Des problèmes de grisaillement de surface des produits à base de foie gras ont été recensés par les industriels de la filière

Des problèmes de grisaillement de surface des produits à base de foie gras ont été recensés par les industriels de la filière (77 % d'une dizaine d'entreprises du secteur sont confrontés à ce problème, à des fréquences variables, de quelques pourcents à systématique) Ce défaut s'observe à 78 % dans les foies gras entiers conditionnés en bocaux, au niveau de la zone directement en contact avec l'espace libre.

Actuellement, la réduction du défaut est obtenue grâce à l'utilisation d'une technique de désaération et de réinjection d'azote, à ce jour, uniquement réalisée sur le conditionnement en bocal. Les professionnels souhaitent connaître l'origine de ce phénomène afin d'élaborer les actions correctives permettant une meilleure maîtrise de ce problème qualité.

L'objectif de ce programme est de déterminer l'origine du phénomène. La première année du programme a permis d'identifier les constituants pouvant être à l'origine de son apparition. La seconde année a permis d'expérimenter des protocoles orientés vers la recherche de corrélation entre la présence des différences de concentrations en éléments simples et les paramètres amont et aval de la fabrication du foie gras.

Ce programme a reçu le soutien de l'Office de l'Élevage (France AgriMer) et

Noircissement du foie gras

Identification des origines

Dans les foies gras présentant un défaut de noircissement en surface, on observe des concentrations supérieures en certains éléments simples (métalliques et non métalliques). L'apparition du noircissement serait liée à des caractéristiques des matières premières, la présence d'ingrédients et d'additifs spécifiques ou à des facteurs de procédé.



LUCAN A.

CTCPA, Département Technologie 11 rue Marcel Luquet, 32000 AUCH, France



ANNÉE 1 : ANALYSE DES TENEURS EN ÉLÉMENTS SIMPLES DE FOIES D'OIES ET DE CANARD (PRODUITS FINIS D'ORIGINE INDUSTRIELLE) EN RELATION AVEC LE PHÉNOMÈNE DE GRISAILLEMENT

Bibliographie

Une recherche bibliographique a été réalisée afin de définir les éléments simples pouvant être à l'origine (directe ou indirecte) de la formation de grisaillement dans les produits alimentaires, en relation avec des évolutions physiologiques particulières lors des étapes d'élevage/gavage ou bien des particularités de composition de la matière première. Cette bibliographie a été axée sur la recherche des éléments simples présents dans la matière première et ceux pouvant provenir de l'environnement du procédé de fabrication (découpe, assaisonnement, emballage,...).

Les éléments simples référencés sont les suivants : sodium, potassium, phosphore, soufre, magnésium, calcium, fer, cuivre, zinc, aluminium, manganèse, silicium, titane, baryum, plomb, sélénium, chrome, strontium.

Résultats

Comparaison des concentrations relevées à cœur des foies gras stérilisés avec et sans défaut, avec les références bibliographiques

L'étude bibliographique a permis de relever les concentrations des éléments simples recherchés dans les matrices foie gras, foie de poule et foie d'autres espèces (porc, mouton, bœuf). Les concentrations relevées à cœur des foies avec et sans défaut présentent un bon niveau de cohérence (même niveau de concentration) avec ces références bibliographiques (cf. figure 2 pour le fer par exemple), excepté pour la teneur supérieure en cuivre relevée dans des foies d'oies avec défaut : près de 30 fois les teneurs relevées en bibliographie.

Les foies gras analysés ne présenteraient donc pas de défaut lié à un processus physiologique particulier.

Comparaison des concentrations relevées à cœur et en surface des foies cuits avec et sans défaut

Le fer pour le canard et le cuivre pour l'oie sont les principaux éléments simples qui se retrouvent en concentration supérieure en surface des foies gras présentant le défaut (jusqu'à un

PROTOCOLE

L'analyse de la concentration des éléments est réalisée sur des foies stérilisés présentant ou non le défaut de surface, transmis par des industriels (cf. figure 1). Les foies sont issus d'un même procédé de fabrication mais pas du même lot.

Les prélèvements sont réalisés par grattage (sur 1 mm de profondeur maximum) de la surface en contact avec l'espace libre de la verrine et à cœur par prélèvement au centre après découpe du foie.

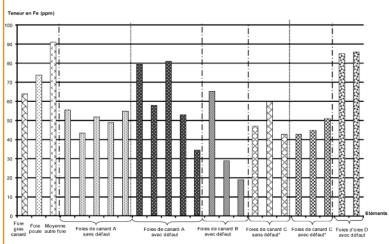
Les analyses sont réalisées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) après minéralisation des échantillons.

Les résultats obtenus permettent d'observer des concentrations de l'ordre du ppm. La validation de la méthode (minéralisation + analyse) est réalisée par la répétition des analyses des concentrations en éléments simples les plus importants (K, Fe, Na, P, S, Ca, Mg) à cœur et en surface de cinq foies présentant ou non le défaut (soit 10 répétitions par élément). Les résultats obtenus ont montré que les écarts entre deux répétitions oscillent entre 1 et 8 %, ce qui valide les recommandations du laboratoire (incertitude à prendre en compte de 5 %). Les résultats d'analyse ont fait l'objet d'un traitement statistique (test de Student permettant de comparer les moyennes des concentrations des éléments simples à cœur et en surface, des foies témoins et des foies présentant un défaut).

Figure 1 : ILLUSTRATION D'UN FOIE GRAS STÉRILISÉ PRÉSENTANT UN DÉFAUT MARQUÉ (À GAUCHE) ET D'UN FOIE TÉMOIN (À DROITE)



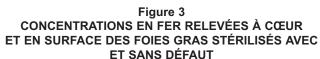
Figure 2 CONCENTRATIONS EN FER À CŒUR DES FOIES GRAS ANALYSÉS ET DES RELEVÉS BIBLIOGRAPHIQUES

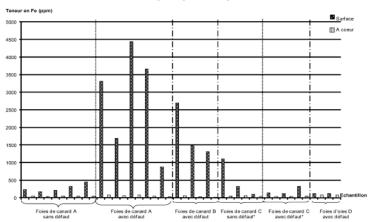


Les dénominations 'A'à 'D'correspondent à des entreprises de transformation différentes

facteur de 70 pour le fer), et pourraient donc être impliqués dans le déclenchement du phénomène indésirable (cf. figure 3 pour le fer).

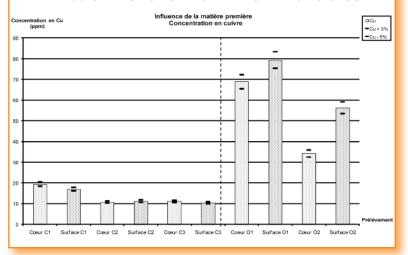
Le zinc, le manganèse, le phosphore, le calcium, le potassium et le magnésium sont également des éléments simples dont les concentrations sont supérieures en surface pour les foies présentant un défaut (facteur 2 à 30 entre cœur et surface selon les éléments).





Les dénominations 'A'à 'D'correspondent à des entreprises de transformation différentes – NB : visuellement, le foie gras C défini comme sans défaut présentait déjà un très léger grisaillement de surface

Figure 4 CONCENTRATION EN CUIVRE À LA SURFACE ET À CŒUR DES FOIES DE CANARDS ET D'OIES CRUS



L'objectif de la deuxième partie d'étude est de définir quels étaient les facteurs de la formulation et du process qui pouvaient expliquer cette différence de concentration observée entre la surface et le cœur des foies.

ANNÉE 2: INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE FORMULATION (MATIÈRES PREMIÈRES, INGRÉDIENTS) ET DE PROCESS SUR LES DIFFÉRENCES DE CONCENTRATION EN ÉLÉMENTS SIMPLES

Protocole

Les analyses sont réalisées à partir de foies frais, extra d'oie sous-vide (environ 750 g) et de canard (environ 450 g) coupés en deux et croisés. Les échantillons obtenus permettent de transformer un même produit avec différents niveaux des paramètres de formulation et de process : présence du sel (0 et 16 g/kg), dégazage (réalisé en autoclave ou de façon mécanique), traitement thermique, type de conditionnements (verre, plastique, boîte métal).

Les protocoles de prélèvements sont adaptés de façon à limiter les contaminations en éléments simples analysés, soit en P, K, S, Mg, Fe, Ca, Zn, Cu, Mn, Al, Si, Ti, Sr, Ba, Na (éléments déterminés à partir des résultats des travaux de l'année 1).

Les foies destinés à subir le même traitement thermique sont stérilisés simultanément pour s'affranchir de l'influence du paramètre de cuisson lors de la réalisation d'analyses sur le produit cuit.

Les concentrations mesurées par ICP-AES selon la méthode mise au point l'année 1, sont de l'ordre du ppm avec une incertitude considérée de 5 %.

Les expérimentations n'ont pu être renouvelées compte tenu du coût des analyses. Les résultats présentés ne peuvent être interprétés que comme des tendances qui devront donc être validées lors de la poursuite de l'étude.

Résultats

Aucune présence significative des éléments simples Al, Si, Ti, Sr, Ba n'a été relevée lors des différents essais.

<u>Influence de la matière première</u> (oie/canard)

Les produits crus analysés présentent « naturellement » une différence de concentration significative entre le cœur et la surface, en P, S, Mg, Fe, Ca, Zn et Mn. Quelques différences significatives entre les foies de canard et les foies d'oie sont perceptibles à cœur et en surface, et elles concernent.

- le fer, pour lequel on peut observer une disparité entre les foies toutes espèces confondues;
- le zinc, dont la teneur est au moins deux fois supérieure dans les foies de canard:
- la teneur en cuivre, qui est de 2 à 4 fois supérieure dans les foies d'oies par rapport aux foies de canard (cf. figure 4). Le cuivre est par ailleurs en concentration largement supérieure dans l'ensemble des foies par rapport aux données bibliographiques;
- le manganèse qui n'est présent que dans les foies de canard.

Influence de la présence de sel

Le sel peut constituer un apport non négligeable de soufre, potassium, calcium, et un apport spécifique de métaux lourds (ici de strontium). Néanmoins il n'a pas d'action spécifique sur l'évolution des concentrations en surface ou à cœur des foies transformés (cf. tableau 1). Cependant il semble intéressant de surveiller la composition des additifs et ingrédients utilisés lors des fabrications.

Influence du type de dégazage

Le dégazage mécanique réalisé en cloche sous-vide (associé à l'effet







Tableau 1 INFLUENCE DU SEL SUR L'APPORT EN ÉLÉMENTS SIMPLES ET L'AUGMENTATION DES CONCENTRATIONS ENTRE LE CŒUR ET LA SURFACE DE FOIE DE CANARD CUIT

Élément	Accroisse ment sur- face/cœur cru (%)	Accroisse ment sur- face/cœur cuit sans sel (%)	Accroisse ment sur- face/cœur cuit avec sel (%)	Concentration mesurée dans le sel (ppm)	Apport de la concentration en sel à raison de 14 g/kg (ppm)	
P	12	24	22	< 5	< 0,07	
K	9	20	3	532	7,45	
S	9	26	29	454	6,35	
Mg	7	35	17	46,1	0,64	
Fe	0	40	51	4,69	0,07	
Ca	50	57	65	174	2,44	
Zn	-4	34	30	<1	/	
Cu	-12	52	40	< 1	/	
Na	45	23	91	ND*	/	
Mn	0	25	32	1,82	0,03	
Al	0	0	0	< 5	< 0,07	
Si	0	0	0	< 5	< 0,07	
Ti	0	0	0	<1	/	
Sr	0	0	0	14,6	0,21	
Ba	0	0	0	< 1	/	

cuisson), génère des différences de concentration des éléments simples observés entre la surface et le cœur du produit, plus importantes (cf. tableau 2). Cette différence n'est pas constante pour l'ensemble des éléments simples analysés; certains éléments présentent donc une migration spécifique.

L'intensité des cycles de dégazage mécanique réalisés est en relation avec les différences de concentration observées: plus l'intensité du dégazage mécanique est forte, plus les migrations visibles sur le produit cru sont importantes (cf. tableau 3).

Influence de la stérilisation

Les produits finis présentent globalement des teneurs en éléments simples, que ce soit en surface ou à cœur, supérieures à celles relevées sur le produit cru.

La phase de stérilisation est un facteur favorisant la concentration ou la migration des éléments simples du cœur vers la surface des foies et ce probablement en raison de la fonte lipidique. En effet les minéraux

Tableau 2
INFLUENCE DU TYPE DE
DÉGAZAGE SUR L'ÉVOLUTION
DES CONCENTRATIONS EN
ÉLÉMENTS SIMPLES
ENTRE LE CŒUR ET LA
SURFACE DE FOIE D'OIE CUIT

Élément	Accroissement surface/cœur autoclave (%)	Accroissement surface/cœur mécanique (%)	
P	41	1	
К	34	-10	
s	46	6	
Mg	57	10	
Fe	149	9	
Ca	250	96	
Zn	51	6	
Cu	71	31	
Mn	101	5	
Al	0	0	
Si	0	0	
Ti	0	0	
Sr	0	0	
Ba	0	0	

Tableau 3 : INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU DÉGAZAGE MÉCANIQUE SUR LE FOIE D'OIE CRU ET DE LA STÉRILISATION SUR L'ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS SIMPLES ENTRE LE CŒUR ET LA SURFACE

	Matière première	Matière première après dégazage		Produit fini		
Élément	Accroissement surface/cœur cru (%)	Accroissement surface/cœur 5 x -0,5 + 3 x - 0,3 bar (%)	Accroissement surface/cœur -0,7 bar (%)	Accroissement surface/cœur cuit 5 x -0,5 + 3 x - 0,3 bar (%)	Accroissement surface/cœur cuit - 0,7 bar (%)	
P	3	6	18	16	49	
K	-23	-13	10	-2	51	
s	-2	1	15	28	42	
Mg	9	0	16	22	33	
Fe	46	1	-15	48	15	
Ca	282	165	38	103	11	
Zn	10	-45	-16	32	21	
Cu	15	4	2	5	71	
Mn	0	0	0	0	0	
Al	0	0	0	0	0	
Si	0	0	0	0	0	
Ti	0	0	0	0	0	
Sr	0	0	0	0	0	
Ba	0	0	0	0	0	

considérés sont peu solubles en phase lipidique. La fonte et la séparation d'une partie de la phase grasse entraînent mécaniquement un effet de concentration massique des minéraux dans l'émulsion lipide/protéines/eau,

L'action de la phase de stérilisation semble être plus spécifique à certains éléments et elle est potentialisée par un dégazage mécanique préalable réalisé avec une forte intensité (cf. tableau 3).

Les mouvements ou les actions de concentration des éléments simples dans l'ensemble des produits sont difficilement définissables. Il apparaît néanmoins que la concentration des éléments simples, par rapport au cœur, soit plus importante en surface, sur les bords et au fond de la verrine.

<u>Influence du type de conditionnement</u> Les essais réalisés dans différents emballages (bocal verrine, sachet plastique et boîte métal) ont permis de valider que :

- aucun échange verrine/foie n'est suffisant pour être détecté,
- des échanges foie/joint de bocal sont possibles en cas de contact fort (joint dans purée de foie) et génèrent une augmentation en P, K, S, Mg, Fe, Ca et Zn;
- un produit dont la structure a été modifiée au cours du process (ex : purée ou bloc) génère une amplification des mouvements et/ou la

concentration des éléments simples, probablement liée à la détérioration des membranes cellulaires.

CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence les éléments simples en rapport avec la présence d'un défaut de grisaillement à la surface des foies gras transformés : le fer, le zinc, le cuivre, le manganèse, le phosphore, le calcium, le potassium et le magnésium. Il s'avère que ces éléments simples sont en concentration supérieure en surface des foies à défaut par rapport aux concentrations relevées à cœur, dans l'état des lieux réalisé sur des foies transformés au cours de la première année d'étude. Aucune différence significative de concentration (à l'exception du cuivre pour les foies d'oie) n'est observée à cœur des produits pour les foies avec ou sans défaut.

Les expérimentations réalisées en seconde année ont permis de mettre en avant certaines tendances pouvant expliquer ces différences de concentration.

Les facteurs liés aux produits et à la formulation potentiellement générateurs de la présence supplémentaire des éléments simples recensés sont :

- la composition initiale de la matière première,

- la composition des additifs et ingré-
- un contact important avec les joints des verrines.

Les facteurs du process pouvant être à l'origine d'une différence de concentration entre la surface et le cœur des foies sont:

- la déstructuration du produit préalable à la transformation : bloc ou purée de foie.
- le dégazage en autoclave par rapport à un dégazage mécanique,
- un dégazage mécanique de forte intensité.
- la stérilisation.

L'avancée de l'étude ne permet pas de définir dans tous les cas de figure si les différences de concentration observées sont liées à la migration des éléments du cœur du produit vers la surface, à l'intensité de la fonte ou encore à un dessèchement de la surface des foies en contact avec l'espace

De plus, le grisaillement n'est probablement pas engendré directement par ces éléments simples incriminés, mais plutôt par une succession de réactions chimiques complexes dans lesquelles ils interviendraient (ex : catalyseur dans la réaction de Maillard, oxydant lipidique,...).







	7	











































- 1. FAVIER J.C., IRELAND-RIPERT J., TOQUE C., FEINBERG M., CIQUAL-REGAL, 1995 : Répertoire général des aliments, table de composition. Ed. Tec & Doc Lavoisier
- 2. SOUCI S.W., FACHMANN W. ET KRAUT H., 1994: La composition des aliments, tableau des valeurs nutritives, 5ième édition, CRC Press
- 3. VENDOEUVRE J.L., 1992 : Noircissement de tripes ou tripoux, Bulletin de Liaison, CTSCCV.
- 4. Les fausses lésions, Ecole Vétérinaire de Lyon, http://www.vetlyon.fr/
- 5. Documents et rapports annuels de la Chambre Syndicale des aciers pour emballage, 2006