano B.O., 1987. Structures of rice amylopectine with low and high affinities for iodine. *Carbohydrate Research*, 168(1), 79-88.
- Tandon K.S., Baldwin E.A., Shewfelt R.L., 2000. Aroma perception of individual volatile compounds in fresh tomatoes (*Lycopersicon esculentum*, Mill.) as affected by the medium of evaluation. *Postharvest Biology and Technology*, 20, 261-268.
- Teo C.H., Karim A.A., Cheah P.B., Norziah M.H., Seow C.C., 2000. On the roles of protein and starch in the aging of non-waxy rice flour. *Food Chemistry*, 69, 229-236.
- Tester R.F., Morrison W.R., 1990. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chemistry*, 47, 411-420.
- Trawatha S.E., TeKrony D.M., Hildebrand D.F., 1995. Relationship of soybean seed quality to fatty acid and C6-aldehyde levels during storage. *Crop Science*, 35, 1415-1422.
- Tulyathan V., Sirisupattarawanich N., Suwunanagul A., 2008. Effect of rice flour coating on 2-acetyl-1-pyrroline and *n*-hexanal in brown rice cv. Jao Hom Supanburi during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 47, 367-372.
- Vallous N.A., Gavrielidou M.A., Karapantsios T.D., Kostoglou M., 2002. Performance of a double drum dryer for producing pregelatinized maize starch. *Journal of Food Engineering*, 51, 171-183.
- Van Der Borght A., Goesaert H., Veraverbeke W.S., Delcour J.A., 2005. Fractionation of wheat flour into starch and gluten: overview of the main processes and the factors involved. *Journal of Cereal Science*, 41, 221-237.
- Vandeputte G.E., Vermeylen R., Geeroms J., Delcour J.A., 2003a. Rices starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behaviour of granular starch. *Journal of Cereal Science*, 38, 43-52.
- Vandeputte, G.E., Delcour J.A., 2004. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 58, 245-266.
- Verardo V., Ferioli F., Riciputi Y., Iafelice G., Marconi E., Fiorenza Caboni M., 2009. Evaluation of lipid oxidation in spaghetti pasta enriched with long chain of polyunsaturated fatty acids under different storage conditions. *Food Chemistry*, 114, 472-477.
- Vickery A.P., Rogers R.W., 2002. The use of fat replacers in low-fat pepperoni. *Journal of Muscle Foods*, 13, 205-222.

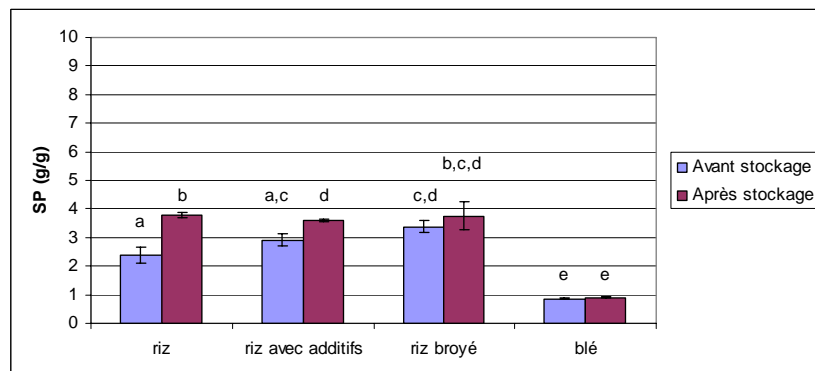
- Vidal-Quintanar R. L., Love M.H., Love J.A., Withe P.J., Johnson L.A., 2003. Lipid-oxidation-limited shelf-life of nixtamalized instant corn masa. *Journal of Food Lipids*, 10, 153-163.
- Villareal R.M., Resurreccion A.P., Suzuki L.B., Juliano B.O., 1976. Changes in the physicochemical properties of rice during storage. *Starch*, 28, 88-94.
- Wadchararat C., Thongngam M., Naivikul O., 2006. Characterization of pregelatinized and heat moisture treated rice flours. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 40(Suppl.), 144-153.
- Walstra P., Wouters J.T.M., Geurts T.J., 2006. *Dairy Science and Technology*. 2<sup>nd</sup> edition. CRC Press.
- Walter M., Marchezan E., de Avila L.A., 2008. *Rice: composition and nutritional characteristics*. *Ciência Rural*, Santa Maria, 38(4), 1184-1192.
- Whistler R.L., 1970. Industrial use of corn starch. In: Inglett G.E. (Ed). *Corn: Culture, Processing, Products*. Avi Publishing Co., Westport, CT, pp 171.
- Wisawasukmongchol W., 2003. *Effects of fat content and drying conditions on qualities of coconut flake*. Thèse pour l'obtention du grade de master en ingénierie alimentaire dans King Mongkut's University of Technology Thonburi.
- Wong R. B. K., Lelievre J., 1981. Viscoelastic behaviour of wheat starch pastes. *Rheology Acta*, 20, 299-307.
- Wongpornchai S., Dumri K., Jongkaewwattana S., Siri B., 2004. Effects of drying methods and storage time on the aroma and milling quality of rice (*Oryza sativa* L.) cv. Khao Dawk Mali 105. *Food Chemistry*, 87, 407-414.
- Yang Y., Xu S., 2007. Roles of components of rice-based fat substitute in gelation. *Food Research International*, 40, 1155-1160.
- Zhou M.X., Robards K., Glennie-Holmes H., Helliwell S., 1998. Structure and pasting properties of oat starch. *Cereal Chemistry*, 75, 273-281.
- Zhou Z., Robards K., Helliwell S., Blanchard C. 2002a. Review-Composition and functional properties of rice. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 849-868.
- Zhou Z., Robards K., Helliwell S., Blanchard C., 2002b. Ageing of stored rice: changes in chemical and physical attributes. *Journal of Cereal Science*, 35, 65-78.
- Zhou Z., Blanchard C., Helliwell S., Robards K., 2003b. Fatty acid composition of three rice varieties following storage. *Journal of Cereal Science*, 37, 327-335.
- Zhou Z., Robards K., Helliwell S., Blanchard C., 2003c. Effect of rice storage on pasting properties of rice flour. *Food Research International*, 36, 625-634.

# **Annexes**

## ANNEXES



WSI (g/g) avant et après stockage à 4°C (pendant 6 semaines) pour les modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé (des lettres différentes signifient des moyennes différentes).



SP (g/g) avant et après stockage à 4°C (pendant 6 semaines) pour les modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé (des lettres différentes signifient des moyennes différentes).

**Teneur en matière sèche (%) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz avec additifs			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	96,73 ± 0,04	96,73 ± 0,04	96,73 ± 0,04	96,73 ± 0,10	96,73 ± 0,10	96,73 ± 0,10	96,82 ± 0,09	96,82 ± 0,09	96,82 ± 0,09	96,65 ± 0,05	96,65 ± 0,05	96,65 ± 0,05
	1			96,57 ± 0,10			96,43 ± 0,09			96,65 ± 0,10			96,44 ± 0,17
	2		96,55 ± 0,23	97,53 ± 0,23		96,47 ± 0,01	97,41 ± 0,01		96,54 ± 0,02	96,92 ± 0,07		96,18 ± 0,13	96,51 ± 0,08
	3			97,1 ± 0,11			97,25 ± 0,01			97,24 ± 0,04			96,89 ± 0,08
	4	96,58 ± 0,08	96,72 ± 0,09	96,82 ± 0,13	96,73 ± 0,07	96,8 ± 0,03	97,34 ± 0,02	97,19 ± 0,11	97,07 ± 0,04	97,52 ± 0,04	96,84 ± 0,03	96,79 ± 0,00	97,46 ± 0,45
	5			97,21 ± 0,19			97,11 ± 0,06			97,29 ± 0,03			96,74 ± 0,03
	6		96,58 ± 0,09	97,82 ± 0,06		96,55 ± 0,05	97,84 ± 0,03		96,73 ± 0,04	97,03 ± 0,04		96,60 ± 0,05	96,84 ± 0,02
	7			97,83 ± 0,02			97,25 ± 0,01			97,28 ± 0,00			96,82 ± 0,14
	8	96,69 ± 0,08	96,46 ± 0,03	97,57 ± 0,27	96,46 ± 0,04	96,45 ± 0,06	97,65 ± 0,05	96,56 ± 0,02	96,56 ± 0,04	97,53 ± 0,06	96,45 ± 0,02	96,49 ± 0,01	97,07 ± 0,09
	9			97,37 ± 0,02			97,74 ± 0,05			97,36 ± 0,08			97,20 ± 0,07
	10		96,70 ± 0,06				96,34 ± 0,09		96,80 ± 0,06			96,42 ± 0,08	
	12	95,91 ± 0,09	96,27 ± 0,04		95,94 ± 0,06	95,34 ± 0,03		96,14 ± 0,01	96,25 ± 0,00		95,99 ± 0,04	95,84 ± 0,02	
	14	95,20 ± 0,03			95,57 ± 0,05			96,53 ± 0,02			96,34 ± 0,03		

**Teneur en matière sèche (%) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz avec additifs	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	96,27 ± 0,04	95,34 ± 0,03	96,25 ± 0,00	95,84 ± 0,02
	13	95,90 ± 0,05	96,39 ± 0,04	96,32 ± 0,05	96,33 ± 0,03
	14	96,53 ± 0,03	96,49 ± 0,04	96,48 ± 0,02	96,33 ± 0,02

**Indice d'absorption d'eau (g/g) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz avec additifs			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	4,49 ± 0,32	4,49 ± 0,32	4,49 ± 0,32	4,25 ± 0,41	4,25 ± 0,41	4,25 ± 0,41	4,77 ± 0,63	4,77 ± 0,63	4,77 ± 0,63	2,30 ± 0,06	2,30 ± 0,06	2,30 ± 0,06
	1			4,48 ± 0,28			5,01 ± 0,24			5,62 ± 0,16			2,26 ± 0,05
	2		5,06 ± 0,46	5,65 ± 0,12			5,41 ± 0,25	5,42 ± 0,03		5,53 ± 0,11	5,83 ± 0,45	2,26 ± 0,06	2,26 ± 0,02
	3			6,29 ± 0,16				5,86 ± 0,19			6,46 ± 0,23		2,40 ± 0,06
	4	5,63 ± 0,12	5,70 ± 0,03	6,14 ± 0,35	5,81 ± 0,14	5,76 ± 0,03	5,79 ± 0,15	5,15 ± 0,44	5,28 ± 0,22	6,45 ± 0,44	2,30 ± 0,02	2,35 ± 0,04	2,38 ± 0,03
	5			6,46 ± 0,05			6,05 ± 0,11			6,52 ± 0,33			2,42 ± 0,03
	6		5,73 ± 0,11	6,37 ± 0,08			5,55 ± 0,15	6,04 ± 0,05		5,87 ± 0,10	6,76 ± 0,13	2,31 ± 0,05	2,39 ± 0,08
	7			6,30 ± 0,02				5,75 ± 0,02			6,76 ± 0,09		2,41 ± 0,06
	8	5,64 ± 0,21	5,68 ± 0,09	6,11 ± 0,08	5,54 ± 0,15	5,17 ± 0,24	5,49 ± 0,09	5,95 ± 0,06	5,69 ± 0,15	6,57 ± 0,11	2,22 ± 0,07	2,21 ± 0,01	2,32 ± 0,03
	9			6,25 ± 0,01				5,50 ± 0,26			6,76 ± 0,05		2,30 ± 0,05
	10		5,98 ± 0,11				6,05 ± 0,69			6,19 ± 0,11		2,36 ± 0,02	
	12	5,65 ± 0,04	5,88 ± 0,20		5,76 ± 0,05	5,79 ± 0,1		5,94 ± 0,08	5,94 ± 0,13		2,29 ± 0,02	2,22 ± 0,02	
	14	5,52 ± 0,30			5,56 ± 0,15			5,87 ± 0,07			2,25 ± 0,03		

**Indice d'absorption d'eau (g/g) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz avec additifs	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	5,88 ± 0,20	5,79 ± 0,1	5,94 ± 0,13	2,22 ± 0,02
	13	5,78 ± 0,14	5,53 ± 0,12	5,83 ± 0,25	2,28 ± 0,00
	14	5,67 ± 0,30	5,64 ± 0,08	6,18 ± 0,29	2,28 ± 0,07

**Indice de solubilité dans l'eau (g/g) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz avec additifs			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	54,16 ± 9,98	54,16 ± 9,98	54,16 ± 9,98	49,80 ± 3,92	49,80 ± 3,92	49,80 ± 3,92	47,11 ± 4,98	47,11 ± 4,98	47,11 ± 4,98	59,41 ± 0,56	59,41 ± 0,56	59,41 ± 0,56
	1			47,01 ± 3,31			41,64 ± 1,62			39,91 ± 2,19			61,84 ± 0,34
	2		44,28 ± 3,23	37,14 ± 1,51		37,87 ± 1,48	38,54 ± 1,08		42,12 ± 1,27	38,09 ± 4,65		60,59 ± 0,71	61,89 ± 0,43
	3			32,31 ± 0,66			35,00 ± 1,26			30,97 ± 0,52			58,62 ± 0,31
	4	38,08 ± 0,36	38,31 ± 1,58	34,30 ± 3,68	35,98 ± 0,87	35,93 ± 0,36	34,02 ± 1,09	38,35 ± 4,96	42,68 ± 2,67	33,44 ± 0,68	60,33 ± 0,99	62,24 ± 0,33	59,61 ± 1,11
	5			29,66 ± 0,72			32,97 ± 1,68			27,31 ± 0,78			59,49 ± 0,55
	6		37,24 ± 0,96	30,40 ± 0,77		37,45 ± 1,20	32,53 ± 0,23		36,92 ± 3,11	27,68 ± 1,50		60,60 ± 1,63	58,20 ± 0,27
	7			31,07 ± 0,50			35,12 ± 0,11			28,69 ± 1,15			59,09 ± 0,72
	8	38,34 ± 2,40	38,58 ± 1,28	32,56 ± 0,21	37,87 ± 0,85	39,64 ± 2,52	37,98 ± 0,71	35,91 ± 2,16	38,82 ± 0,96	28,54 ± 2,10	61,82 ± 0,82	62,59 ± 0,32	60,89 ± 0,99
	9			31,35 ± 0,22			37,06 ± 1,74			28,04 ± 1,67			61,33 ± 1,38
	10		35,66 ± 0,36			35,99 ± 0,35			36,71 ± 1,91			60,12 ± 0,81	
	12	40,40 ± 1,53	38,59 ± 0,22		37,57 ± 0,15	37,26 ± 0,62		38,48 ± 1,72	37,75 ± 2,50		63,24 ± 2,28	62,83 ± 1,02	
	14	39,92 ± 1,48			38,29 ± 0,88			36,94 ± 2,96			61,78 ± 0,17		

**Indice de solubilité dans l'eau (g/g) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz avec additifs	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	38,59 ± 0,22	37,26 ± 0,62	37,75 ± 2,50	62,83 ± 1,02
	13	38,22 ± 1,94	38,46 ± 1,01	36,55 ± 1,75	61,13 ± 0,79
	14	38,28 ± 2,66	37,12 ± 0,95	32,27 ± 0,75	60,55 ± 0,17

**Pouvoir gonflant (g/g) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz avec additifs			riz broyé			blé			
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	
Temps de stockage (semaine)	0	2,05 ± 0,44	2,05 ± 0,44	2,05 ± 0,44	2,15 ± 0,37	2,15 ± 0,37	2,15 ± 0,37	2,54 ± 0,56	2,54 ± 0,56	2,54 ± 0,56	0,93 ± 0,04	0,93 ± 0,04	0,93 ± 0,04	
	1			2,38 ± 0,27			2,92 ± 0,22			3,38 ± 0,21			0,86 ± 0,02	
	2		2,82 ± 0,41	3,55 ± 0,16			3,37 ± 0,23	3,38 ± 0,03		3,20 ± 0,13	3,62 ± 0,55		0,89 ± 0,03	0,86 ± 0,01
	3			4,27 ± 0,14			3,81 ± 0,19			4,46 ± 0,18			0,99 ± 0,02	
	4	3,49 ± 0,09	3,52 ± 0,11	4,04 ± 0,46	3,72 ± 0,14	3,71 ± 0,05	3,82 ± 0,15	3,16 ± 0,10	3,03 ± 0,27	4,07 ± 0,12	0,88 ± 0,06	0,89 ± 0,03	0,91 ± 0,07	
	5			4,54 ± 0,08			4,06 ± 0,17			4,74 ± 0,19			0,98 ± 0,02	
	6		3,60 ± 0,12	4,43 ± 0,10			3,48 ± 0,15	4,09 ± 0,08		3,70 ± 0,24	4,89 ± 0,15		0,91 ± 0,06	1,00 ± 0,03
	7			4,34 ± 0,03			3,73 ± 0,01			4,83 ± 0,06			0,98 ± 0,03	
	8	3,46 ± 0,24	3,49 ± 0,13	4,12 ± 0,07	3,44 ± 0,13	3,12 ± 0,21	3,41 ± 0,09	3,81 ± 0,10	3,48 ± 0,13	4,70 ± 0,22	0,85 ± 0,04	0,83 ± 0,01	0,91 ± 0,01	
	9			4,29 ± 0,02			3,46 ± 0,26			4,87 ± 0,14			0,89 ± 0,05	
	10		3,85 ± 0,10				3,66 ± 0,09		4,01 ± 0,25				0,94 ± 0,02	
	12	3,37 ± 0,08	3,61 ± 0,13		3,59 ± 0,04	3,64 ± 0,10		3,65 ± 0,10	3,70 ± 0,23		0,84 ± 0,05	0,82 ± 0,02		
	14	3,32 ± 0,26			3,43 ± 0,14			3,61 ± 0,06			0,84 ± 0,01			

**Pouvoir gonflant (g/g) des modèles riz, riz avec additifs, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz avec additifs	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	3,61 ± 0,13	3,64 ± 0,10	3,70 ± 0,23	0,82 ± 0,02
	13	3,57 ± 0,23	3,40 ± 0,12	36,55 ± 1,75	0,89 ± 0,02
	14	3,51 ± 0,33	3,55 ± 0,10	32,27 ± 0,75	0,88 ± 0,06

**Activité de l'eau des modèles riz et riz avec additifs, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz avec additifs		
Température	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	
Temps de stockage (semaine)	0	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01
	1			0,14 ± 0,00			0,14 ± 0,01
	2		0,14 ± 0,00	0,08 ± 0,01		0,15 ± 0,01	0,09 ± 0,01
	3			0,12 ± 0,00			0,12 ± 0,01
	4	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,18 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,12 ± 0,00
	5			0,11 ± 0,01			0,12 ± 0,00
	6		0,16 ± 0,00	0,07 ± 0,00		0,15 ± 0,00	< 0,07
	7			< 0,07			0,11 ± 0,00
	8		0,19 ± 0,01	0,13 ± 0,00		0,20 ± 0,01	0,11 ± 0,02
	9			0,13 ± 0,00			0,10 ± 0,02
	10		0,19 ± 0,00			0,22 ± 0,00	
	12	0,22 ± 0,01	0,20 ± 0,01		0,22 ± 0,01	0,20 ± 0,01	
	14	0,30 ± 0,01			0,26 ± 0,00		

**Indice de blancheur des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	88,82 ± 0,01	88,82 ± 0,01	88,82 ± 0,01	94,18 ± 0,06	94,18 ± 0,06	94,18 ± 0,06	90,63 ± 0,13	90,63 ± 0,13	90,63 ± 0,13
	1			87,66 ± 0,21			93,20 ± 0,01			90,20 ± 0,31
	2		88,23 ± 0,08	84,86 ± 0,23		94,07 ± 0,08	92,38 ± 0,08		90,24 ± 0,13	90,52 ± 0,07
	3			84,88 ± 0,45			91,97 ± 0,07			90,74 ± 0,03
	4	88,59 ± 0,04	88,28 ± 0,11	84,85 ± 0,30	94,09 ± 0,06	94,17 ± 0,03	91,39 ± 0,15	90,46 ± 0,37	90,41 ± 0,10	90,70 ± 0,07
	5			84,65 ± 0,06			90,70 ± 0,07			91,48 ± 0,18
	6		88,61 ± 0,10	83,99 ± 0,17		94,41 ± 0,05	91,16 ± 0,11		91,65 ± 0,02	91,82 ± 0,01
	7			82,17 ± 0,35			90,38 ± 0,00			91,08 ± 0,01
	8	88,76 ± 0,16	88,27 ± 0,42	83,51 ± 0,1	94,15 ± 0,05	94,15 ± 0,08	90,26 ± 0,11	91,00 ± 0,01	90,85 ± 0,01	91,09 ± 0,05
	9			81,83 ± 0,05			88,61 ± 0,04			90,87 ± 0,14
	10		88,99 ± 0,36			94,6 ± 0,06			91,13 ± 0,08	
	12	88,81 ± 0,13	88,48 ± 0,21		94,58 ± 0,04	94,38 ± 0,12		91,08 ± 0,06	91,10 ± 0,06	
	14	88,55 ± 0,64			94,04 ± 0,56			91,03 ± 0,21		

**Indice de blancheur des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	88,48 ± 0,21	94,38 ± 0,12	91,10 ± 0,06
	13	88,39 ± 0,21	94,34 ± 0,18	91,19 ± 0,04
	14	89,21 ± 0,08	93,86 ± 0,40	92,12 ± 0,02

**Paramètre optique a des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	0,80 ± 0,01			-0,55 ± 0,07			0,19 ± 0,01		
	1			0,64 ± 0,02			-0,11 ± 0,01			0,14 ± 0,02
	2		0,69 ± 0,04	0,86 ± 0,01		-0,12 ± 0,01	-0,75 ± 0,07		0,13 ± 0,04	0,11 ± 0,02
	3			0,97 ± 0,08			-0,02 ± 0,01			0,10 ± 0,01
	4	0,75 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,99 ± 0,02	-0,09 ± 0,01	-0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,18 ± 0,03	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,02
	5			1,04 ± 0,00			0,16 ± 0,01			0,04 ± 0,03
	6		0,68 ± 0,01	1,09 ± 0,01		-0,18 ± 0,01	0,12 ± 0,01		0,08 ± 0,02	0,06 ± 0,01
	7			1,26 ± 0,00			0,23 ± 0,01			0,13 ± 0,01
	8	0,71 ± 0,01	0,65 ± 0,05	1,20 ± 0,05	-0,11 ± 0,01	-0,15 ± 0,00	0,27 ± 0,03	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,11 ± 0,02
	9			1,64 ± 0,00			0,58 ± 0,01			0,16 ± 0,02
	10		0,64 ± 0,01			-0,13 ± 0,01			0,11 ± 0,00	
	12	0,71 ± 0,01	0,64 ± 0,01		-0,15 ± 0,01	-0,15 ± 0,01		0,09 ± 0,00	0,13 ± 0,00	
	14				-0,55 ± 0,06			-0,54 ± 0,01		

**Paramètre optique a des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	0,64 ± 0,01	-0,15 ± 0,01	0,13 ± 0,00
	13	0,63 ± 0,01	-0,15 ± 0,00	0,13 ± 0,01
	14	0,61 ± 0,01	-0,27 ± 0,04	0,03 ± 0,01

**Paramètre optique b des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	9,17 ± 0,08	9,17 ± 0,08	9,17 ± 0,08	5,38 ± 0,08	5,38 ± 0,08	5,38 ± 0,08	7,68 ± 0,07	7,68 ± 0,07	7,68 ± 0,07
	1			10,48 ± 0,19			6,30 ± 0,04			8,09 ± 0,24
	2		9,68 ± 0,03	12,85 ± 0,17		5,44 ± 0,05	6,97 ± 0,06		8,00 ± 0,16	7,72 ± 0,05
	3			12,85 ± 0,44			7,45 ± 0,06			7,58 ± 0,04
	4	9,37 ± 0,04	9,74 ± 0,06	12,90 ± 0,26	5,38 ± 0,06	5,35 ± 0,04	7,95 ± 0,15	7,89 ± 0,26	7,82 ± 0,01	7,56 ± 0,01
	5			14,06 ± 0,11			9,13 ± 0,11			8,02 ± 0,17
	6		10,38 ± 0,06	14,55 ± 0,15		5,59 ± 0,05	5,59 ± 0,05		7,82 ± 0,04	7,67 ± 0,01
	7			14,34 ± 0,33			8,89 ± 0,01			7,43 ± 0,01
	8	9,32 ± 0,16	9,80 ± 0,33	14,02 ± 0,11	5,47 ± 0,04	5,51 ± 0,08	8,91 ± 0,10	7,45 ± 0,05	7,67 ± 0,06	7,37 ± 0,03
	9			15,31 ± 0,08			10,31 ± 0,03			7,57 ± 0,11
	10		10,04 ± 0,30			5,16 ± 0,07			7,45 ± 0,06	
	12	9,21 ± 0,13	9,61 ± 0,18		4,95 ± 0,02	5,21 ± 0,00		7,31 ± 0,03	7,36 ± 0,06	
	14	9,65 ± 0,52			5,58 ± 0,49			7,38 ± 0,04		

**Paramètre optique b des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à 37°C**

Produit		riz	riz broyé	blé
Température		37°C	37°C	37°C
Temps de stockage (semaine)	12	9,61 ± 0,18	5,21 ± 0,00	7,36 ± 0,06
	13	9,76 ± 0,20	5,42 ± 0,18	7,43 ± 0,04
	14	10,11 ± 0,11	6,11 ± 0,43	7,50 ± 0,03

**Densité (g/L) des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	331 ± 4	331 ± 4	331 ± 4	424 ± 10	424 ± 10	424 ± 10	422 ± 11	422 ± 11	422 ± 11
	1			333 ± 5			416 ± 41			464 ± 5
	2		334 ± 4	333 ± 2		431 ± 5	408 ± 10		459 ± 7	465 ± 9
	3			335 ± 2			437 ± 5			465 ± 20
	4	328 ± 2	331 ± 1	328 ± 3	432 ± 2	424 ± 4	418 ± 5	470 ± 6	479 ± 15	491 ± 20
	5			341 ± 6			423 ± 18			489 ± 3
	6		330 ± 2	329 ± 2		434 ± 10	427 ± 7		459 ± 5	476 ± 6
	7			338 ± 6			433 ± 7			478 ± 4
	8	325 ± 1	408 ± 16	325 ± 4	421 ± 14	321 ± 3	412 ± 4	427 ± 14	440 ± 1	448 ± 4
	9			343 ± 2			422 ± 17			482 ± 1
	10		323 ± 3			408 ± 7			471 ± 14	
	12	341 ± 1	341 ± 2		442 ± 8	418 ± 23		480 ± 1	468 ± 25	
	14	330 ± 2			431 ± 6			456 ± 5		

**Densité tassée (g/L) des modèles riz, riz broyé et blé, vieillis à Troom, 23°C et 55°C**

Produit		riz			riz broyé			blé		
Température		Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C	Troom	23°C	55°C
Temps de stockage (semaine)	0	418 ± 6	418 ± 6	418 ± 6	545 ± 3	545 ± 3	545 ± 3	586 ± 11	586 ± 11	586 ± 11
	1			423 ± 3			592 ± 14			647 ± 2
	2		423 ± 2	428 ± 4		580 ± 5	560 ± 11		642 ± 47	631 ± 13
	3			441 ± 3			588 ± 1			637 ± 3
	4	421 ± 7	434 ± 4	428 ± 1	579 ± 5	580 ± 16	530 ± 54	616 ± 4	646 ± 0	621 ± 2
	5			427 ± 3			552 ± 12			619 ± 18
	6		412 ± 8	418 ± 2		588 ± 12	575 ± 5		626 ± 2	608 ± 3
	7			441 ± 10			584 ± 5			632 ± 0
	8	418 ± 1	541 ± 25	4165 ± 5	564 ± 21	412 ± 14	570 ± 9	617 ± 5	607 ± 14	597 ± 19
	9			425 ± 2			599 ± 8			641 ± 1
	10		426 ± 3			535 ± 15			624 ± 14	
	12	446 ± 1	438 ± 4		566 ± 10	574 ± 3		634 ± 1	633 ± 6	
	14	432 ± 4			576 ± 15			626 ± 27		