



**HAL**  
open science

# **Impact de la tomate et de son procédé de transformation sur les caractéristiques organoleptiques des purées et concentrés**

Carla Paes Cardoso Cagliari Martins

## ► **To cite this version:**

Carla Paes Cardoso Cagliari Martins. Impact de la tomate et de son procédé de transformation sur les caractéristiques organoleptiques des purées et concentrés. Sciences agricoles. Université d'Avignon, 2021. Français. <NNT : 2021AVIG0732>. <tel-05221823>

**HAL Id: tel-05221823**

**<https://theses.hal.science/tel-05221823v1>**

Submitted on 25 Aug 2025

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



THÈSE DE DOCTORAT D'AVIGNON UNIVERSITÉ

École Doctorale N° 536  
Agrosciences et Sciences

Mention de doctorat :  
Sciences Agronomiques

UMR 408 SQPOV - Sécurité, et Qualité des Aliments d'Origine Végétale

Présentée par  
Carla Paes Cardoso Cagliari Martins

---

## Impact de la tomate et de son procédé de transformation sur les caractéristiques organoleptiques des purées et concentrés

---

Soutenue à huis clos le 21/10/2021 devant le jury composé de :

Mme. Barbara Rega, Maître de Conférences - HDR, AgroParis Tech **Rapporteur**

M. Paul Brat, Chercheur - HDR, Cirad Montpellier **Rapporteur**

Hélène Gautier, Directrice de recherche - PhD, INRAE PSH Avignon **Examinatrice**

Hugues Guichard, Responsable des projets - PhD, Établissement **Examineur**

Mme. Catherine Renard, Directrice de recherche - HDR, INRAE Nantes **Directrice de thèse**

M. Alexandre Leca, Chargé de recherche - PhD, INRAE SQPOV Avignon **Encadrant de thèse**

Mme. Sophie Perrin, Chef de projets, Panzani Lustucru-Frais **Invitée**





*A mes parents, Belmira e Marco Antonio*

*Gratidão*



## Résumé

L'objectif de cette thèse était d'établir le lien entre les caractéristiques organoleptiques de la tomate, et l'effet des différents procédés de transformation industrielle sur les caractéristiques organoleptiques des produits finis (coulis). Pour cela une méthode d'analyse de composés volatils a été mise au point, afin de permettre la comparaison entre les composés volatils de différents points de la ligne de production, et dégager les tendances d'évolution des arômes tout le long du procédé. La variabilité existante a été cartographiée par le l'analyse d'échantillons de tomates, produits intermédiaires prélevées à la sortie des principaux étapes du procédé, soit le *break*, la concentration, le traitement thermique final, et de produits finis. En effet, cette connaissance est nécessaire pour identifier des axes d'optimisation du procédé pour une amélioration de la qualité organoleptique des produits. Des productions à l'échelle pilote ont permis de suivre un même lot de tomate tout le long du procédé et aussi de tester des procédés innovants. Les profils en composés aromatiques des coulis (8 °Brix) sont plus stables que ceux des tomates, à cause notamment de la perte des composés volatils de la voie de la LOX, principalement l'hexanal, avec des teneurs moyennes de 172 ng/g dans les tomates contre 1,3 ng/g dans les coulis, ou encore l'apparition de composés issus de la dégradation thermique des acides aminés, des sucres et des pigments, comme le diméthyl sulfide, qui apparaît que dans l'étape finale du procédé, à hauteur de 30 ng/ g en moyenne, alors que ce composé est absent dans les tomates fraîches. Ces observations ont été confirmées par la suite, dans de suivis cinétiques de formation et/ou disparition de composés volatils dans les principales températures utilisées dans les procédés, soit : 50°C, 70°C, 90°C, 110°C et 125°C. Ces expérimentations ont été réalisées au laboratoire, et ont confirmé les tendances observées lors des suivis industriels et pilotes. Bien que les mécanismes de formation des composés volatils soient complexes, les différents suivis de production ont permis de visualiser un fort impact de l'origine géographique sur la variabilité des produits ; par contre cet effet « origine » agrège de nombreux facteurs : impact des cultivars et conditions pédoclimatiques sur la matière première « tomate », équipements et « savoir-faire » des sous-traitants pour le procédé, et conduit à une typicité déterminée par l'origine géographique des produits.

Mots clés: tomate, composés volatils, SPME-GC-MS, propriétés organoleptiques



## Abstract

The objective of this thesis was to establish the link between the characteristics of the tomato and the different industrial processes, and the organoleptic characteristics of the finished products. For this, a method has been developed to analyse the volatile compounds, in order to allow the comparison between the volatile compounds from different points of the production line, and to identify the evolution trends throughout the process. The existing variability was mapped by the analysis of samples of tomatoes, intermediate products taken at the output of the main process steps, namely break, concentration, final heat treatment, and finished products. Indeed, this knowledge is necessary to identify technological levers for optimizing the process and improve the organoleptic quality of products. Pilot-scale productions have made it possible to monitor the same batch of tomatoes throughout the process and also to test innovative processes. The volatile compounds profiles of coulis (8 ° Brix) are more stable than those of tomatoes, mainly because of the loss of volatile compounds from the LOX pathway, mainly hexanal, with average contents of 172 ng/g in tomatoes against 1.3 ng/g in the coulis, or the appearance of compounds resulting from the thermal degradation of amino acids, sugars and pigments, such as dimethyl sulfide, which only appears in the final stage of process, at up to 30 ng/g on average. These observations were subsequently confirmed in kinetic monitoring of the formation and/or disappearance of volatile compounds at the main temperatures used in the processes, namely: 50 ° C, 70 ° C, 90 ° C, 110 ° C and 125 ° C. Although the mechanisms of formation of volatile compounds are complex, the various production monitoring has made it possible to visualize a strong impact of the geographical origin on the variability of the products; however, this "origin" effect combines many factors: impact of cultivars and pedoclimatic conditions on the "tomato" raw material, equipment, and "know-how" of subcontractors for the process and leads to a specificity determined by the geographic origin of products.

**Key-words:** processing tomato, volatile compounds, SPME-GC-MS, organoleptic properties



## Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à Catherine Renard, ma directrice de thèse, qui m'a invitée à franchir les portes de la recherche, pour avoir partagé ses connaissances et ses conseils scientifiques, pour son encadrement avec beaucoup de patience et de bonne humeur. Merci, Catherine de m'avoir fait confiance !

Je tiens également à remercier Alexandre Leca pour son accompagnement scientifique, les longues sessions d'apprentissage sur R et l'amitié que nous avons pu nouer. Merci à Romain Bott qui m'a accompagné dans le laboratoire depuis le jour 1, merci pour ton soutien au quotidien et surtout le partage des interminables péripéties du GC-MS.

Je remercie à Panzani-Lustucru Frais pour l'opportunité de réaliser cette thèse CIFRE, et plus particulièrement Sophie Perrin, qui m'a accompagné dans mon parcours « double casquette » entre la recherche et l'industrie. Merci aussi à Louis Voutey et Astrid Chappellaz pour les bons moments partagés lors des essais en Italie.

Je remercie Béatrice Gleize, pour son amitié précieuse, pour les moments de partage et d'écoute, dans le labo ou pendant les estivales, pour tous les conseils scientifiques et pour m'avoir tenu par la main jusqu'au bout de cette aventure (et littéralement). Merci, tu es la meilleure. Vivement le soleil à Bahia !

J'adresse mes sincères remerciements à tous les collègues à INRAE-UMR 408, pour l'accueil chaleureux dans les terres du mistral et les moments de convivialité et les discussions scientifiques (ou pas !) et plus particulièrement Carine, Sylvie, Line, Barbara G, Barbara LB et Sylvaine. Merci Patrice, pour ton amitié et disponibilité à tout épreuve, tu as toujours su trouver une solution ! Merci Christian pour m'avoir apporté tes conseils au moindre souci analytique et dans la bonne humeur. Merci aux informaticiens, Eric et David, à Caroline, à Marielle et à Gisèle pour l'assistance technique.

Merci à ma collègue de bureau, Alexandra, avec qui j'ai eu la chance d'avoir pu partager bien plus que le même parcours depuis 2017. Merci pour ton amitié !

Merci à tous mes collègues dans l'aventure de la thèse, Miarka, Alê, Armand, Cathleen, Cécile, Charlène, Dario, Enrico, Fella, Ihmed, Maria, Marta, Xuwei et Weijie, et aux membres d'ACACIA. Merci à mes amis *Foodies* : Danny, Marie, Marine, Anne Marie, Anne So, Rémi, Alice, Lorène, Fouad, Yulia et JB. Et merci aux copains avignonnais qui m'ont aidé à changer d'air entre une manip et autre, surtout à Margaux, Guillem, Julien et Mathias.

## *Agradecimentos*

*Gratidão eterna à minha família, à meus pais pelo apoio incondicional nessa aventura do outro lado do oceano e por acreditarem em mim. A minha irmã Clara, que por sua simples existência traz leveza e alegria aos meus dias, você é indispensável na minha vida.*

*E muito obrigada Matheus, meu companheiro de vida, você faz parte desta conquista. Sem você, nenhum sonho se tornaria realidade.*

# Sommaire

I – Introduction générale.....	1
1. CONTEXTE ET ENJEUX INDUSTRIELS.....	3
2. OBJECTIFS ET APPROCHES.....	5
II – Travaux antérieurs.....	11
1. Généralités sur la Tomate .....	13
1.1. Aspects biologiques.....	13
1.2. Aspects nutritionnels et propriétés organoleptiques .....	15
1.2.1. Les macro-constituants .....	16
1.2.2. Les micro-constituants .....	18
1.3. Panorama économique .....	20
1.3.1. Panorama mondial .....	20
1.3.2. Panorama européen .....	22
1.3.3. Panorama français .....	24
2. Les produits de la tomate.....	24
2.1. Différentes définitions de produits .....	25
2.2. Procédés de transformation industrielle .....	27
2.2.1. Les purées et les concentrés de tomate.....	29
2.2.1.1. Le break : broyage et inactivation des enzymes .....	30
2.2.1.2. Raffinage.....	32
2.2.1.3. Homogénéisation par haute-pression.....	33
2.2.1.4. Concentration.....	34
2.2.1.5. Traitement thermique final .....	35
2.2.2. Les pulpes de tomate.....	38
2.2.3. Procédés innovants de traitement final .....	39
2.2.3.1. Chauffage ohmique .....	40
2.2.3.2. Hautes pressions hydrostatiques .....	41
2.2.3.3. Ultra Haute Température.....	43
3. Les composés volatils .....	43
3.1. Propriétés physico-chimiques .....	45
3.2. Analyse des composés volatils .....	47

3.2.1.	Extraction de composés volatils par solvants.....	47
3.2.2.	Extraction de composés volatils dans l'espace de tête .....	48
3.2.3.	Séparation et identification par GC-MS.....	51
3.2.4.	Unités d'odeur .....	52
3.3.	Voies de formation des composés volatils.....	54
3.3.1.	Composés volatils dérivés des acides aminés .....	55
3.3.1.1.	Formation de composés volatils pendant la maturation du fruit .....	56
3.3.1.2.	Formation de composés volatils par dégradation thermique.....	57
3.3.2.	Composés volatils issus des lipides .....	60
3.3.3.	Composés volatils issus des glucides.....	63
3.3.3.1.	Les terpènes .....	63
3.3.3.2.	Autres produits de la dégradation des glucides.....	67
3.4.	Composés volatils retrouvés dans la tomate .....	68
3.4.1.	Composés volatils de la tomate fraîche .....	68
3.4.2.	Evolution des arômes au cours de la maturation et stockage .....	71
3.4.3.	Corrélations entre les teneurs en composés volatils et l'analyse sensorielle	73
3.5.	Composés volatils des produits à base de tomate.....	75
III –	Matériel et Méthodes.....	83
1.	Matériel d'étude matériel prélevé .....	85
1.1.	Préparation et congélation des échantillons .....	85
1.1.1.	Tomates fraîches .....	85
1.1.2.	Echantillons des différentes étapes de fabrication .....	85
1.1.3.	Jus de tomate produit au laboratoire.....	86
1.2.	Conditionnement des produits finis.....	87
1.3.	Transport et stockage des échantillons .....	87
2.	Essais à l'échelle industrielle .....	88
2.1.	Suivi de la campagne en Espagne (2017) .....	88
2.2.	Suivi d'une journée de fabrication de produits à base de tomate en Espagne .	90
2.3.	Comparaison de coulis de tomate « <i>hot break</i> » vs « <i>cold break</i> » en Italie et en Espagne	91
2.3.1.	Production et suivi des étapes de fabrication du coulis de tomate en Italie .	91
2.3.2.	Production de coulis en Espagne 2019.....	95

3.	Expérimentations à l'échelle pilote.....	95
3.1.	Production en ligne pilote en Espagne (2017) .....	95
3.2.	Production en ligne pilote en Italie (2018).....	97
3.2.1.	Production de pulpes de tomate.....	97
3.2.2.	Production de coulis de tomate .....	99
4.	Expérimentations à l'échelle du laboratoire : suivis cinétiques.....	101
5.	Méthodes Analytiques .....	103
5.1.	Produits chimiques.....	103
5.2.	Caractérisation physico-chimique.....	103
5.2.1.	Détermination de la couleur.....	103
5.2.2.	Détermination de l'acidité totale titrable .....	104
5.2.3.	Détermination de la teneur en acides organiques et en sucres spécifiques.....	105
5.2.3.1.	Dosage du glucose.....	106
5.2.3.2.	Dosage du glucose-fructose .....	106
5.2.3.3.	Dosage de l'acide citrique .....	106
5.2.3.4.	Dosage de l'acide malique.....	107
5.2.4.	Détermination de la teneur en matières sèches.....	107
5.2.5.	Détermination de la teneur en solides solubles (°Brix).....	108
5.2.6.	Spectroscopie moyen infra-rouge .....	109
5.2.7.	Rhéologie .....	110
5.3.	Analyse des composés volatils .....	110
5.3.1.	Préparation des échantillons pour l'extraction SPME.....	111
5.3.1.1.	Tomates fraîches, tomates pelées et cubes.....	111
5.3.1.2.	Jus et mélanges avant stabilisation.....	111
5.3.1.3.	Coulis, pulpes et concentrés commerciaux.....	111
5.3.1.4.	Préparation des flacons d'injection.....	111
5.3.2.	Extraction par SPME .....	112
5.3.3.	Analyse par GC-MS .....	113
5.3.4.	Identification des composés volatils .....	113
5.3.5.	Quantification des composés volatils par la méthode de l'étalon interne ..	115
5.3.6.	Gammes de calibration.....	115
5.3.7.	Evaluation de l'intégrité de la fibre SPME au cours du temps.....	116
5.4.	Analyses sensorielles.....	116

5.4.1.	Analyses sensorielles réalisées par un prestataire extérieur .....	116
5.4.2.	Analyses sensorielles réalisées en interne .....	117
5.5.	Méthodes statistiques.....	118
5.5.1.	Tests d'inférence .....	118
5.5.2.	Analyses multivariées .....	118
<b>IV – Mise au point de la méthode d'analyse et application aux tomates et aux</b>		
<b>coulis.....</b>	<b>.....</b>	<b>121</b>
1.	Introduction.....	123
2.	Materials & Methods .....	125
2.1.	Plant material for methodologies tests.....	125
2.2.	Plant material for the application of the chosen method .....	125
2.3.	Chemicals .....	125
2.4.	Optimization of sample preparation .....	126
2.4.1.	Maceration time trial.....	126
2.4.2.	Sample stabilization trial .....	126
2.4.3.	Volatiles extraction methods trials.....	126
2.5.	Retained method for analysis of volatile compounds .....	127
2.5.1.	Sample preparation .....	127
2.5.2.	Extraction conditions by SPME .....	128
2.5.3.	Gas Chromatography parameters .....	128
2.6.	Statistics .....	129
3.	Results and discussion.....	129
3.1.	Accelerated solvent extraction (ASE) experiment .....	129
3.1.1.	Maceration time impact on volatile compounds .....	129
3.2.	Solid-phase micro-extraction (SPME) experiments .....	131
3.2.1.	Study of the effect of salt addition on the samples .....	132
3.2.2.	Stability of the SPME detection .....	132
3.3.	Application to comparison between the profiles of fresh tomato and tomato puree	134
4.	Conclusion .....	140
<b>V – Résultats et discussion .....</b>		
		<b>143</b>

1.	Quelle est l'influence de la matière première sur le produit transformé ?.....	146
1.1.	Constat de la variabilité dans la production .....	146
1.1.1.	Variabilité des tomates au cours d'une campagne de production en Espagne (2017)	146
1.1.2.	Variabilité du Tomacouli™ pendant une campagne de production en Espagne (2017)	156
1.1.3.	Variabilité des pulpes et concentrés .....	165
1.2.	Variabilité globale.....	174
1.2.1.	Variabilité des tomates.....	174
1.2.2.	Variabilité globale des Tomacouli™ .....	180
1.3.	Impact du choix variétal .....	187
1.3.1.	Comparaison des tomates de différents cultivars.....	187
1.3.2.	Comparaison des produits issus des différents cultivars .....	192
2.	Quel est l'impact des étapes du procédé standard de fabrication des coulis de tomate ?	196
2.1.	Ligne Inpralsa (Espagne, 2017) de la tomate au coulis .....	196
2.2.	Ligne Casalasco (Italie, 2019) du jus au coulis .....	198
2.3.	Comparaison des deux lignes industrielles .....	200
3.	Expérimentations à échelle pilote.....	203
3.1.	Effet du break.....	203
3.1.1.	Production en ligne pilote en Espagne (2017) .....	203
3.1.2.	Production en ligne pilote en Italie (2018).....	206
3.2.	Effet du traitement final.....	208
3.2.1.	Effet des traitements thermique sur le coulis en ligne pilote en Italie (2018)	208
3.2.2.	Effet des traitements thermiques sur les pulpes de tomate en ligne pilote en Italie (2018) .....	213
4.	Application des procédés innovants à l'échelle industrielle (2019) .....	217
4.1.	Expérimentations en Italie .....	217
4.1.1.	Tomacouli™ <i>cold break</i> .....	218
4.1.2.	Tests de procédés modifiant la texture.....	219
4.1.3.	Effets de différents traitements thermiques finaux.....	222

4.2.	Expérimentations en Espagne.....	225
5.	Suivis Cinétiques.....	228
5.1.	L'hexanal et les composés de la LOX.....	228
5.2.	Les marqueurs de traitement thermique.....	234
VI-	Discussion générale et conclusions .....	239
VII -	Références Bibliographiques .....	247

## *Liste des tableaux*

Tableau 1 : Composition nutritionnelle moyenne de la tomate en g/kg de matière fraîche (Sources : Davies et al. 1981 ; Marti et al., 2018 ; Ciqual, ANSES, 2021) .....	16
Tableau 2 : Différences majeures dans la composition moyenne des tomates de bouche et des tomates d'industrie .....	17
Tableau 3 : Les principaux pays producteurs de tomate en 2019 (FAOSTAT, 2021) .....	21
Tableau 4 : Différentes modalités de concentrés de tomate prévues par la législation .....	25
Tableau 5 : Valeurs nutritionnelles de la tomate et ses produits, exprimés en matière fraîche (Ciqual, ANSES, 2021) .....	26
Tableau 6 : Valeurs des seuils de détection de certains composés retrouvés dans la tomate et produits à base de tomate, en µg/kg .....	54
Tableau 7 : Comportement des composés volatils après le broyage des tomates (D'après Buttery & Ling, 1993 b) .....	70
Tableau 8 : Comparaison des concentrations (abondance relative) de certains composés aromatiques dans la tomate entière, en tranches et mixée (Rambla et al., 2015) .....	71
Tableau 9 : Comparaison des concentrations (µg/kg) de certains composés aromatiques à différents stades de maturation de la tomate (Buttery et.al, 1971) .....	71
Tableau 10 : Coefficients de la corrélation de Pearson ( $P \leq 0.10$ ) entre les données analytiques et les descripteurs sensoriels évalués (D'après Abegaz et al.,2014) .....	74
Tableau 11 : Comparaison des abondances moyennes (équivalent standard interne) de certains composés aromatiques dans la tomate fraîche et des produits à base de tomates (Markovic et al.,2007) .....	76
Tableau 12 : Comparaison des concentrations moyennes (µg/kg) de certains composés aromatiques dans la tomate fraîche et dans les concentré de tomates .....	77
Tableau 13 : Concentrations moyennes (µg/kg) de certains composés aromatiques dans la tomate fraîche, dans le jus et dans le double concentré de tomates produits en CB et HB (Kelebek et al., 2018).....	78
Tableau 14 : Principaux composés volatils responsables du profil aromatique de la tomate et des produits à base de tomate.....	79

Tableau 15 : Détails des prélèvements de tomates pour le suivi de la campagne réalisés en 2017.....	89
Tableau 16 : Différents prélèvements réalisés pour le suivi de la campagne en Espagne (2017) .....	90
Tableau 17 : Récapitulatif de prélèvements réalisés en Italie (2019).....	92
Tableau 18 : Détails des échantillons prélevés en Espagne en 2019.....	95
Tableau 19 : Récapitulatif des pulpes fabriquées ainsi que les points intermédiaires prélevés .....	98
Tableau 20 : Récapitulatif de différentes modalités de coulis produits en Italie (SSICA) en 2018 .....	100
Tableau 21 : Temps et indices de retentions calculés pour les composés retenus pour l'interprétation des profils en composés volatils.....	114
Tableau 22 : Composition de la solution contrôle .....	116
Tableau 23 : Attributs sensoriels utilisés dans les analyses quantitatives descriptives .....	117
Tableau 24 : Variation coefficient of compounds detected in tomato purees on the validation test of the SPME method .....	131
Table 25 : Variation coefficient of volatile compounds detected in tomato samples with and without CaCl <sub>2</sub> .....	132
Table 26 : Characteristics of the response of different calibrations curves of 2-isobutylthiazole with successive solid phase micro-extraction (SPME) DVB/Car/PDMS Supelco™ fibers (Data presented relative to 4-nonanol surface area). .....	134
Table 27 : Main volatile compounds identified in tomato and tomato puree and their codes for the PCA figure, retention time (minutes), Kovats retention index and aromatic notes as reported in Burdock & Fenaroli.....	135
Table 28 Volatile compounds' mean concentrations (ng eq. IS/g dry matter), standard deviations and analysis of the variance (95% confidence interval) between fresh tomatoes and tomato purees.....	138
Tableau 29 : Les 35 composés volatils utilisés dans l'analyse des profils aromatiques .....	145
Tableau 30 : Teneur moyenne en composés volatils des tomates prélevées en Espagne en 2017 .....	147
Tableau 31 : Teneurs moyennes en composés volatils des Tomacoulis™ prélevées en 2017 .....	158

Tableau 32 : Teneurs moyennes en composés volatils dans des tomates espagnoles et italiennes et ANOVA (à intervalle de confiance 95%).	176
Tableau 33 : Teneurs moyennes en composés volatils dans des Tomacouli™ espagnols et italiens et ANOVA (à intervalle de confiance 95%).	182
Tableau 34 : Valeurs P de l'analyse de variance intervalle de confiance 95% selon le cultivar pour les tomates et produits.	195
Tableau 35 : Teneurs moyennes en composés volatils lors du procédé Tomacouli™ en Espagne (2017)	197
Tableau 36 : Teneurs moyennes en composés volatils lors du suivi du procédé Tomacouli™ en Italie (2019)	200
Tableau 37 : Teneur en composés volatils à chaque étape des 4 modalités produites dans la ligne pilote en 2017.	205
Tableau 38 : Concentrations moyennes des coulis HB et CB dans la ligne industrielle Espagne (2019)	226

## Liste des Figures

Figure 1 : Questions de recherche et distribution annuelle des expérimentations .....	6
Figure 2 : Récapitulatif des expérimentations réalisées au long de la thèse avec la localisation géographique .....	9
Figure 3 : Culture de tomates à croissance indéterminée sous serre (à gauche) et culture des tomates à croissance déterminée en plein champ (à droite) (Photos : C.P.C.C. Martins) .....	14
Figure 4 : Stades de maturation de la tomate (Adaptée de Ruiz & Rodriguez, 2014) .....	14
Figure 5 : Composition centésimale moyenne de la matière sèche de la tomate (Elaboré à partir de Davies et al. 1981) .....	17
Figure 6 : Evolution de la production mondiale de tomate par continent (FAOSTAT, 2021)..	20
Figure 7 : Evolution de la production mondiale totale de tomates versus tomates destinées à la transformation en millions de tonnes (FAOSTAT, 2021 ; WPTC, 2011 ; WPTC, 2015 ; WPTC, 2020).....	22
Figure 8 : Evolution de la production européenne des tomates d'industrie et de bouche.....	23
Figure 9 : Premier lavage des tomates à gauche et transport hydraulique à droite (Photos : C.P.C.C. Martins).....	28
Figure 10 : Deuxième lavage des tomates (Photo : C.P.C.C. Martins) .....	28
Figure 11 : Exemple de fruits (à gauche) et corps étrangers (à droite) rejetés après le passage en trieuse optique (Photos : C.P.C.C. Martins) .....	29
Figure 12 : Organigramme de production des purées et concentrés de tomate .....	30
Figure 13 : Désactivateur enzymatique modèle Eldorado (à gauche) et vue intérieure du broyeur à pales et à vis (à droite) (Photos : C.P.C.C. Martins) .....	32
Figure 14 : Raffineuse Butterfly à gauche, tamis circulaires et pulpe séparée à droite (Photos : C.P.C.C. Martins).....	33
Figure 15 : Evaporateur vertical T30 Rossi & Catelli® (Photo C.P.C.C. Martins).....	35
Figure 16 : Stérilisateur aseptique « tube in tube » (Photo C.P.C.C. Martins).....	37
Figure 17 : Schéma tube in tube (a) et schéma surface raclée (b) (Extrait de Chillet, 2011) ..	38
Figure 18 : Organigramme de production des pulpes de tomate.....	39
Figure 19 : Schéma d'un réacteur de chauffage ohmique continu (Adapté de Vicente et al. 2012).....	40
Figure 20 : Equipement pour traitement HPP Hyperbaric (Source : <a href="http://www.foodbay.com">www.foodbay.com</a> ).....	42

Figure 21 : Le système olfactif (Adapté de : P. J. Lynch, Creative Commons Attribution 2.5 License, 2006).....	45
Figure 22 : Dispositif d'analyse par SPME (adapté de Wercinski & Pawliszyn, 1999) .....	49
Figure 23 : Illustration de l'extraction en SPME montrant l'injection de l'aiguille et l'exposition de la fibre à l'espace-de-tête du flacon (Elmore, 2015 a).....	49
Figure 24 : Modes d'extraction en SPME (Adapté de Pawliszyn et al., 1997) .....	50
Figure 25 : Illustration d'un GCMS (adapté de Maqbol & Hussain, 2015).....	52
Figure 26 : Principaux précurseurs des composés volatils dans la tomate.....	55
Figure 27 : Arômes formés à partir de la phénylalanine. D'après Parker, 2015 ; Sanz & Pèrez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Amaral et al., 2010 ; Croteau & Karp, 1994).....	57
Figure 28 : Schéma simplifié de la réaction de Maillard dans la tomate (D'après Hodge, 1953) .....	58
Figure 29 : Formation du diméthyl sulfide à partir de la S-méthylméthionine (Adapté de Cerny, 2015).....	59
Figure 30 : Formation de 3-méthylbutanal et d'acide 3-méthylbutanoïque à partir de la leucine par dégradation de Strecker (Adapté de Siegmund, 2015) .....	60
Figure 31 : Schéma de dégradation de l'acide linoléique (18 :2) dans la voie de la LOX. (D'après Husain, 2010 ; Freitas et al.,2010 ; Reineccius, 2006 b).....	61
Figure 32 : Schéma de dégradation de l'acide linoléique (18 :3) par la 13-LOX (D'après Shen et al., 2014 ; Ijima, 2010 ; Husain, 2010).....	62
Figure 33 : Classification des terpènes.....	63
Figure 34 : Voies de formation des unités isoprènes précurseurs d'arômes (D'après Osorio et al., 2010 ; Richard et al., 2001 ; Little & Croteau, 1999) .....	65
Figure 35 : Formation des terpènes à partir des unités isoprènes IPP. D'après Ijima, 2010 ; Little & Croteau, 1999 .....	66
Figure 36 : Formation d'arômes de la tomate par la dégradation de caroténoïdes (D'après Husain, 2010 ; Ijima, 2010).....	67
Figure 37 : Tomates broyées à l'azote .....	85
Figure 38 : Schéma de fabrication des jus de tomate « cold break » au laboratoire .....	86
Figure 39 : Préparation de jus de tomate « cold break » au laboratoire (Photo C.P.C.C. Martins) .....	87

Figure 40 : Mini réfrigérateur utilisé pour l'envoi des tomates fraîches depuis l'Espagne (photo : C.P.C.C. Martins).....	89
Figure 41 : Schéma des prélèvements réalisés dans la ligne des concentrés (à gauche) et dans la ligne des pulpes (à droite) .....	91
Figure 42 : Homogénéisateur sous pression Ytron (Source : YTRON Process Technology GmbH & Co).....	93
Figure 43 : Barèmes de temps et températures utilisés dans les traitements finaux (● Tubulaire □ UHT) des coulis produits en Italie en 2019 .....	94
Figure 44 : Produits finis conditionnés dans des briques (à gauche) et dans des poches aseptiques (à droite) (photo : C.P.C.C. Martins) .....	94
Figure 45 : Schéma des prélèvements réalisés sur la ligne pilote (2017) .....	96
Figure 46 : Ligne pilote en Espagne (photo : C.P.C.C. Martins).....	96
Figure 47 : Schéma des prélèvements réalisés dans la production de coulis (à gauche) et des pulpes (à droite) de la ligne pilote SSICA (2018).....	97
Figure 48 : Modalités des pulpes produites dans la ligne pilote SSICA en 2018.....	98
Figure 49 : Modalités des coulis produits dans la ligne pilote SSICA en 2018 .....	100
Figure 50 : Thermoresistomètre Mastia (à gauche) et détails de sa résistance (à droite) (Photo C.P.C.C. Martins).....	102
Figure 51 : Mesure de couleur d'un coulis de tomate (Photo C.P.C.C. Martins) .....	103
Figure 52 : Représentation du système CIELab (Adobe, 2000).....	104
Figure 53 : Titreur automatique Metrohm (Photo C.P.C.C. Martins) .....	105
Figure 54 : Echantillons avant séchage (à gauche) et après séchage (à droite) (Photo C.P.C.C. Martins).....	108
Figure 55 : Spectromètre moyen infrarouge Bruker (Photo C.P.C.C. Martins).....	109
Figure 56 : Rhéomètre Anton Paar (Photo : C.P.C.C. Martins).....	110
Figure 57 : GC-MS Thermo Scientific Trace 1300 ISQ équipé d'un passeur Triplus® RSH (Photo : C.P.C.C. Martins).....	113
Figure 58 : Modèle de nappe utilisée avec indication de la collecte des coordonnées x et y (à gauche) et image prise pendant une séance avec les coulis de tomate (à droite) (photo : C.P.C.C. Martins).....	118

Figure 59 : Evolution of peak area relative to internal standard area for selected volatile compounds representing the main biosynthetic pathways during incubation of ground tomato.....	130
Figure 60 : Stability of the GC-MS response using different SPME fibers: the example of 2-isobutylthiazole: variation of the area relative to internal standard (4-nonanol, 150 ng) for a 2-isobutylthiazole solution at 0.0036 ng/mL. ....	133
Figure 61 : Detection of different concentrations of 2-isobutylthiazole on successive solid phase micro-extraction (SPME) DVB/Car/PDMS Supelco™ fibers. Data presented relative to 4-nonanol surface area Δ Fiber A; + Fiber B; □ Fiber C; ◇ Fiber D .....	133
Figure 62 : Principal component analysis of the volatile compounds in tomato and tomato puree: map of individuals. ○: tomato puree; Δ : fresh tomato .....	136
Figure 63 : Principal component analysis of the volatile compounds in tomato and tomato puree: correlation circle of variables. For volatile compounds codes, please refer to Table 1. ....	136
Figure 64 : Ranges of concentration for the characteristic volatiles products detected in fresh tomato (34 samples) and on the tomato puree (19 samples) A : volatiles present in fresh tomatoes; B : volatiles present in fresh and processed tomatoes; C :volatiles present in processed tomatoes.....	140
Figure 65 : Analyse en composantes principales des composés volatils des tomates prélevées en Espagne en 2017 .....	149
Figure 66 : Couleur (tonalité Hue) des tomates prélevées en Espagne en 2017.....	150
Figure 67 : Evolution de l'acidité totale titrable et des teneurs en acide malique et en acide citrique des tomates prélevées en Espagne en 2017 .....	151
Figure 68 : Teneurs en solides solubles (°Brix), en glucose et en fructose des tomates prélevées en Espagne en 2017 .....	152
Figure 69 : Teneurs en matières sèches des tomates prélevées en Espagne en 2017.....	153
Figure 70 : Analyse en composantes principales avec les paramètres physico-chimiques des tomates prélevées en 2017.....	154
Figure 71 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des tomates récoltées en Espagne en 2017.....	156
Figure 72 : Analyse en composantes principales avec les composés volatils des coulis prélevées en Espagne en 2017 .....	160

Figure 73 : Couleur (angle Hue) des coulis prélevés en Espagne en 2017.....	161
Figure 74 : Evolution de l'acidité totale titrable et des teneurs en acide malique et en acide citrique des coulis prélevés en Espagne en 2017.....	162
Figure 75 : Teneurs en solides solubles (°Brix) et en matières sèches (%) des coulis prélevés en Espagne en 2017 .....	163
Figure 76 : Teneurs en glucose et fructose des coulis prélevés en Espagne en 2017 .....	164
Figure 77 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des coulis récoltés en Espagne en 2017.....	165
Figure 78 : Analyse en composantes principales avec les paramètres de qualité biochimique des pulpes de tomate prélevés en Espagne en 2017.....	166
Figure 79 : Couleur (angle de teinte) des pulpes de tomates prélevés en Espagne en 2017 .....	167
Figure 80 : Acidité et teneurs en matières sèches et en solides solubles des pulpes de tomates prélevés en Espagne en 2017.....	167
Figure 81 : Teneurs en sucres et acides des pulpes de tomates prélevés en Espagne en 2017 .....	168
Figure 82 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des pulpes de tomates prélevés en Espagne en 2017. ....	169
Figure 83 : Analyse en composantes principales avec les paramètres physico-chimiques des concentrés de tomate prélevés en 2017 .....	170
Figure 84 : Couleur (angle de teinte) des concentrés prélevés en Espagne en 2017 .....	171
Figure 85 : Acidité et teneurs en solides solubles et en matières sèches des concentrés prélevés en Espagne en 2017 .....	172
Figure 86 : Teneurs en sucres et en acides des concentrés prélevés en Espagne en 2017... ..	172
Figure 87 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des concentrés prélevés en Espagne en 2017. ....	173
Figure 88 : Analyse en composantes principales avec les composés volatils montrant la variabilité globale des tomates selon l'origine géographique .....	177
Figure 89 : Teneurs en sucres et en acides des tomates espagnoles et italiennes .....	178
Figure 90 : Acidité et teneurs en solides solubles et en matières sèches des tomates espagnoles et italiennes.....	179

Figure 91 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des tomates espagnoles et italiennes.....	180
Figure 92 : Analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils retrouvés dans les Tomacouli™ .....	183
Figure 93 : Couleur, acidité totale titrable et teneurs en solides solubles et en matières sèches des Tomacouli™.....	184
Figure 94 : Teneurs en glucose, en fructose, en acide malique et en acide citrique des Tomacouli™ .....	185
Figure 95 : Analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils des tomates issues des cultivars les plus fréquents dans l'étude .....	188
Figure 96 : Comparaison de la couleur des tomates de différents cultivars .....	189
Figure 97 : Comparaison de la teneur en matières sèches des tomates de différents cultivars .....	189
Figure 98 : Comparaison de la teneur en solides solubles, en glucose et en fructose des tomates de différents cultivars .....	190
Figure 99 : Comparaison de l'acidité total et des teneurs en acides citrique et malique des tomates de différents cultivars .....	191
Figure 100 Analyse sensorielle descriptive des coulis H1015 et H1307 produits dans la ligne pilote en Italie (2018) .....	192
Figure 101 Analyse sensorielle descriptive des pulpes H1015 et H1307 avec traitement tubulaire produites dans la ligne pilote en Italie (2018) .....	194
Figure 102 : Evolution des quatre marqueurs du jus au coulis dans les deux lignes industrielles .....	202
Figure 103 : Evolution des marqueurs dans les 4 modalités produites dans la ligne pilote (2017) .....	204
Figure 104 : Evolution des marqueurs dans 3 modalités de break produites dans la ligne pilote de la SICCA (2018) .....	206
Figure 105 : Profil de l'analyse quantitative descriptive des coulis hot break et cold break produits dans la ligne pilote en Italie (2018).....	207
Figure 106 : Analyse en composantes principales des composés volatils des coulis de la ligne pilote en Italie (2018) .....	209

Figure 107 : Profil de l'analyse quantitative descriptive des coulis 8 et 10°Brix produits dans la ligne pilote en Italie (2018) .....	211
Figure 108 : Analyse factorielle multiple : carte des individus (Napping) .....	213
Figure 109 : Analyse en composantes principales des composés volatils des pulpes de la ligne pilote en Italie (2018) .....	215
Figure 110 : Analyse sensorielle descriptive des pulpes tubulaire (TUB) et hautes pressions (HP) produits dans la ligne pilote en Italie (2018).....	217
Figure 111 : Evolution des marqueurs entre 3 modalités de coulis produites dans la ligne industrielle (2019) .....	219
Figure 112 : Comparaison des textures innovants vs produit standard. ....	220
Figure 113 : Comparaison de la texture avant et après le passage dans le moulin homogénéisateur .....	221
Figure 114 : Mesures de viscosité des différents coulis produits en Italie (2019) HB : hot break ; CB : cold break ; TUB : tubulaire ; UHT : ultra hautes températures ; YTR/YTRON : moulin homogénéisateur .....	221
Figure 115 : Analyse en composantes principales des composés volatils des coulis produits en Italie (2019) .....	223
Figure 116 : Analyse sensorielle par Napping des coulis produits en Italie (2019) .....	225
Figure 117 : Mesures de viscosité des différents coulis produits en Espagne (2019) .....	227
Figure 118 : Deux tendances de comportement dans l'évolution des teneurs en hexanal ..	229
Figure 119: Evolution des teneurs des composés de la LOX à 50 °C, à 70 °C et à 90 °C .....	230
Figure 120 : Evolution des teneurs des composés de la LOX à 110 °C et à 125°C .....	231
Figure 121 : Evolutions des teneurs en 6-méthyl-heptèn-2-one pour toutes les températures .....	232
Figure 122: Evolution des teneurs des composés issus des terpènes à 50 °C, 70°C et à 90°C .....	233
Figure 123: Evolution des teneurs des composés issus des terpènes à 110 °C et à 125°C ...	234
Figure 124 : Evolutions des teneurs en diméthyl sulfide (A) et furfural (B).....	235
Figure 125 : Evolution des teneurs des composés marqueurs de procédé à 90°C, à 110 °C et à 125°C .....	236
Figure 126 : Cartographie de la variabilité des différentes modalités de coulis 8°Brix identifiés par A : origine B : bloc expérimental ; C : traitement final ; D : break.....	246

# I – Introduction générale



Cette thèse CIFRE s'est déroulée au sein d'un projet de recherche collaborative entre la Société Panzani – Lustucru Frais, situé à Saint-Genis Laval (69) et INRAE dans l'UMR408 Sécurité et Qualité des Produits d'Origine Végétale (SQPOV) basée à Avignon (84). La Société fait préparer ses produits à base de tomate en co-traitance par différents fournisseurs en Espagne et en Italie, et cherche à avoir une meilleure connaissance de ces produits et des causes de leur variabilité organoleptique.

## **1. CONTEXTE ET ENJEUX INDUSTRIELS**

La tomate est l'un des fruits les plus consommés et une des commodités les plus importantes dans le monde. Elle est cultivée pour sa consommation à table et pour la transformation industrielle. Ce fruit est couramment traité comme légume grâce à sa faible teneur en sucres. La présence d'acide glutamique et de composés aromatiques soufrés lui permettent de s'accorder avec des préparations salées, en plus de servir à la préparation de conserves, concentrés et sauces.

La saveur est un des critères d'achat le plus importants pour les consommateurs, elle sera déterminée principalement par la composition du fruit en sucres, en acides organiques et en composés volatils. Aujourd'hui, les caractéristiques organoleptiques sont les cibles de recherches agronomiques, pour plaire à un consommateur de plus en plus exigeant.

Un quart de la production mondiale de tomates est destinée à la transformation en tomates pelées, en tomates séchées, en purées, en concentrés, en jus et en pulpes (première transformation) ainsi qu'en sauces, en ketchup et en soupes de tomate (seconde transformation). Pour l'industrie, il est important de faire le lien entre la matière première et le produit final. En effet, la connaissance de la composition aromatique alliée à la détermination des teneurs en sucres et en acides pourra servir de point de départ pour la gestion globale de la qualité organoleptique des produits finis.

La composition aromatique et nutritionnelle des tomates peut varier selon le cultivar, les pratiques horticulturales et les conditions pédoclimatiques. En outre, les propriétés organoleptiques des produits de la tomate seront dépendantes de l'interaction entre la matière première et les différentes étapes des procédés de transformation : broyage (*cold break* ou *hot break*), concentration et traitement thermique final.

La Société cherche à comprendre l'interaction des différents facteurs de production avec les procédés et leurs effets sur le profil aromatique des produits à base de tomate, dans le but de se démarquer de la concurrence, par une différenciation du produit avec des verrous technologiques. Si la texture et la couleur des produits sont relativement maîtrisés et en partie définies contractuellement ou dans les codes internes à la profession, les arômes ne le sont pas.

Cette connaissance permettrait de se différencier du marché, de développer des produits innovants en interaction avec les fournisseurs, et ainsi pouvoir envisager la création d'une signature sensorielle pour le « coulis de tomate », reconnaissable dès l'ouverture de l'emballage avec la préservation des arômes du fruit frais, et ainsi valoriser sa composition 100% tomate, avec un vecteur de naturalité, évoquant le « fait maison », en opposition à la notion de surcuisson liée aux produits industriels.

Toutefois, les fournisseurs de la Société sont situés dans des zones pédoclimatiques diverses en Espagne et en Italie, réceptionnent des cultivars de tomates distincts et parfois utilisent des équipements industriels différents. Et malgré des cahiers de charge fixés, une certaine variabilité organoleptique est observée dans leurs produits.

Les composés volatils de la tomate font l'objet de nombreuses études et le profil aromatique des fruits frais de différentes variétés, à différents niveaux de maturité ou dans des conditions pédoclimatiques variables a été amplement étudié. Cependant, les différences entre les fruits et les produits transformés, ainsi que l'impact des procédés industriels et des facteurs externes sur la composition en composés volatils restent encore à explorer.

Différentes techniques analytiques permettent d'identifier et quantifier les composés volatils, notamment la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS), qui depuis 1950 permet d'analyser différents types d'extraits et de produits. Plus récemment, en 1980, une technique d'extraction sans solvant a été développée, la micro-extraction en phase solide (SPME). Moins invasive que les extractions avec des solvants, elle permet d'analyser les échantillons dans leur état d'origine. Rapide, cette technique s'adapte à l'analyse de grandes séries d'échantillons. Néanmoins, certains paramètres doivent être optimisés : le type de fibre, le mode d'échantillonnage, l'agitation, le temps et la température d'équilibre, l'extraction et la désorption, entre autres.

Dans ce contexte, une problématique s'impose : « Comment maîtriser la variabilité organoleptique des produits à base de tomate ? »

## **2. OBJECTIFS ET APPROCHES**

La stratégie définie pour le développement de la signature sensorielle de la Société comprend trois objectifs généraux :

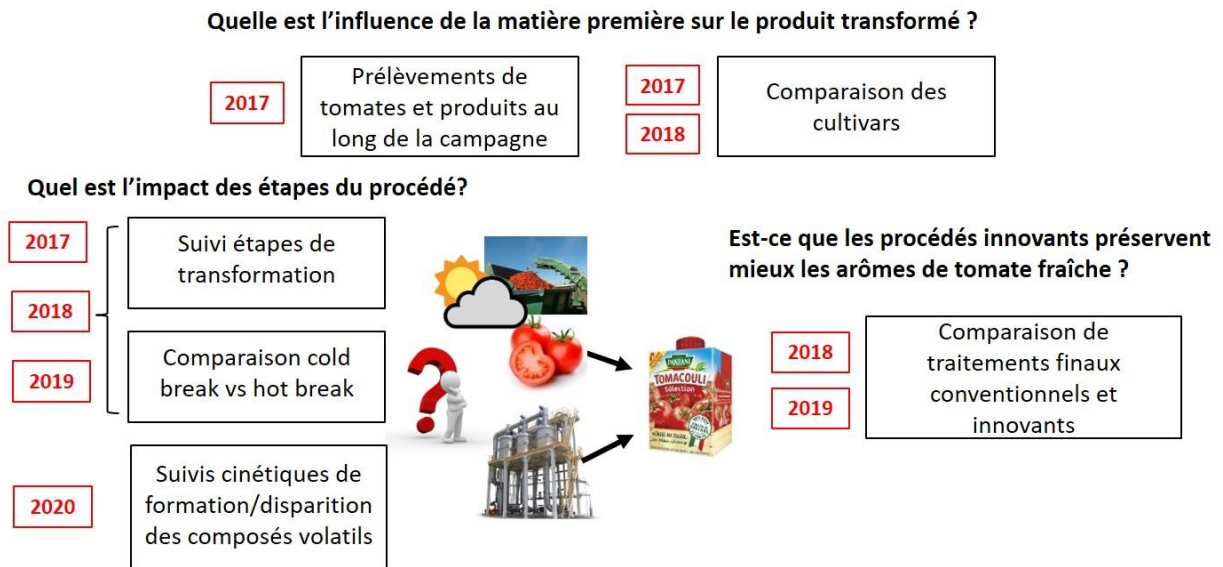
- I. La compréhension du lien entre la matière première tomate, le procédé de transformation et les qualités organoleptiques des produits de première transformation<sup>1</sup> : coulis, pulpes et concentrés des tomates.
- II. La détermination du profil en composés volatils, de leurs mécanismes de création et de transformation, responsables des variations observées dans le profil organoleptique du produit fini.
- III. La définition des facteurs de production (matière première) et des axes d'optimisation (procédés) permettant le développement d'une signature aromatique des produits Panzani.

Pour les atteindre, une méthode de détermination du profil en composés volatils des tomates et produits transformés a été mise au point, et différents prélèvements ont été réalisés : des tomates, des produits intermédiaires issus des différentes étapes de transformation et des produits transformés correspondants pour dessiner une cartographie de la situation actuelle et essayer de comprendre l'origine de la variabilité organoleptique des produits.

Ces explorations (Figure 1) ont été réalisées d'une part à l'échelle industrielle pour faire le constat de la situation actuelle (variabilité organoleptique observée) et d'autre part en utilisant des ateliers de transformation à l'échelle pilote et du laboratoire, pour approfondir la compréhension des mécanismes responsables de la variabilité du profil aromatique. Enfin, des procédés innovants ont été explorés à l'échelle industrielle et pilote pour déterminer des axes d'optimisation capables d'influencer la qualité aromatique des produits à base de tomate.

---

<sup>1</sup> Ces produits sont constitués uniquement par des tomates (pas d'ajout de correcteurs d'acidité, épices ou sel).



*Figure 1 : Questions de recherche et distribution annuelle des expérimentations*

*Quelle est l'influence de la matière première sur le produit transformé ?*

Afin de cartographier la variabilité existante dans les profils de composés volatils de la tomate et des produits finis au long de la campagne de récolte et de transformation, des échantillons de tomates et de produits transformés ont été prélevés en portant une attention particulière aux coulis de tomate de la Société : Tomacouli™, au long d'une campagne de transformation en Espagne. Les objectifs de ces prélèvements étaient :

- Comparer le profil en composés volatils de la tomate avec celui des coulis de tomate prélevés dans une même journée et observer leur évolution au long de la campagne.
- Comparer les caractéristiques physico-chimiques (couleur, sucres et acides, acidité, brix et teneur en matières sèches) des tomates et des différents produits transformés (coulis, doubles concentrés et pulpes) prélevés au long de la campagne.

Comme il s'agit de prélèvements réalisés sur une ligne industrielle en fonctionnement continu, il n'est pas possible de faire un lien direct entre un camion de tomate et un lot de produit. Par conséquent, pour avoir un échantillonnage représentatif, des prélèvements de coulis et de concentrés ont été faits à trois moments de la journée de production (matin, midi et soir) et pour les tomates, il a été demandé aux ingénieurs du sous-traitant d'échantillonner trois

cultivars de tomate jugés par eux comme représentatif de la matière première de la journée. Les matières premières et les coulis prélevés à l'occasion des autres essais réalisés au long de la thèse ont également été intégrés dans cette carte.

### Quel est l'impact des étapes des procédés industriels classiques ou innovants ?

Deux campagnes de prélèvement sur des lignes industrielles ont été réalisées :

- En 2017, dans l'usine Inpralsa, située à Miajadas, dans la région d'Estrémadure au sud-ouest de l'Espagne, un suivi d'une journée de production a été réalisé, pour comprendre l'impact de chaque étape de la transformation sur le profil en composés volatils des coulis particulièrement, et sur la composition et sur les caractéristiques physico-chimiques des concentrés et des purées. Les produits intermédiaires ont été prélevés à chaque point d'accès possible sur la chaîne industrielle.
- En 2019, toujours dans la même usine en Espagne, deux productions (*cold break* et *hot break*) ont été réalisées. Comme il s'agissait d'essais dans une usine en fonctionnement, il n'a pas été possible de réaliser des répétitions techniques pour chaque prélèvement. Dans la même année, d'autres essais à l'échelle industrielle ont été réalisés à l'usine Casalasco, située à Fontanellatto, dans la région de Toscane en Italie. Le procédé *cold break*, l'homogénéisation sous pression et la stérilisation UHT (très haute température) ont été testés toujours en comparaison avec des procédés standards comme témoins. Des prélèvements des produits intermédiaires ont été réalisés pour suivre l'effet des étapes de transformation. Une analyse sensorielle a été réalisée sur les produits finis pour déterminer si les différences apportées par les procédés testés étaient perceptibles par les consommateurs.

Deux essais pilote ont été conduits :

- En 2017 dans l'usine Inpralsa (Espagne), quatre modalités de coulis et de concentrés ont été réalisées, à partir d'un même lot de tomates, afin d'identifier l'impact que chaque étape des procédés testés a sur le profil en composés volatils des produits finis.
- En 2018, une production pilote de coulis et de pulpes de tomate a été réalisée en Italie par un prestataire externe (SSICA, Parme). Des échantillons de tomates fraîches utilisées dans les productions ainsi que des produits intermédiaires en cours de

transformation ont été prélevés à chaque étape du procédé pour suivre l'évolution en composés volatils, de la matière première au produit fini. Deux cultivars ont été sélectionnés pour l'étude : le H1015, utilisé couramment par l'industrie, et le H1307 identifié comme plus aromatique par le prestataire. Les tomates ont été récoltées autant que possible le matin même des essais, ou alors la veille au soir, avec un stockage à 12°C jusqu'au moment de la production. Deux procédés innovants (chauffage ohmique et pascalisation) ont été testés, en comparaison avec des procédés standards, sans qu'il soit possible de réaliser des répétitions pour chaque procédé testé. Les conditions des essais ont été gardées aussi constantes que possible, malgré des temps d'attente variables entre les différentes étapes, liés aux différentes capacités de chaque équipement de la ligne. La production a été contrôlée par le prestataire, avec un accès limité au paramétrage du matériel utilisé. Des analyses sensorielles sur les coulis et les pulpes ont été réalisées par le prestataire, ainsi qu'une analyse sensorielle en interne pour déterminer si les différences apportées par les procédés testés étaient perceptibles par les consommateurs.

L'analyse des composés volatils a été approfondie en 2020 afin de mieux comprendre l'impact des températures utilisées dans les procédés de transformation de la tomate sur la formation/dégradation des composés volatils. Ainsi des suivis cinétiques ont été réalisés au laboratoire du Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles (CTCPA) à Avignon, avec 5 températures de travail représentatives des procédés industriels (50°C, 70°C, 90°C, 110°C, 125°C).

#### Caractérisation des échantillons et prélèvements

Pour estimer les propriétés organoleptiques des échantillons, différentes techniques ont été utilisées au long de cette étude, à savoir :

- La détermination du profil en composés volatils par SPME-GC-MS, qui a demandé la mise au point d'une méthode d'analyse spécifique ;
- La caractérisation physico-chimique classique : acidité totale titrable, teneur en sucres et en acides organiques, teneur en solides solubles (°Brix), teneur en matières sèches,

couleur, et sur quelques échantillons une évaluation de la texture (viscosité et écoulement) ;

- Une caractérisation globale par spectroscopie moyen infrarouge des tomates et différents produits ;
- Des analyses sensorielles, réalisées uniquement sur certains échantillons de produits finis, soit avec des profils descriptifs classiques (réalisation par le prestataire SSICA), soit par un Napping en interne.

La figure 2 présente la répartition des expérimentations par année et sites au long de la thèse.

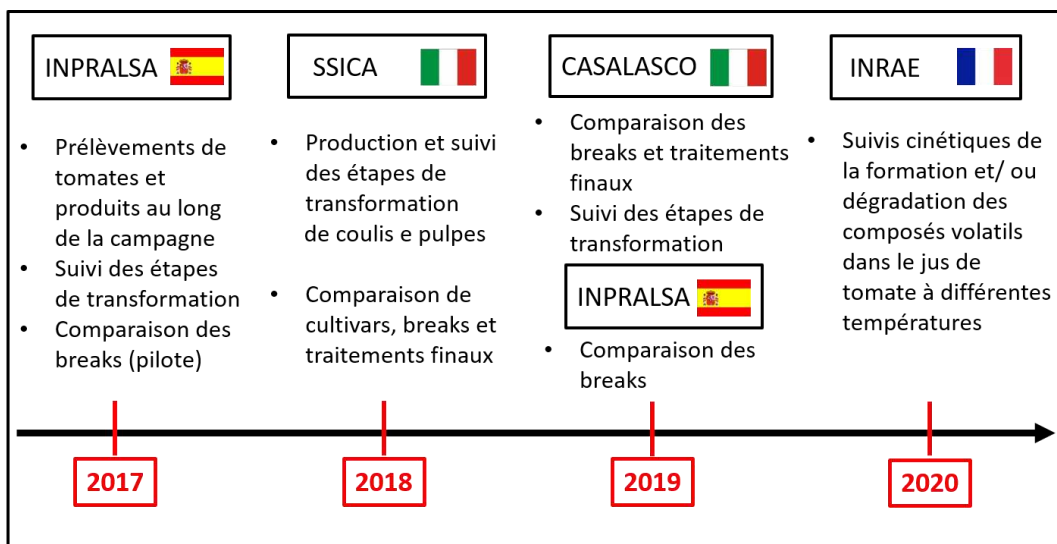


Figure 2 : Récapitulatif des expérimentations réalisées au long de la thèse avec la localisation géographique

Ces données ont permis d'acquérir les connaissances sur les 5 objectifs spécifiques suivants :

- a. La validation d'une méthode d'extraction des composés volatils adaptée aux différentes matrices de tomate (fruits : tomates de différentes cultivars, tomates pelées et en cubes, et produits intermédiaires et finis : jus, coulis et concentrés *hot break* et *cold break*).
- b. Une cartographie des caractéristiques physico-chimiques des différents produits transformés (couleur, acidité, teneur en solides solubles, en sucres, en acides, en

matières sèches et spectroscopie moyen infra-rouge) afin de les resituer dans l'espace produit connu pour les coulis de tomate.

- c. La vérification de l'impact du choix variétal et du moment de récolte au long de la campagne sur le profil aromatique et la composition en sucres et en acides des produits transformés.
- d. L'identification des étapes de transformation critiques pour les caractéristiques organoleptiques du produit fini, afin de trouver les axes d'optimisation pour garder les marqueurs de fraîcheur (par la réalisation de prélèvements aux différentes étapes du procédé et réalisation de cinétiques de formation/dégradation des composés volatils).
- e. La mise en relation des données obtenues en laboratoire avec les résultats des analyses sensorielles réalisées en interne et par un prestataire externe.

## II – Travaux antérieurs



## 1. GENERALITES SUR LA TOMATE

### 1.1. Aspects biologiques

La tomate (*Solanum lycopersicum* L.) est une Solanacée originaire des Andes (Amérique du Sud). Sa domestication a eu lieu au Mexique, où les aztèques l'appelaient « tomatl ». A partir de 1544, elle a été introduite en Europe par les Espagnols qui revenaient des colonies en Amérique, pour un usage uniquement ornemental. Ce n'est que 200 ans après que la tomate deviendra partie intégrante de la cuisine méditerranéenne. De là, la culture s'est propagée en Afrique, au Moyen Orient et en Asie (Naika et al., 2005).

La tomate est une plante climactérique appartenant à l'ordre des solanales et à la famille des Solanacées, comme l'aubergine, le poivron et le tabac. Sa culture est annuelle, son cycle court, entre 85 et 125 jours, et elle présente un haut rendement (8-15 kg/m<sup>2</sup> selon le cultivar). Elle convient à des conditions climatiques diverses, allant du climat tropical au tempéré (Silva et al., 2008 ; Ladrage et al., 2013).

Les variations de température affectent la germination, la croissance, la floraison et la fructification des plantes. Les températures optimales pour le développement de la plupart des variétés se situe entre 21°C et 24°C. Les tissus et les fruits seront endommagés au-dessus de 35°C dans la journée et de 30°C dans la nuit. Les températures optimales pour la formation du lycopène, le caroténoïde responsable de la couleur rouge des tomates, se situent entre 20°C et 24°C dans la journée et autour de 18°C pendant la nuit (Silva et al., 2008).

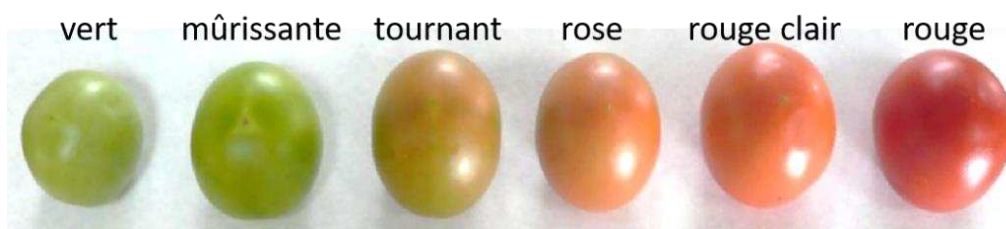
La tomate s'adapte à différents systèmes de culture (Figure 3), sous abri ou en plein champ et il existe deux filières distinctes : la tomate de bouche (pour la consommation directe), et la tomate d'industrie (pour la transformation exclusivement).



*Figure 3 : Culture de tomates à croissance indéterminée sous serre (à gauche) et culture des tomates à croissance déterminée en plein champ (à droite) (Photos : C.P.C.C. Martins)*

La première utilise des variétés à croissance indéterminée, qui continuent à pousser après la floraison et dont les plants peuvent atteindre plusieurs mètres, en culture sous serres, ce qui correspond à 90% de la production commerciale. Une partie minoritaire des tomates de bouche commerciales est également cultivée en plein champ, sans oublier une production non négligeable dans des jardins d'amateur. Le choix variétal doit être fait en accord avec la zone de culture et la destination de la production. Il existe des variétés locales non améliorées (tomates anciennes par exemple) qui sont destinées à la consommation en haute saison et les cultivars améliorés ou commerciaux destinés à une production toute l'année. Ces variétés résultent d'une sélection continue, basée sur la forme de la plante, le type de fruit, la résistance aux ravageurs et aux maladies ainsi que sur des facteurs liés à l'adaptation au sol et au climat (Naika et al., 2005).

Pour la commercialisation, ces fruits sont récoltés manuellement, au stade de maturité tournant (Figure 4), lorsque les fruits sont fermes et peu colorés. Les fruits sont normalement plus gros et moins rouges que ceux de la filière transformation (Naika et al., 2005).



*Figure 4 : Stades de maturation de la tomate (Adaptée de Ruiz & Rodriguez, 2014)*

Les variétés à croissance déterminée sont destinées majoritairement à la filière industrielle, et sont cultivées en plein champ. Elles s'organisent sous forme de petits buissons (moins de 50 cm) et les fruits présentent une teneur plus élevée en matière sèche, ce qui permet des rendements de concentration plus élevés. Les plantes doivent aussi être résistantes aux conditions climatiques, aux pathogènes et à la récolte mécanisée, qui se fait à maturité, ce qui nécessite une maturation groupée des fruits (Naika et al., 2005).

Pour la filière industrielle, les principales caractéristiques agronomiques recherchées sont le rendement de transformation, qui implique une haute teneur en matières sèches afin de diminuer les coûts énergiques pendant la concentration, et une bonne tenue du fruit à maturité dans le champ, pour diminuer les pertes pendant la récolte. Les variétés sont sélectionnées selon le produit auquel les tomates seront destinées : pour les tomates pelées par exemple, la forme ovale est plus adaptée ; pour les sauces, des fruits à teneurs élevées en lycopène et sucres peuvent répondre à une demande spécifique du marché (Martinez, 2018 ; Gonzallez et al., 2016). La texture de la tomate dépend de la structure des cellules, de leur état osmotique, de leur taille, de l'agencement et de l'épaisseur des parois et de la peau. Les parois sont dégradées pendant la maturation, ce qui favorise l'augmentation des pectines solubles et une perte de texture du fruit. Ces facteurs déterminent si les fruits seront fermes, juteux, croquants ou fibreux (Harker et al., 1997).

En ce qui concerne la résistance phytosanitaire, les producteurs cherchent des cultivars résistants aux nématodes, aux champignons (*Verticilium*, *Oïdium* et *Fusarium* des racines et du collet), aux bactéries (moucheture, tâche et flétrissure bactériennes) et aux virus (Topo virus et virus de feuilles jaunes en cuillère) (Martinez, 2018).

Des variétés précoces et tardives sont cultivées, pour permettre aux industries transformatrices d'avoir une campagne de production la plus longue possible entre juin et septembre, généralement, surtout pour permettre de travailler à la fin de la saison, où des épisodes pluvieux et une baisse des températures sont observés (Martinez, 2018).

## **1.2. Aspects nutritionnels et propriétés organoleptiques**

La composition du fruit dépend de facteurs tels que le cultivar, le stage de maturité, la saison, la température, ainsi que les pratiques culturales, la fertilité, le type de sol et la lumière

(Salunkhe et al., 1974). La maturation des fruits déclenche une série de transformation qui ont un impact sur les propriétés organoleptiques des fruits : sur la couleur, par la dégradation de la chlorophylle et la production de pigments (caroténoïdes), sur la texture, par la dégradation des parois cellulaires et sur l'arôme, par la production de composés volatils (Grasselly et al., 2000).

### 1.2.1. Les macro-constituants

La lumière est un facteur déterminant dans la formation des sucres, par l'hydrolyse du saccharose produit *via* la photosynthèse dans les feuilles. Comme beaucoup de fruits, la tomate verte peut stocker les sucres sous forme d'amidon, qui sera dégradé à partir du stade tournant, au cours de la maturation, pour reformer des sucres réducteurs (Petro-Turza, 1987).

En ce qui concerne la formation des acides, elle sera principalement impactée par la nutrition minérale appliquée, notamment par la concentration en potassium (Petro-Turza, 1987 ; Salles, 2008). L'acidité évolue au cours de la croissance du fruit, la teneur en acide malique diminue en même temps que celle de l'acide citrique augmente (CTIFL, 2011 ; Petro-Turza, 1987).

Comme la plupart des végétaux, la tomate est composée principalement d'eau, suivie par les glucides (Tableau 1). La tomate contient peu de protéines et de lipides, en conséquence, il s'agit d'un aliment peu calorique avec 811 kJ/kg de fruit frais (Ciqual, ANSES, 2021). Elle est une source importante de vitamine C (acides ascorbique et déhydroascorbique), avec une teneur plus élevée dans les cultivars à forte pigmentation, et de provitamine A (Marti et al., 2018).

*Tableau 1 : Composition nutritionnelle moyenne de la tomate en g/kg de matière fraîche (Sources : Davies et al. 1981 ; Marti et al., 2018 ; Ciqual, ANSES, 2021)*

Constituants	Teneurs variables	Minéraux	Teneurs variables	Vitamines	Teneurs variables
<b>Eau</b>	934 – 941	<b>Calcium</b>	0,04–0,21	<b>Provitamine A</b>	0,001– 0,011
<b>Protéines</b>	9 – 11	<b>Potassium</b>	0,92–3,76	<b>B1</b>	0,0001 – 0,0008
<b>Lipides</b>	Traces – 3	<b>Sodium</b>	0,01–0,33	<b>B2</b>	0,0002 – 0,0007
<b>Glucides</b>	24.8 – 47	<b>Phosphore</b>	0,08–0,53	<b>B3</b>	0,0028 – 0,0065
<b>Fibres</b>	5 – 15	<b>Fer</b>	0,003 – 0,009	<b>C</b>	0,15 – 0,317
<b>Minéraux</b>	5 – 7	<b>Magnésium</b>	0,05 – 0,20	<b>E</b>	0,0004 – 0,012

Pour mieux évaluer la composition nutritionnelle des fruits, les données sont souvent présentées en termes de la matière sèche du fruit (Figure 5). Les constituants majeurs de la matière sèche des tomates sont les sucres (glucose et fructose totalisant 57% de la matière sèche) et les acides citrique et malique (totalisant 13% de la matière sèche), suivis par les protéines, les minéraux et les substances pectiques.

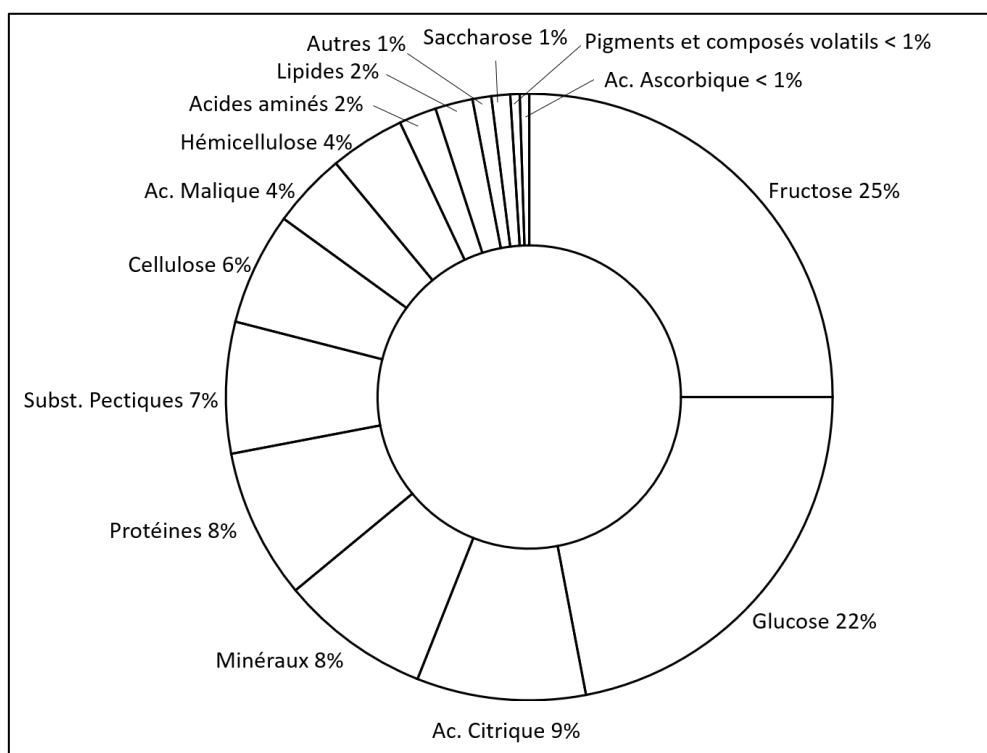


Figure 5 : Composition centésimale moyenne de la matière sèche de la tomate (Elaboré à partir de Davies et al. 1981)

Les compositions moyennes des tomates de bouche et d'industrie présentent des différences dans les proportions de solides solubles et d'acides selon le cultivar (Tableau 2). En effet, il s'agit des principaux critères dans le choix variétal recherché par l'industrie de tomate, tout comme les aspects liés à l'absence de gel dans les locules.

Tableau 2 : Différences majeures dans la composition moyenne des tomates de bouche et des tomates d'industrie

Composants	Tomate de bouche (a)	Tomate d'industrie (b)
<b>Matière sèche (g/kg de tomate)</b>	59 – 66	62- 79
<b>Teneur en solubles solides (°Brix)</b>	4,7	6
<b>Sucres totaux (g/kg de matière sèche)</b>	48	41- 46
<b>Acidité totale (g/kg de matière sèche)</b>	130	52- 98

Sources : Davies et al. 1981 (a) ; Sandei et al.,2019 (b)

L'acidité totale (acide citrique + acide malique) est la principale différence observée entre les cultivars de tomate de bouche et de tomate d'industrie, malgré des teneurs très variables selon le cultivar. La teneur en matière sèche et en solides solubles sont des paramètres d'intérêt pour l'industrie, car plus elles seront élevées, meilleur sera le rendement des produits. La différence de teneur en sucres totaux entre la tomate de bouche et celle destinée à l'industrie n'est pas significative.

La saveur caractéristique de la tomate résulte d'un équilibre entre les sucres réducteurs (fructose et glucose), les acides malique et citrique et la présence d'acides aminés grâce à leur effet exhausteur du goût et leur saveur caractéristique. Les principaux acides aminés libres retrouvés dans la tomate sont l'acide glutamique, l'asparagine, la glutamine et l'acide  $\gamma$ -aminobutyrique (Sandeï et al., 2019), ils représentent de 20 à 25 g/kg de matière sèche (Yilmaz, 2001 ; Petro-Turza, 1987). En effet la présence d'acide L-glutamique libre, à hauteur de 1,4 g/kg (matière fraîche) dans la tomate (Kato et al., 1989), apporte la composante *umami*, la cinquième saveur qui est décrite comme comparable au goût d'un bouillon de poule légèrement salé, ce goût est retrouvé aussi dans le parmesan et dans la sauce soja entre autres (Roudot-Algaron, 1996). Leurs teneurs dans le fruit sont dépendantes de la nutrition minérale notamment de l'azote et du phosphate (Petro-Turza, 1987). La saveur *umami* joue sur l'acceptabilité des différentes variétés commerciales de tomates et permet l'utilisation de la tomate dans les plats salés.

### 1.2.2. Les micro-constituants

Les premiers pigments rouges commencent à se former au stade tournant, ce sont les caroténoïdes, des molécules liposolubles contenant une chaîne centrale hautement poly-insaturée. Le lycopène est le caroténoïde plus abondant dans la tomate avec des teneurs pouvant varier considérablement selon la variété, le stade de maturité et les pratiques horticoles. Les teneurs en lycopène peuvent aller de 5  $\mu$ g/kg de matière fraîche pour les variétés jaunes à 150 mg/kg de matière fraîche pour les variétés riches en lycopène (Souza et al., 2008), de 33 à 65 mg/kg de matière fraîche pour des variétés rouges cultivées sous serre (Erba et al., 2013 ; Baranska et al., 2006) et de 90 à 110 mg/kg de matière fraîche pour des variétés d'industrie cultivées en plein champs (Sandeï et al., 2019). Le lycopène pourrait

contribuer à la prévention de l'athérogenèse et de la carcinogenèse (Cheng et al., 2017 ; Souza et al., 2008 ; Sesso et al., 2003).

Le processus de fabrication de concentrés et de ketchups augmente les teneurs en lycopène, un concentré de tomate peut en contenir de 180 à 970 mg/kg de matière fraîche, tandis que le ketchup en contient de 68 à 500 mg/kg de matière fraîche (Souza et al., 2008 ; Baranska et al., 2006 ; Beecher, 1998). De plus, le lycopène résiste à la cuisson et bénéficie d'une meilleure biodisponibilité dans les produits transformés que dans le fruit frais. En effet, la transformation de la tomate augmente la biodisponibilité du lycopène, d'une part par la dégradation des parois cellulaires, d'autre part, par l'ajout d'huile dans les sauces cuisinées, puisqu'il s'agit d'une molécule liposoluble (Yu et al., 2019 ; Nasir et al., 2015 ; Heredia et al., 2010).

Un autre caroténoïde important dans la tomate est le  $\beta$ -carotène (un des caroténoïdes provitamine A), il s'agit d'un pigment orangé, qui est un des précurseurs de la vitamine A : 6 mg de  $\beta$ -carotène sont équivalents à 1 mg de vitamine A (Marti et al., 2019 ; CTIFL, 2011). Des pigments jaunes, les xanthophylles, sont présentes également en plus faible teneur, comme la lutéine et la zéaxanthine (CTIFL, 2011). Les teneurs moyennes de  $\beta$ -carotène dans la tomate varient autour de 440 mg/kg de matière fraîche (Baranska et al., 2006).

La tomate contient aussi des polyphénols, notamment la naringénine chalcone avec des teneurs variant de 0,065 à 0,085 g/kg de matière fraîche, la quercétine (de 0,005 à 0,43 g/kg de matière fraîche) et l'acide chlorogénique (de 0,075 à 0,38 g/kg de matière fraîche). D'autres polyphénols sont présents en moindre quantité : la naringénine, la rutine, la myricétine, le kaempférol et les acides férulique, caféique et *p*-coumarique (Marti et al., 2019 ; Serrano et al., 2008 ; Beecher, 1998 ; Davies et al., 1981). Ces composés phénoliques participent à la pigmentation et à la valeur nutritive, en plus de jouer sur l'astringence et l'amertume des tomates (CTIFL, 2011).

La saveur caractéristique de la tomate résulte de l'interaction entre les composés non-volatils mentionnés précédemment (sucres, acides, etc..) et une série de composés aromatiques volatils, générés à partir de la dégradation des lipides, des caroténoïdes, des sucres et des acides aminés. Les composés volatils font objet d'une section de ce manuscrit (§3 page 43).

### 1.3. Panorama économique

#### 1.3.1. Panorama mondial

Le marché mondial de la tomate est l'un des plus importants pour les légumes, il se classe en deuxième position juste après celui de la pomme de terre, avec des échanges internationaux s'élevant à 9 MM USD\$ en 2019 dont 4,3 MM USD\$ en Europe (Workman, 2020). La tomate représente un sixième de la production mondiale de légumes et elle est cultivée pour sa consommation fraîche (salades...) et après cuisson, de façon domestique ou industrielle. Les zones de production sont majoritairement situées dans des zones tempérées avec de longues périodes estivales et des précipitations en hiver (climat méditerranéen). La tomate est aussi produite dans des zones subtropicales (Costa & Heuvelink, 2018).

Entre 1961 et 2019, la production mondiale de tomates a été multipliée par 6,4 passant de 28 à 180 millions de tonnes (Figure 6). Cette progression s'explique par la forte croissance observée en Asie, dont la production de tomates a été multipliée par 15, passant de 7,6 millions de tonnes à 112 millions de tonnes, dans la même période (Frey, 2020 ; FAOSTAT, 2021).

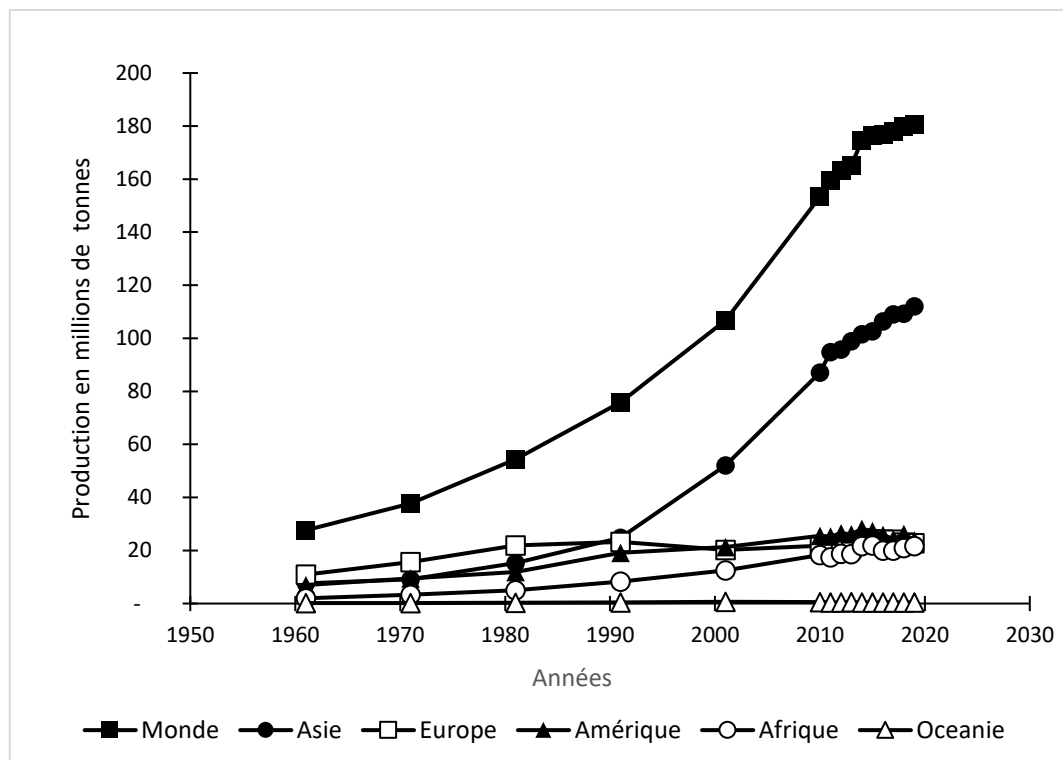


Figure 6 : Evolution de la production mondiale de tomate par continent (FAOSTAT, 2021).

Les pays asiatiques ont augmenté leur production depuis les années 2000, particulièrement la Chine qui avec la Turquie et l'Inde sont responsables de plus de la moitié de la production globale, destinée principalement à la transformation et à l'export (Tomato News, 2014). Depuis le début de la série de données (1960), la Chine occupe la première position (Tableau 3) en termes de surface cultivée, à l'exception de la période entre 1967 et 1970, et entre 1972 et 1976, où les Etats-Unis ont pris le dessus (Frey, 2020). En 2019, la surface cultivée par la Chine a atteint 1 086 771 hectares. (FAOSTAT, 2021).

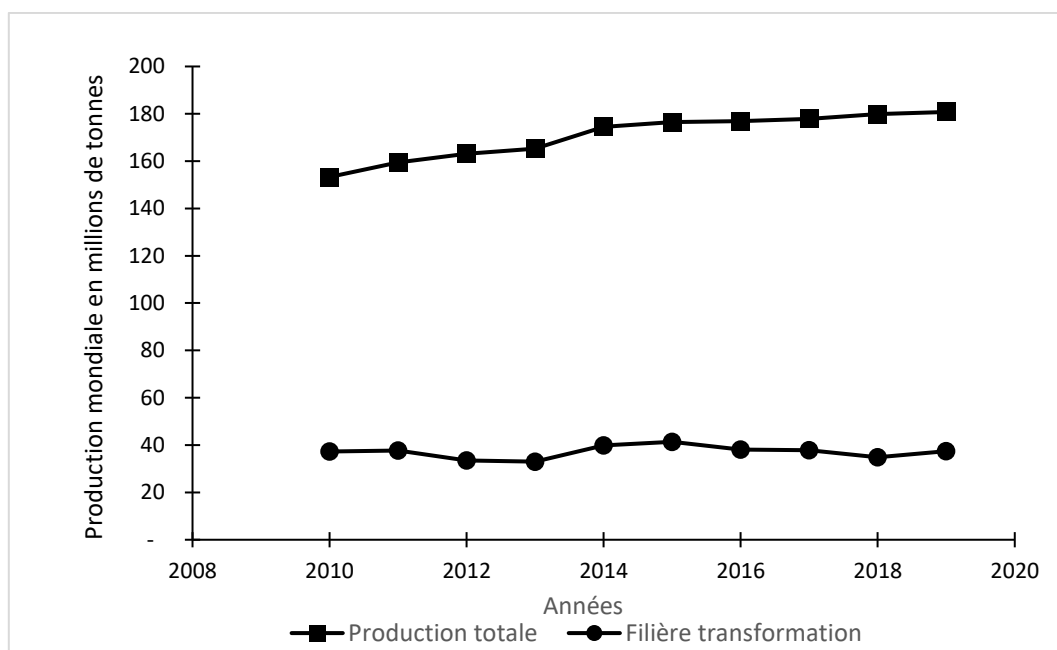
*Tableau 3 : Les principaux pays producteurs de tomate en 2019 (FAOSTAT, 2021)*

RANG	PAYS	PRODUCTION (MILLION DE T)
1	Chine	62,8
2	Inde	19,0
3	Turquie	12,8
4	Etats-Unis	10,8
5	Egypte	6,7
6	Italie	5,25
7	Iran	5,24
8	Espagne	5,0
9	Mexique	4,2
10	Brésil	3,9

La consommation de la tomate est mondiale et elle implique des échanges internationaux. Le Mexique a été le premier exportateur mondial de tomates de bouche en 2017 avec 1,7 millions de tonnes dirigées principalement vers les Etats-Unis. Les Pays-Bas sont le 2<sup>ème</sup> exportateur avec 1,1 million de tonnes, principalement sur le marché intérieur européen, suivis par l'Espagne avec environ 805 000 tonnes (Frey, 2020). En Europe, l'Allemagne, la France et l'Angleterre sont les pays qui importent le plus de tomates provenant du Maroc, surtout dans la période hors saison (de janvier à mars et d'octobre à décembre) (EUROPA, 2017).

L'industrie de la tomate transforme environ un quart de la production totale de tomates pour produire des conserves (concentrés, tomates pelées, jus et pulpe de tomate) et dérivés (soupes, sauces et ketchup) entre autres. En 2019, la production mondiale de tomate a atteint

les 180 millions de tonnes dont 37,3 ont été destinées à la transformation industrielle (WPTC, 2020) (Figure 7).



*Figure 7 : Evolution de la production mondiale totale de tomates versus tomates destinées à la transformation en millions de tonnes (FAOSTAT, 2021 ; WPTC, 2011 ; WPTC, 2015 ; WPTC, 2020)*

La Chine est le premier producteur de concentré de tomates avec 923 000 tonnes en 2019, tandis que l'Italie est le premier dans la production de tomates pelées, avec 1,4 millions de tonnes. Pour les sauces cuisinées, les Etats-Unis prennent le dessus avec 307 000 tonnes (Branthome, 2020).

### 1.3.2. Panorama européen

En Europe, la tomate est la principale culture maraîchère, bien qu'un volume plus important soit cultivé en plein champs et destiné à la transformation (Figure 8). En 2019, 10 millions de tonnes ont été destinées à la transformation contre 7 millions de tonnes dans la filière du frais (European Commission, 2019).

En termes de productivité, la filière du frais est plus performante notamment avec les cultures hors sol des Pays Bas classées en premier avec un rendement de 492 tonnes/ha suivi par l'Angleterre avec 447 tonnes/ha et la Finlande avec 442 tonnes/ha (European Commission, 2019).

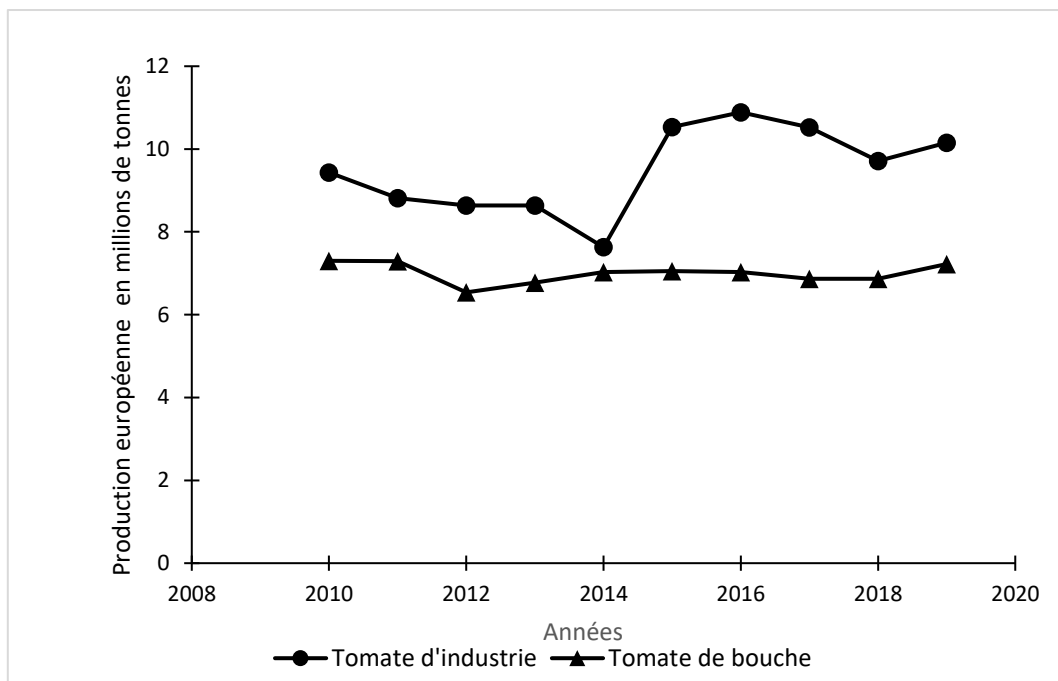


Figure 8 : Evolution de la production européenne des tomates d'industrie et de bouche

En 2019, l'Italie et l'Espagne ont produit les deux tiers des tomates de l'Union Européenne (EUROSTAT, 2021). Ces deux pays produisent des tomates destinées aux deux filières, mais majoritairement pour la filière industrielle. Leurs conditions climatiques favorisent la production de tomates durant toute l'année, même si la majeure partie de la récolte est faite entre juillet et décembre. L'Italie est le leader européen dans la production de tomates d'industrie avec 4,6 millions de tonnes récoltées en 2019, alors que l'Espagne est le premier producteur de tomates de bouche avec 2 millions de tonnes dans la même année (European Commission, 2019).

En Italie, la production de tomates occupe 91 410 hectares en 2019, dans les zones centrale-sud sur les provinces de Foggia, Caserte et Potenza, et au nord du pays, à Parme, Ferrare et Plaisance (Piacenza) (Région Emilie-Romagne). Si la récolte des tomates destinées à la production de concentrés est mécanisée, celle des tomates destinées au marché du frais et à la fabrication de tomates pelées est faite manuellement. L'industrie de transformation de la tomate en Italie se concentre sur des variétés avec de forts taux de matières sèches, à la peau épaisse et avec une maturation groupée. Pour le marché du frais, il s'agit plutôt de variétés précoces et plus juteuses. L'Italie exporte ses produits à base de tomate vers l'Allemagne, l'Angleterre, la France, le Japon et les Etats Unis. Il y a cependant une importation de produits provenant de la Chine, des Etats Unis et de l'Espagne (FAOSTAT, 2021).

En Espagne, la production de tomates d'industrie est complètement mécanisée et se concentre principalement en Estrémadure, responsable des trois quart de la production nationale, dans la vallée de l'Èbre, avec 12% de la production et la particularité d'avoir une récolte antérieure à celle réalisée en Estrémadure. Enfin, l'Andalousie produit et transforme environ 10% des tomates espagnoles. La production nationale s'étendait sur 56 490 d'hectares en 2019. A peu près la moitié de cette surface est en plein champ et destinée à la transformation, alors que les tomates destinées au marché du frais sont plutôt cultivées sous serre (FAOSTAT, 2021 ; Gonzallez et al., 2016).

### 1.3.3. Panorama français

En France, la production (commerciale, c'est-à-dire hors jardins familiaux) de tomates issues des deux filières a totalisé 667 421 tonnes en 2019 sur 5 844 ha réparties en tomates de bouche (3 204 ha dont seulement 994 ha en plein air) et tomates pour la transformation (2 640 ha). La majorité de la production française en 2019 (les deux filières confondues) est issue des Bouches du Rhône (117 221 tonnes) et du Finistère (89 110 tonnes) (AGRESTE, 2020).

Les plantations de tomates destinées au marché du frais se répartissent principalement entre la Bretagne avec 33 %, la Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) avec 21 % et les Pays de la Loire avec 15 % ; tandis que celles destinées à la tomate d'industrie sont localisées soit en région PACA, soit dans le sud-ouest, majoritairement dans le Lot et Garonne (FRANCE AGRIMER, 2019).

## 2. LES PRODUITS DE LA TOMATE

La tomate peut être transformée en jus, en concentré ou en purée (selon la teneur en matières sèches du produit) ou encore vendue sous forme de conserve de tomates (tomates entières pelées, tomates en cubes et pulpe de tomate). Ces produits peuvent être commercialisés directement au grand public, ainsi qu'aux industries agroalimentaires où ils serviront comme bases culinaires à utiliser dans la confection d'autres produits à base de tomate.

Les produits à base de tomates correspondent essentiellement aux soupes, aux sauces préparées et aux ketchups. Dans ces cas, de nombreux autres ingrédients sont ajoutés au produit final, qui est emballé et stabilisé généralement par un traitement thermique.

Le principal paramètre utilisé par l'industrie de la tomate pour le contrôle de qualité de la matière première est la teneur en matières sèches solubles, estimées par réfractométrie (°Brix). Le pH, la couleur et la présence d'hyphes de champignon (évaluée par l'indice Howard) sont aussi pris en compte lors de la sélection d'un lot de tomates qui arrive dans l'usine (SONITO, 2011).

## 2.1. Différentes définitions de produits

Le *Codex Alimentarius* regroupe les normes alimentaires internationales, les lignes directrices et les codes de pratique qui sont utilisés dans le commerce alimentaire international. Proposé par l'Organisation Mondiale de la Santé (World Health Organisation – WHO) et l'Organisation International des Aliments et de l'Agriculture (Food and Agriculture Organisation – FAO) en 1963, ce code participe à la promotion de la qualité et sécurité alimentaire dans le monde entier.

Le Codex Stan 57 (FAO/WHO, 1981a) définit les désignations commerciales « purée et concentré de tomate » selon la teneur en matière sèche soluble naturelle totale, ce qui correspond au niveau de concentration du produit (Tableau 4).

Le terme « coulis de tomate » est la dénomination utilisée pour le produit phare de la Société (Tomacouli™), et sera utilisé au long de ce manuscrit. Il s'agit d'une purée de tomates concentrée jusqu'à atteindre 8°Brix. En effet, il s'agit d'un paramètre de différenciation de la concurrence qui travaille majoritairement avec des concentrations légèrement supérieures.

*Tableau 4 : Différentes modalités de concentrés de tomate prévues par la législation*

Désignation	Teneur de matières sèches solubles
Purée de tomate	Entre 7 % et 24 %
Concentré de tomate	Supérieur à 24 %
Double concentré	Entre 28 % à 30 %
Triple concentré	Entre 36 % et 38 %

Le tableau 5 présente les valeurs nutritionnelles pour les principaux produits de la tomate, extraits de la table de composition nutritionnelle des aliments du Centre d'information sur la qualité des aliments (Ciqual, ANSES). Les valeurs, comme attendu, sont proportionnelles aux

niveaux de concentration des produits. L'ingestion de produits de la tomate est nutritionnellement intéressante grâce aux apports en minéraux, comme le potassium, pour lequel l'ingestion de 100 g de purée de tomate correspond à 40 % des apports journaliers recommandés (AJR) en France, et en vitamines, notamment en vitamine B9 et en vitamine C, pour lesquelles l'ingestion de la même quantité de purée de tomate contribue à 36% et 11% des AJR, respectivement (Legifrance, 1993).

*Tableau 5 : Valeurs nutritionnelles de la tomate et ses produits, exprimés en matière fraîche (Ciqual, ANSES, 2021)*

	<b>Tomate fraîche</b>	<b>Jus</b>	<b>Pulpe</b>	<b>Purée</b>	<b>Concentré</b>
Energie (kJ/kg)	811,0	917,0	1100,0	1990,0	4192,0
Eau (g/kg)	941,0	941,0	930,0	856,0	720,0
Protéines (g/kg)	8,6	8,8	12,0	14,0	44,0
Glucides (g/kg)	24,9	37,2	36,8	75,4	171,0
Lipides (g/kg)	2,6	1,4	<5	4,0	5,3
Fibres (g/kg)	12,0	4,0	18,0	23,8	42,0
Calcium (g/kg)	0,08	0,05	0,2	0,2	0,46
Magnésium (g/kg)	0,10	0,14	0,11	0,3	0,63
Phosphore (g/kg)	0,27	0,2	0,2	0,42	1,03
Potassium (g/kg)	2,56	3,02	2,6	7,98	10,1
Sodium (g/kg)	0,03	2,31	0,27	2,39	1,08
Zinc (g/kg)	0,0009	0,0023	0,0009	0,002	< 0,001
Vitamine E (g/kg)	0,0066	0,0053	0,0130	0,023	0,057
Vitamine C (g/kg)	0,155	0,4	0,1050	0,09	0,026
Vitamine B1 (mg/kg)	0,4	0,5	0,4	1,0	0,8
Vitamine B2 (mg/kg)	0,2	0,3	0,2	0,5	1,0
Vitamine B3 (mg/kg)	6,5	6,7	6,5	13,0	22,0
Vitamine B5 (mg/kg)	2,1	2,5	0,5	2,5	2,0
Vitamine B6 (mg/kg)	0,8	1,1	0,8	1,8	0,9
Vitamine B9 (mg/kg)	0,2	0,1	0,3	0,7	0,6

La couleur rouge des produits de la tomate est due à la présence de lycopène et celle-ci est dégradée lors des procédés de transformation, à cause des températures élevées qui provoquent un léger brunissement dû à la dégradation des sucres et à l'oxydation des caroténoïdes et des polyphénols (Nasir et al., 2015 ; Mudahar et al., 1986). Le brunissement est causé par des traitements thermiques excessifs, par la dégradation de l'acide ascorbique (Mudahar et al., 1986) et par la formation des produits d'Amadori au début de la réaction de Maillard qui a lieu pendant toutes les étapes du procédé (Barringer, 2004 ; Spinnler, 2008).

La texture des produits de tomate est déterminée par les interactions entre la pulpe (particules en suspension) et le sérum (milieu aqueux), leurs caractéristiques biochimiques et leur proportion dans le produit. En règle générale, la prédominance de particules en suspension augmente la viscosité apparente et la consistance du produit (Kubo et al., 2019, Rojas et al., 2019). Les procédés industriels, notamment le *break*, ont un rôle déterminant dans ses propriétés rhéologiques. Par exemple, l'utilisation de températures supérieures à 90°C au moment du broyage induit des produits plus visqueux que ceux traités avec des températures inférieures, comme observée dans des ketchups par Rani & Bains (1987). Cet effet est principalement dû à l'impact de la température sur l'activité enzymatique, ce qui sera discuté plus en détail par la suite.

## **2.2. Procédés de transformation industrielle**

La récolte des tomates d'industrie est faite mécaniquement, à maturité. La totalité des fruits est ramassée en un seul passage. Les usines de transformation sont installées à proximité des champs, car la transformation doit se faire dans les 24 heures suivant la récolte, pour préserver les propriétés organoleptiques.

Le transport des fruits est fait par camion, puis un premier lavage pour retirer les résidus de sol et impuretés est réalisé sous un jet d'eau froide directement dans le camion dès son arrivée à l'usine, ce qui permet de baisser la température des fruits et donc d'arrêter leur détérioration. Ce premier lavage sert aussi à convoier les fruits dans un flux d'eau continu (Figure 9). Ce transport protège les fruits des chocs et permet d'enlever les feuilles et tiges, car elles flottent et sont retenues à divers points de contrôle, tandis que les pierres et fruits pourris coulent. Un deuxième lavage avec des jets d'eau sur un convoyeur vertical a lieu juste avant l'entrée dans la zone de fabrication (Figure 10) (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011).



*Figure 9 : Premier lavage des tomates à gauche et transport hydraulique à droite (Photos : C.P.C.C. Martins)*



*Figure 10 : Deuxième lavage des tomates (Photo : C.P.C.C. Martins)*

Ensuite, une sélection (manuelle et/ou automatisée) est réalisée pour éliminer les corps étrangers et ainsi garantir la qualité des produits finaux. Un tri permet de diriger les tomates vers les différentes lignes de production dans l'usine, selon leurs caractéristiques (taille, présence de petits défauts de coloration, forme et maturité). Pour les pulpes et tomates

pelées par exemple, la sélection des fruits est plus rigoureuse, ils doivent être gros et fermes tandis que pour les concentrés la forme et la taille des fruits ne sont pas des critères importants.

Les tomates trop vertes ou noires sont éliminées au moment du passage dans une trieuse équipée d'un capteur optique (Figure 11). La sélection par taille se fait par passage dans des tapis à orifices calibrés superposés. Bien que les usines soient équipées de trieurs automatisés, il y a souvent une étape de tri manuel, qui permet d'éliminer d'éventuels fruits endommagés qui n'ont pas été rejetés par les machines.



*Figure 11 : Exemple de fruits (à gauche) et corps étrangers (à droite) rejetés après le passage en trieuse optique (Photos : C.P.C.C. Martins)*

### 2.2.1. Les purées et les concentrés de tomate

Un organigramme des étapes de fabrication des purées et concentrés de tomate est proposé dans la figure 12. Après le lavage et le tri, les fruits seront destinés à l'étape du *break*, c'est à dire, le broyage et la cuisson. Selon la température de travail choisie, le broyat de tomate sera classifié comme *hot break* ou *cold break*. Les tomates sont broyées dans une machine couramment appelée désactivateur enzymatique.

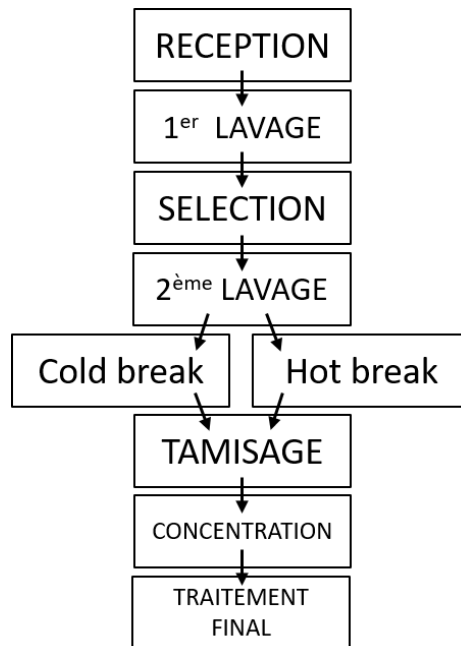


Figure 12 : Organigramme de production des purées et concentrés de tomate

#### 2.2.1.1. Le break : broyage et inactivation des enzymes

Le broyage des tomates est fait en appliquant une température qui influence la texture finale du produit : plus elle sera élevée, plus le produit sera visqueux (Rojas et al., 2019 ; Kubo et al., 2019 ; Galicia-Cabrera, 2007 ; Goodman et al., 2002). En effet, les tomates sont riches en enzymes (pectinéméthylestérase, polygalacturonases) dégradant les pectines. Les pectines sont des polysaccharides présents dans la paroi cellulaire des fruits qui contribuent à leur fermeté. La quantité et la nature des pectines de la tomate fraîche déterminera la viscosité finale des produits transformés. En effet, les pectines contribuent à l'adhésion intercellulaire, dans le produit transformé, ce qui augmente le rendement et évite la séparation de la pulpe et du sérum pendant le stockage (synérèse) (Buergy, et al., 2021 ; Mirondo & Barringer, 2015 ; Canteri et al., 2012 ; Ciruelos et al., 2001 ; Thakur et al., 1996).

Cependant, les températures élevées vont inactiver également d'autres enzymes qui sont importantes pour la formation des arômes : la lipoxygénase (LOX), la peroxydase et l'hydroperoxyde lyase. Elles participent à la formation de composés volatils, par leur rôle dans les réactions d'oxydation des lipides (Yilmaz & Baldwin, 2002 ; Xu & Barringer, 1986). Le sujet des composés volatils sera abordé avec plus de détails dans la section suivante (§2.3).

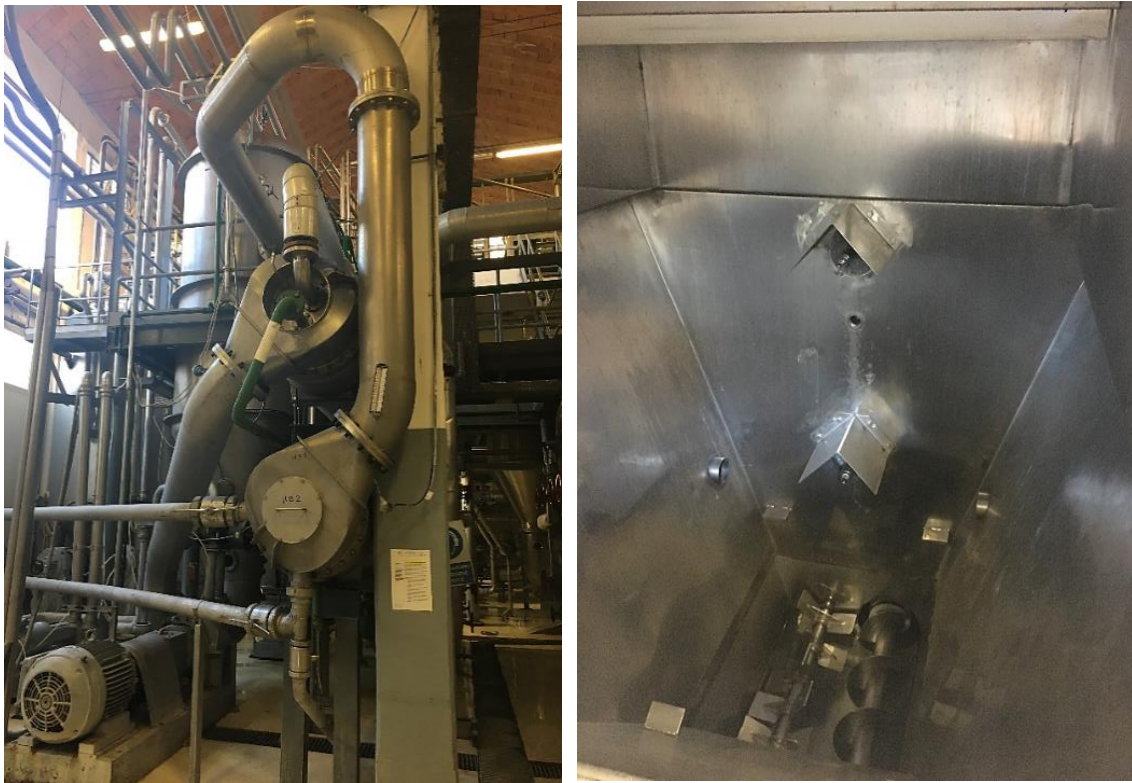
Le *hot break* (HB) consiste en un broyage des tomates simultanément à leur chauffage entre 90 et 95°C. Dans cette gamme de température, les enzymes responsables de la dégradation des pectines sont inactivées, induisant un rendement industriel et une viscosité élevée, caractéristiques recherchées par les industriels pour la production de purées et de concentrés (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Barringer, 2004 ; Anthon & Barret, 2002 ; Goodman et al., 2002 ; Thakur et al., 1996).

Dans le *cold break* (CB) les températures de broyage vont de 60°C à 70°C. Cela favorise l'activité enzymatique et donc la dégradation des pectines, ce qui génère un produit moins visqueux que celui obtenu par *hot break*, voire un rendement industriel moins élevé. Toutefois, une viscosité moins importante est recherchée dans la production de produits plus liquides, comme les jus et les soupes de tomate (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Barringer, 2004 ; Anthon & Barret, 2002 ; Goodman et al., 2002 ; Thakur et al., 1996) ou pour la production de triple concentré. En outre, le *cold break* favorise l'activité de la LOX, enzyme qui participe à la formation de composés volatiles associés à la tomate fraîche (hexanal, (*Z*)-3-hexéanal, (*E*)-2-hexéanal). Les températures moins élevées permettent non seulement de préserver la couleur rouge lors de la concentration (Anthon & Barret, 2002) mais aussi de garder une saveur plus proche de la tomate fraîche. En effet, les jus des tomates CB présentent des concentrations en composés volatils générées par l'activité de la LOX plus élevées que les jus HB (Kelebek et al., 2018 ; Goodman et al., 2002).

L'équipement de *break* est constitué d'un grand entonnoir avec un broyeur à pales et à vis au fond (Figure 13), les pales rotatives agissent comme des marteaux qui écrasent les tomates. La vis d'Archimède en tournant les dirige vers l'étape de cuisson, qui a lieu dans un système de tuyaux équipés d'une double paroi (chauffée par injection de vapeur) et d'une pompe circulaire qui permet la circulation rapide du produit et par conséquent, son chauffage instantané.

Le modèle Eldorado de Rossi & Catelli® (Parme, Italie) est beaucoup utilisé dans l'industrie de la tomate. Grâce à la géométrie particulière de ses échangeurs de chaleur brevetés, ce système offre un débit de recirculation élevé (600 à 800 kg de tomates broyées par minute), avec une température d'entrée d'environ 20°C et chauffage jusqu' à 95°C. La recirculation de

produit est faite avec un ratio 20 : 1, soit 15 à 20 parties de matériel chauffé en circulation pour chaque partie de matériel frais ajouté (GENEMCO, CFT).



*Figure 13 : Désactivateur enzymatique modèle Eldorado (à gauche) et vue intérieure du broyeur à pales et à vis (à droite) (Photos : C.P.C.C. Martins)*

#### *2.2.1.2. Raffinage*

Après le broyage, le jus est tamisé dans une raffineuse afin de séparer la peau, les pépins et toute autre partie indésirable du végétal (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Gould, 1992). La figure 14 montre une raffineuse Butterfly (Rossi & Catelli®, Parme, Italie), le jus arrive à l'intérieur du tambour et il est dirigé par les pales rotatives à travers un tamis circulaire installé à l'intérieur de la paroi. Le jus raffiné sort à gauche dans un tuyau lié à l'évaporateur et la pulpe séparée sort à droite.

Le diamètre des trous de la maille de tamisage peut varier de 0,6 mm à 1,2 mm, en fonction des paramètres de texture souhaités pour le produit fini : une texture plus fine pour la maille la plus fine ou avec une présence marquée des fibres, et un rendu plus rustique pour la maille la plus large. Ce choix impacte également le rendement final du produit, compte tenu de la quantité de pulpe retenue par le tamis (Branthome, 2011 ; Barringer, 2004).



Figure 14 : Raffineuse Butterfly à gauche, tamis circulaires et pulpe séparée à droite (Photos : C.P.C.C. Martins)

### 2.2.1.3. Homogénéisation par haute-pression

L'homogénéisation par haute pression (HPH) est un traitement non conventionnel qui peut être utilisée par l'industrie de la tomate dans la fabrication de ketchups, de jus et de sauces avant le traitement final. Avec des pressions de travail supérieures à 200 MPa, l'HPH est utilisée en général pour obtenir des émulsions alimentaires stables (Rojas et al., 2019 ; Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Colle et al., 2010). En effet, ce traitement engendre des changements dans la forme, l'organisation et la structure des particules en suspension dans les produits de la tomate, avec notamment l'augmentation de la surface de particules soumises au sh (Chevalier-Lucia & Picart-Palmade, 2019 ; Moellants et al., 2013 ; Colle et al., 2010 ; Thakur et al., 1995).

Par conséquent, les propriétés rhéologiques des fluides sont altérées, avec une augmentation de la viscosité des jus de tomate HB décrite par Thakur et al. (1995), et une diminution observée par Bayod & Tornberg (2011) des concentrés de tomate, suite aux changements prononcés dans la microstructure de la suspension. En effet, ce traitement vise à promouvoir une texture lisse et homogène grâce à la diminution du diamètre moyen des particules comme observé dans le jus de tomate (Kubo et al., 2013, Augusto et al., 2012) et dans la pulpe de tomate (Colle et al. 2010).

#### 2.2.1.4. Concentration

Etant donné que le jus de tomate est très riche en eau (environ 94%, Anses, 2021) et possède une faible teneur en matières sèches (6% en moyenne, Barringer, 2004), il devra être concentré, par évaporation sous vide, pour atteindre la concentration cible selon la modalité de produit souhaitée : purée (7 - 12°Brix), double concentré (20 - 24°Brix) ou triple concentré (28 - 38°Brix). L'utilisation du vide permet de travailler à une température moins élevée, ce qui contribue à préserver la couleur et la saveur des produits. Cependant, certains composés aromatiques volatils sont perdus par évaporation (Brennan, 2006). Pour les productions à petite échelle, les évaporateurs à boule ou casseroles sous-vide (« *vacuum pans* ») peuvent être utilisés. Il s'agit du système évaporateur le plus simple, constitué d'un récipient à double paroi avec un couvercle scellé, connecté à une pompe à vide. La zone de transfert de chaleur par unité de volume est réduite, ce qui implique des durées de traitement longues, et de ce fait des pertes considérables des propriétés organoleptiques (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Brennan, 2006 ; Gould, 1992).

Actuellement, l'industrie de la tomate travaille avec des évaporateurs qui fonctionnent avec le principe HTST (*high temperature short time*) comme l'évaporateur T30 (Figure 15). Il s'agit de traitements rapides à des températures très élevées, utilisant des évaporateurs tubulaires à deux ou trois effets. Ce système présente aussi l'avantage d'être peu énergivore, car la vapeur qui est générée dans une cellule d'évaporation, chauffera la cellule suivante. La durée de traitement est réduite, ce qui limite les pertes de couleur et de saveur. Ce type d'évaporateur est connu comme TASTE (*thermally accelerated short time evaporator*) (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Branthome, 2011 ; Galicia-Cabrera, 2007 ; Brennan, 2006 ; Barringer, 2004).



*Figure 15 : Evaporateur vertical T30 Rossi & Catelli® (Photo C.P.C.C. Martins)*

Pour fabriquer des triples concentrés, qui atteignent des viscosités très élevées, les évaporateurs à couche mince agitée sont plus adaptés. Ils se composent d'une cuve à double paroi chauffée à la vapeur, équipée de lames qui raclent la surface à l'intérieur de la coque. Cette coque peut être montée soit verticalement ou horizontalement. Ces évaporateurs ont des coûts d'investissement relativement élevés et de faibles débits. Ils sont utilisés comme unités à effet unique. Ils sont souvent utilisés en fin de procédé lorsque des concentrations élevées de solides solubles sont requises (Brennan, 2006).

#### *2.2.1.5. Traitement thermique final*

Le dernier traitement thermique appliqué aux produits à base de tomate vise leur stabilisation microbiologique et enzymatique, en vue d'une conservation longue à température ambiante, et d'une commercialisation avec une date de durabilité la plus lointaine possible. A ce jour, la législation européenne prévoit deux types de dates de péremption pour les aliments industrialisés : la date limite de consommation (DLC) pour les produits pasteurisés à conservation courte, et la date de durabilité minimale (DDM) (ancienne date d'utilisation optimale) pour les produits stérilisés avec une longue durée de conservation. La DDM établit

la date limite où les caractéristiques organoleptiques (couleur, texture, saveur et arômes) seront optimales et garantit que la consommation du produit au-delà de cette date ne présente pas de danger pour la santé (Règlement (UE) No 1169/2011 ; DGCCRF, 2020).

Le choix du traitement thermique final est basé sur l'effet désiré sur les microorganismes : la pasteurisation (de 60°C à 100°C) pour l'élimination des cellules végétatives et la stérilisation (> 100°C) pour l'élimination des spores bactériennes thermorésistantes, en plus des formes végétatives, ce qui permet une conservation à température ambiante (Wagner et al., 2016 ; Chillet, 2011 ; Lewis, 2006). Les températures de traitement recommandées pour les produits à base de tomate, grâce à son pH acide (3,7 à 4,2), varient de 85°C à 100°C (Ciprovica et al., 2019), ce qui correspond à une pasteurisation. Cependant, les températures de traitement final observées dans les usines visitées pendant la thèse atteignaient 110°C à 119°C<sup>2</sup>.

En pratique, le traitement final des produits de la tomate peut être réalisé en discontinu, directement dans son emballage ou en continu, avant le conditionnement. La pasteurisation des produits emballés en bouteilles et en bocaux en verre se passe dans un tunnel de pasteurisation. Le tunnel est divisé en trois zones, chacune avec des jets d'eau à la température appropriée : chauffage, maintien et refroidissement. Dans la première partie, le produit est chauffé à 95°C, ensuite il se déplacera le long du convoyeur sous des jets d'eau à même température pour le maintien, ensuite il y a la zone de refroidissement, pour éviter la sur-cuisson des produits (Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Lewis, 2006).

La stérilisation en continu est faite dans un stérilisateur tubulaire « *tube in tube* » (Figure 16) ou dans un stérilisateur tubulaire à surface raclée et sera suivie d'un remplissage aseptique. Le produit circule dans un système composé de plusieurs tubes qui sont à l'intérieur d'un grand tube où la vapeur circule, et chauffe ainsi chaque tube (Figure 17). Le traitement dure quelques minutes, à une température qui varie de 105°C à 110°C (Chillet, 2011 ; Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Barringer, 2004).

Pour les produits plus visqueux comme les doubles et les triples concentrés, un échangeur à surface raclée (Figure 17) est préférable, pour faciliter l'écoulement du produit et pour

---

<sup>2</sup> Les températures observées dans les usines où les produits analysés dans ce travail ont été fabriqués arrivent jusqu'à 119°C (110 -115 °C en 2017 ; 105 – 115 °C en 2018 et 114 – 119 °C en 2019).

distribuer la chaleur de façon plus homogène, en évitant également l'accumulation et l'encrassement (Chillet, 2011 ; Branthome, 2011 ; Galicia-Cabrera, 2007 ; Gould, 1992).

Après le passage par le stérilisateur tubulaire, le produit sera conditionné de façon aseptique dans des briques stériles, pour les produits destinés au consommateur final, ou dans des poches aseptiques destinées aux usages industriels. Le remplissage se fait avec un joint étanche à l'air, pour garantir la stérilité. Les emballages laminés (type brique) sont stérilisés avec du peroxyde d'hydrogène à 35 %, chauffé à 90°C, ce qui facilite son évaporation, un jet d'air chaud élimine les excédents de peroxyde dans l'emballage avant l'arrivée du produit. Les sachets plastiques peuvent être stérilisés avec de la radiation ionisante ou ultraviolet (Brennan & Day, 2006).



*Figure 16 : Stérilisateur aseptique « tube in tube » (Photo C.P.C.C. Martins)*

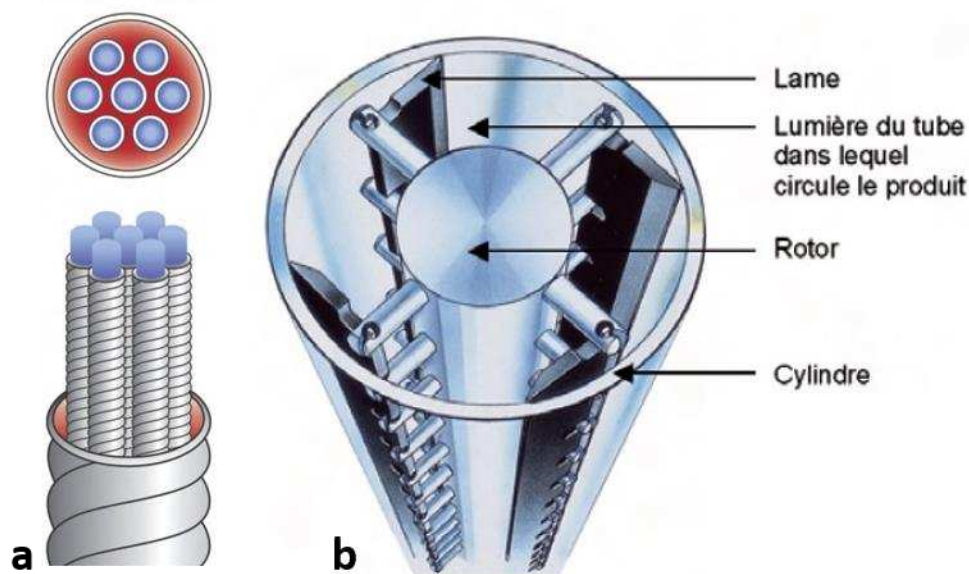


Figure 17 : Schéma tube in tube (a) et schéma surface raclée (b) (Extrait de Chillet, 2011)

### 2.2.2. Les pulpes de tomate

Les pulpes de tomate sont un mélange de tomates en cubes et de jus de tomates (Figure 18). Les fruits sont usuellement pelés par pulvérisation de vapeur sous pression pendant 30 à 60 secondes selon leurs particularités (taille, stade de maturité, variété). Ensuite, ils sont soumis à des jets d'eau froide qui facilitent l'élimination de la peau par un passage sous des brosses ou lanières plastiques qui l'accrochent (Branthome, 2011 ; Motamedzadegan & Tabarestani, 2011 ; Galicia-Cabrera, 2007).

D'autres méthodes de pelage peuvent être utilisées dans la fabrication de tomates en cubes et des tomates entières pelées : un pelage chimique avec des solutions alcalines, c'est-à-dire des jets de solutions de NaOH ou CaCl<sub>2</sub> chaudes, ou encore l'infrarouge (Vidyarth, et al. 2019 ; Ayvaz et al., 2016 ; Barringer, 2004). Ces méthodes sont capables de mieux préserver la texture des fruits, caractéristique importante pour ces modalités, mais sont peu recherchées quand il s'agit d'une pulpe de tomate. En outre, le pelage à la vapeur est moins onéreux et ne génère pas de résidus nocifs.

La découpe des fruits pelés est faite soit par projection contre une grille soit par des lames rotatives, pour une texture plus fine. Le liquide séparé pendant la coupe est récupéré et dirigé vers un évaporateur où il sera concentré (jusqu'à 7 - 12°Brix) et réincorporé aux cubes pour l'obtention d'un mélange de 25-35 % de morceaux et 65-75 % de jus, selon la formulation souhaitée (Galicia-Cabrera, 2007). Enfin, le traitement thermique final est effectué comme décrit précédemment pour les purées et concentrés.

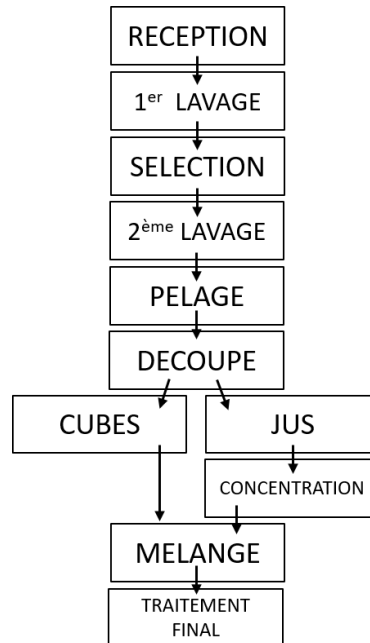


Figure 18 : Organigramme de production des pulpes de tomate

### 2.2.3. Procédés innovants de traitement final

Les traitements thermiques conventionnels sont les méthodes les plus utilisées par les industriels pour assurer la sécurité et la conservation des produits de la tomate. Cependant, ils peuvent induire des changements de leurs propriétés organoleptiques, notamment une perte de la couleur, ainsi que de leurs propriétés nutritionnelles par application de températures élevées (Porretta et al., 1995 ; Dede et al., 2007). D'autres méthodes, *a priori* moins impactantes, ont donc pu être proposées.

### 2.2.3.1. Chauffage ohmique

Le chauffage ohmique utilise la chaleur générée par la résistance des aliments lors du passage d'un courant électrique. Cette technologie se base sur la loi de Joule, qui décrit le transfert d'énergie entre les molécules dans un matériel semi-conducteur. En pratique, dans un système continu (Figure 19), le produit est pompé à travers d'un tube en matériel non conducteur entre deux électrodes et conduit un courant alternatif, ce qui fait augmenter sa vibration moléculaire et par conséquent, sa température (Rodrigues et al.,2019 ; Vicente et al. 2012 ; Lewis, 2006).

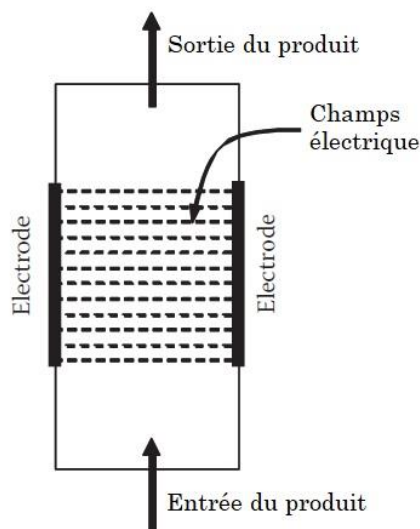


Figure 19 : Schéma d'un réacteur de chauffage ohmique continu (Adapté de Vicente et al. 2012)

La rapidité et l'uniformité de la distribution de la chaleur sont les principaux avantages de ce traitement. Cela diminue le temps de traitement et évite les effets nocifs d'une surcuisson (perte de vitamines, couleur et arômes) (Boldaji et al. 2015). Il exige cependant que les produits soient pompables et sans bulles d'air.

Le chauffage ohmique peut être considéré comme une technologie HTST (*high temperature short time*) et permet diverses applications dans l'industrie agro-alimentaire : blanchiment de végétaux, évaporation, déshydratation et pasteurisation (Castro et al., 2003), évaporation de doubles concentrés de tomate (Fadavi et al.,2018 ; Boldaji et al.,2014 ; Hosainpour et al., 2012), pelage des tomates (Wongsa-Ngasri & Sastry, 2015) et inactivation de pathogènes dans le jus de tomate (Lee et al.,2012).

### 2.2.3.2. Hautes pressions hydrostatiques

Le traitement par hautes pressions hydrostatiques est couramment appelé par son acronyme en anglais : « *high pressure processing* » (HPP) ou son nom commercial « pascalisation ». C'est une technologie alternative aux traitements thermiques conventionnels, moins énergivore, elle a peu d'impact sur les propriétés nutritionnelles et organoleptiques des aliments (Rojas et al., 2019 ; Barba et al., 2019), mais elle ne se prête pas à des procédés en continu.

Ce traitement est basé sur deux principes : l'isostatique qui stipule que la pression sera appliquée uniformément dans toutes les directions, quelle que soit la taille et la forme des particules (contrairement à la chaleur, la pression est homogène dans le produit) et le principe de Le Chatelier, qui implique une réduction de volume quand la pression augmente. En effet l'application d'une forte pression diminue les distances intermoléculaires, ce qui impacte directement les liaisons hydrogène, les forces de Van der Waals et les interactions hydrophobes et électrostatiques (Rojas et al., 2019). La pression induit par ailleurs une augmentation de température d'environ 3°C par 100 MPa liée à un effet de compression adiabatique (Knoerzer et al., 2010).

Le traitement HPP consiste à soumettre le produit emballé à des pressions pouvant atteindre 1400 MPa (les traitements HPP classiques utilisent des pressions entre 200 et 600 MPa), par le pompage d'eau dans une enceinte close (Figure 20). La température de l'eau peut être régulée pour permettre une combinaison de chaleur et pression, bien qu'il soit usuel de travailler à température ambiante.

Ce traitement physique permet d'inactiver les formes végétatives de la plupart des pathogènes et micro-organismes responsables de la détérioration des aliments, qui ne survivent pas aux hautes pressions. Pour la stérilisation, à savoir l'inactivation des spores tels que celles de *Clostridium botulinum* et divers *Bacillus*, il est nécessaire d'appliquer des pressions plus élevées, entre 800 et 1700 MPa, ce qui n'est pas possible avec les équipements industriels actuels. La pascalisation doit donc être accompagnée d'un stockage au froid pour des DLC/DDM de quelques semaines à quelques mois (Tsevdou et al., 2019).

La HPP est utilisée depuis le début des années 2000 dans la stabilisation de préparations à base de fruits (jus, guacamole), de sauces, d'huîtres décortiquées et de produits de volaille car

elle permet d'allonger leur durée de conservation toute en préservant leurs nutriments, couleur et texture (Tsevdou et al., 2019). La teneur en vitamines (A, C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et E) et en caroténoïdes des jus de tomates et de carottes est peu affectée par ce traitement, contrairement à ce qui est observé lors des traitements thermiques conventionnels. En revanche, l'inactivation partielle des enzymes endogènes provoque une évolution des produits au cours du stockage et sa mise en œuvre implique des traitements par batch, ce qui augmente le coût de production (Dede et al., 2007).

Porretta et al. (1995) ont utilisé la HPP à l'étape du *break* dans la production de jus de tomate. Ils ont montré une activité enzymatique résiduelle plus élevée dans les jus de tomate traités par HPP (500 MPa pendant 3 minutes) que dans les jus traités par *hot break*, ainsi qu'une augmentation de la teneur en hexanal, un des composés volatils majeurs de l'arôme de la tomate. L'augmentation de la teneur en composés volatils a également été observée par Viljanen et al. (2011) dans le jus de tomate qui a subi un traitement HPP à 800 MPa pendant 10 minutes à 20°C.

L'effet des différentes combinaisons de température et haute pression sur les propriétés rhéologiques des purées de tomate a été étudié par Verlent et al. (2006). La perte de consistance la plus significative a été observée à 300 MPa pour toutes les températures, alors qu'à 500 MPa, la perte de viscosité a été moindre, pour toutes les températures testées, ce qui s'explique par la présence d'une activité enzymatique résiduelle après traitement à 300 MPa.



Figure 20 : Equipement pour traitement HPP Hyperbaric (Source : [www.foodbay.com](http://www.foodbay.com))

### 2.2.3.3. Ultra Haute Température

Le lait et les jus de fruits sont des produits souvent traités par *Ultra Haute Température*, mais il est peu courant de l'appliquer dans les traitements des produits à base de tomate. Ce traitement est désigné couramment par l'acronyme UHT, issu de l'anglais « *ultra high temperature* », car il met en œuvre une température plus élevée et un temps de traitement plus court que ceux utilisés dans la pasteurisation et la stérilisation conventionnelles. Ainsi son utilisation diminue les pertes nutritionnelles et organoleptiques occasionnées par la chaleur (Galicia-Cabrera, 2007 ; Lewis, 2006).

Le traitement en UHT se fait en plusieurs étapes, une première montée en température, suivie d'un plateau, et puis la deuxième montée en température, avec injection de vapeur directement dans le produit pour atteindre la température de travail (130°C pour les jus de tomate, par exemple) pendant 4 à 5 secondes (Galicia-Cabrera, 2007 ; Lewis, 2006).

Enfin, une étape de refroidissement rapide (« *flash cooling* ») du produit est faite par application d'eau froide et d'une dépression, jusqu'à atteindre environ 30°C pour le conditionnement dans des briques. Cette étape est fondamentale pour la conservation des propriétés nutritionnelles du produit, cependant, l'application d'une dépression dans le refroidissement du produit entraîne la formation du vide, et élimine une partie des composés volatils du produit (Lewis, 2006) raison pour laquelle ce traitement est très peu utilisé aujourd'hui.

## 3. LES COMPOSES VOLATILS

Les composés volatils sont des substances chimiques de faible masse moléculaire (<400 Daltons), à haute pression de vapeur, qui se volatilisent à température ambiante. Ils sont présents dans les aliments à de très faibles concentrations : en tout 1 g/kg de matière sèche dans la tomate, par exemple, mais en très grand nombre, plus de 400 composés volatils ont été identifiés dans la tomate (Davies et al., 1981 ; Petro-Turza, 1986). Les composés volatils de la tomate appartiennent à différentes classes chimiques : aldéhydes, alcools, acides, cétones, esters, composés soufrés et phénoliques, furanes entre autres, avec des chaînes linéaires, branchées ou cycliques (Boylston, 2010).

Dans les végétaux, l'accumulation des composés volatils a probablement évolué pour attirer les insectes et faciliter la pollinisation et la dispersion des graines. Ces composés sont aussi connus pour leurs propriétés antimicrobiennes et répulsives, il s'agit d'un mécanisme de défense, surtout des systèmes reproducteurs des plantes. Les composés volatils des végétaux sont libérés principalement lors de la rupture des tissus (Schwab et al, 2008, Reineccius, 2006 b). Certains interagissent avec les récepteurs du nez humain (Figure 21) et seront donc odorants. Ils n'apportent pas de contribution nutritive aux aliments, mais contribuent à la saveur et aux arômes. Commercialement, les composés volatils trouvent des applications dans les industries pharmaceutique, chimique et agroalimentaire (Schwab et al, 2008). La perception des arômes ne se fait pas par l'addition des différents composés volatils présents mais par les interactions *entre eux* et avec des composés non-volatils comme les sucres, les acides organiques, les sels ou les acides aminés (Rambla et al, 2014).

Les composés volatils participent à la détermination de la flaveur, qui est la perception globale de l'aliment par le goût et l'olfaction (y compris l'arôme rétro-nasal et la stimulation du nerf trijumeau) (Canon, 2013 ; Salles, 2008 ; Yilmaz, 2001). Le nez (Figure 21) possède des terminaisons nerveuses capables de reconnaître les arômes dégagés par les aliments à l'intérieur de la bouche pendant la mastication. La langue est responsable de la détection des goûts (papilles gustatives) et des sensations perçues par les nerfs trijumeaux : la texture (astringent, piquant, irritant, métallique) et la température (Baldwin, et al., 2000)

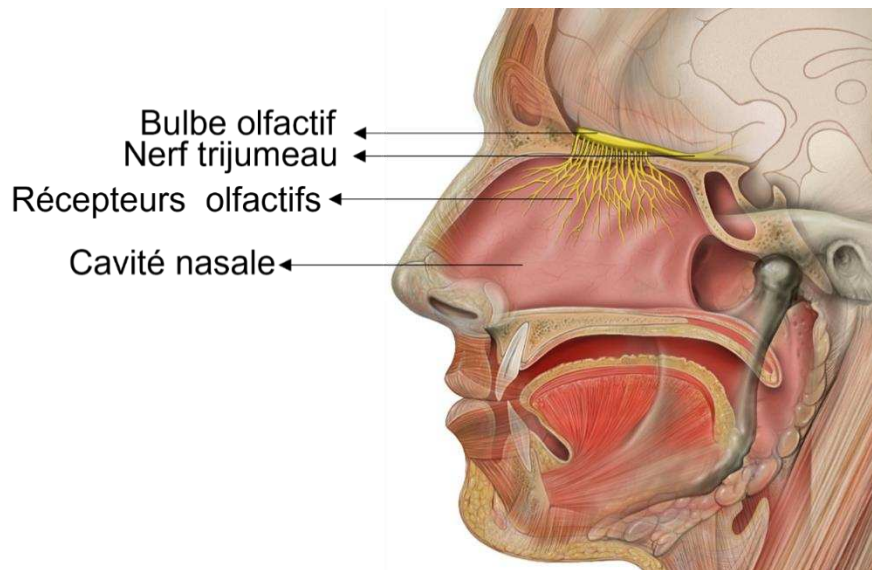


Figure 21 : Le système olfactif (Adapté de : P. J. Lynch, Creative Commons Attribution 2.5 License, 2006)

La frontière entre le goût et l'olfaction n'est pas bien définie : il est difficile de percevoir le goût sans l'intervention des composés volatils par voie nasale ou rétro-nasale, en revanche, il est possible de sentir les odeurs par le nez sans avoir de stimuli à l'intérieur de la bouche (Roudot-Algaron, 1996).

### 3.1. Propriétés physico-chimiques

La volatilité d'un composé est sa capacité de passer du stade liquide au gazeux ; ce qui lui permet d'être odorant. Même si les composés volatils sont nombreux dans les aliments, leur concentration totale reste très faible, ce qui permet de faire une approximation à une solution aqueuse binaire infiniment diluée à laquelle s'appliquera la loi de Henry (Crouzet, 1998), à savoir : « à température constante et à saturation, la pression partielle d'un composé volatil dans la phase vapeur est proportionnelle à la fraction molaire du composé dans la solution liquide » (Henry, 1803). La volatilité d'un composé « *i* » peut être exprimée par sa constante de Henry, donnée par :

$$K_H = \frac{P_s^i}{S_w} \quad (1)$$

Où  $P_s^i$  correspond à la pression de vapeur saturante (Pa) et  $S_w$  est sa solubilité dans l'eau (mol/m<sup>3</sup>).

La pression de vapeur saturante ( $P_s^i$ ) correspond à la pression partielle d'une substance dans la phase vapeur au-dessus d'une phase liquide (échantillon) dans l'espace de tête d'un contenant fermé, elle participe au calcul de la fraction molaire du composé volatil «  $i$  » dans la phase gazeuse ( $Y_i$ ) donnée par :

$$Y_i = \frac{y_i x_i P_s^i}{P} \quad (2)$$

Où  $y_i$  est le coefficient d'activité de  $i$  (sans dimension) qui rend compte des interactions existantes entre les molécules présentes dans le mélange (hydrophobicité, température et pression) ;  $x_i$  est la concentration du composé  $i$  dans le mélange et  $P$  est la pression totale (Crouzet, 1998). L'équilibre entre les phases est régi par un coefficient de distribution (Papet et al., 2010 ; Pawliszyn, et al., 1997) donné par :

$$K_{hs} = \frac{C_h}{C_s} \quad (3)$$

Où  $K_{hs}$  est la constante de distribution d'un analyte entre l'espace de tête (h) et l'échantillon (s),  $C_h$  et  $C_s$  correspondant à leurs concentrations respectives.

Cet équilibre dépend également de la température, de l'agitation et du temps. Ces paramètres sont donc contrôlés lors des méthodes d'extraction de composés volatils dans l'espace de tête, comme la micro-extraction en phase solide (SPME), pour faciliter la volatilisation depuis l'échantillon vers l'espace de tête du flacon.

Puisque la plupart des composés volatils ont une solubilité limitée dans l'eau (Elmore, 2015 a), l'hydrophobicité est souvent utilisée pour les caractériser. Elle est déterminée par la longueur de la chaîne carbonée et par la capacité d'interaction avec les molécules d'eau *via* des liaisons hydrogène, ou bien la polarité du composé. L'hydrophobicité du composé «  $i$  » est couramment estimée par le rapport des concentrations du composé dans l'octanol et dans l'eau, établies après l'équilibre entre les phases, il s'agit du coefficient de partage  $K_{OW}$ , donné par :

$$K_{OW} = \frac{C_{i\ octanol}}{C_{i\ eau}} \quad (4)$$

Par convention le  $\log K_{OW}$  est la mesure de l'hydrophobicité utilisée : si le  $\log K_{OW}$  est positif et élevé, le composé sera considéré comme hydrophobe, car plus soluble dans l'octanol que

dans l'eau ; inversement, si le  $\log K_{OW}$  est négatif, la molécule sera considérée comme hydrophile. Si le  $\log K_{OW}$  est nul, la molécule est soluble de façon semblable dans les deux solvants.

### **3.2. Analyse des composés volatils**

Avant de procéder à l'analyse, les composés volatils doivent être extraits ou isolés de l'échantillon. Le choix de la méthode d'extraction est une étape importante, car elle peut induire des réactions biochimiques et des dégradations chimiques qui peuvent entraîner une perte des composés volatils. Les méthodes d'extraction utilisées pour les matrices végétales peuvent être divisées en techniques utilisant des solvants et les techniques d'espace de tête (Fernandez & Cabrol-Bass, 2007).

#### **3.2.1. Extraction de composés volatils par solvants**

Les méthodes d'extraction liquide-liquide utilisent des solvants apolaires, non miscibles à l'eau, pour extraire les composés volatils des matrices aqueuses comme les fruits. Le solvant doit être choisi en fonction de la nature et de la polarité des composés d'intérêt, ainsi que de leur point d'ébullition, qui doit permettre d'éliminer l'excès de solvant sans perte significative des composés volatils pour obtenir des extraits susceptibles d'être analysés par chromatographie en phase gazeuse (Crouzet, 1998). Les solvants les plus utilisés sont l'hexane, le benzène, l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane (Fernandez & Cabrol-Bass, 2007).

L'extraction est faite par la macération de l'échantillon avec le solvant, sous agitation, suivie par une décantation ou une centrifugation dans le cas de formation d'émulsion. L'extrait doit être prélevé et ensuite concentré par l'évaporation du solvant, typiquement sous flux d'azote, avant l'injection dans le GC-MS pour éviter de polluer la colonne chromatographique. Cette technique peut entraîner des pertes ou des enrichissements sélectifs en certains composés (Fernandez & Cabrol-Bass, 2007 ; Crouzet, 1998). Cette méthode d'extraction a été utilisée avec succès depuis le début des analyses chromatographiques pour déterminer la composition aromatique des tomates (Kreissl & Schieberle, 2017 ; Birtic, et al., 2009 ; Landy et al., 2002 ; Buttery et al., 1989 ; Buttery et al., 1987 ; Hayase, et al., 1984 ; Buttery, et al., 1971).

Puisque l'extraction directe par solvants est une technique longue, avec plusieurs étapes, un système d'extraction accélérée « ASE » (depuis l'anglais : *accelerated-solvent-extractor*) a été développé pour réduire la durée d'extraction. Ce système a été utilisé pour réduire le temps d'extraction de composés volatils de la tomate par Renard et al., (2013). Cependant, les méthodes d'extraction avec solvants restent laborieuses et peu adaptées à de longues séries d'échantillons. En outre, l'utilisation de solvants représente un inconvénient majeur en termes de durabilité, notamment à cause de la gestion de résidus nocifs. Pour ces raisons, des méthodes d'extraction sans solvant ont été développées.

### 3.2.2. Extraction de composés volatils dans l'espace de tête

Il existe différentes méthodes d'extraction de composés volatils dans l'espace de tête du flacon d'analyse, sans solvants, en mode statique (*static headspace*), dynamique (*dynamic headspace*), sous vide (*vacuum headspace*), ou encore des méthodes d'adsorption sur une phase solide, comme la micro-extraction en phase solide, la « *headspace sorptive extraction* » et la « *stir bar sorptive extraction* ».

Les techniques dans l'espace de tête ont la particularité d'intégrer l'extraction et la concentration des composés sans utiliser de solvants. En effet les molécules volatiles sont imprégnées dans un support d'extraction qui remplace le solvant. Ces techniques sont réputées capables de refléter au plus près la perception réelle de la flaveur (Baldwin et al., 2000). Elles reposent sur l'extraction des composés volatils de l'espace de tête du flacon d'analyse, après que l'équilibre entre l'échantillon (phase liquide) et la phase gaz soit atteint. Ces techniques sont simples et peuvent être facilement automatisées, en outre, elles ne requièrent pas de grandes quantités d'échantillon (Fernandez & Cabrol-Bass, 2007).

La micro-extraction en phase solide (SPME, depuis l'anglais *solid-phase-micro-extraction*) a été proposée dans les années 1990 par Pawliszyn et co-auteurs (et développée par la société Supelco®). Cette technique permet de diminuer le temps d'analyse car elle intègre les étapes d'extraction, concentration et injection des composés volatils (Mehinagic & Le Quéré, 2010 ; Burgot & Pellerin, 2003 ; Pawliszyn, et al., 1997 ; Pawliszyn, 1999 a).

Le dispositif d'analyse SPME est constitué d'une seringue munie d'une aiguille dans laquelle une courte fibre (1 à 2 cm de longueur) en silice imprégnée d'un polymère agit comme la

phase stationnaire. La fibre est insérée à l'intérieur du flacon pour extraire les composés volatils de l'espace de tête (Figures 22 et 23) (Papet et al., 2010 ; Burgot & Pellerin, 2003).

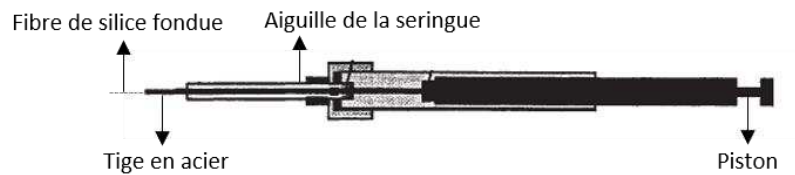


Figure 22 : Dispositif d'analyse par SPME (adapté de Wercinski & Pawliszyn, 1999)

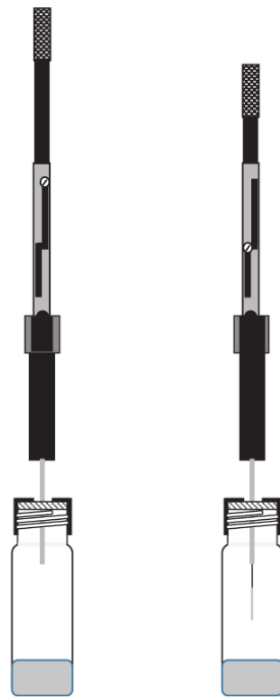


Figure 23 : Illustration de l'extraction en SPME montrant l'injection de l'aiguille et l'exposition de la fibre à l'espace-de-tête du flacon (Elmore, 2015 a)

Sensible à l'état de trace, la SPME s'adapte à des échantillons à l'état solide, gazeux ou liquide, puisque les composés volatils peuvent être extraits depuis l'espace de tête dès lors que l'équilibre entre les deux phases est atteint. La concentration en composés volatils extraits par la fibre sera proportionnelle à leur concentration dans l'échantillon (Papet et al., 2010 ; Burgot & Pellerin, 2003 ; Pawliszyn, et al., 1997 ; Pawliszyn, 1999 a) et dépend du coefficient de distribution dans l'espace de tête  $K_{hs}$  (c.f. §3.1). Le nombre de moles d'analyte adsorbé dans la fibre sera donné par :

$$n = \frac{K_{fh} K_{hs} V_f V_s C_0}{K_{fh} K_{hs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (6)$$

Où  $C_f$  et  $C_h$  sont les concentrations respectives d'un analyte dans la fibre (f) et l'espace de tête (h),  $K_{fh} = \frac{C_f}{C_h}$ .  $V_f$ ,  $V_s$  et  $V_h$  sont les volumes du revêtement de la fibre (f), de l'échantillon et de l'espace de tête, respectivement.  $C_0$  est la concentration initiale de composé dans l'échantillon (Burgot & Pellerin, 2003 ; Pawliszyn, 1999 b).

Alternativement, la SPME peut être réalisée en contact direct avec l'échantillon s'il s'agit d'un produit liquide ou gazeux, avec des temps d'équilibration plus long que dans l'extraction dans l'espace de tête (Figure 24). En outre, ce mode d'extraction abîme la fibre plus rapidement (Pawliszyn et al., 1997 ; Pawliszyn, 1999 b ; Wercinski & Pawliszyn, 1999).

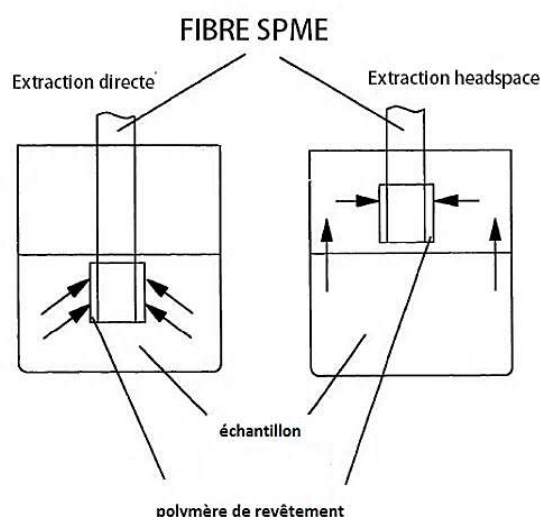


Figure 24 : Modes d'extraction en SPME (Adapté de Pawliszyn et al., 1997)

Dans les deux cas, les composés volatils sont extraits par adsorption sur la phase stationnaire qui devra être choisie selon son affinité pour les composés d'intérêt, à savoir (Papet et al., 2010 ; Vas & Vekey ; 2004) :

- Le polydiméthyl siloxane (PDMS) est adapté aux molécules non polaires avec des masses moléculaires comprises entre 125 et 600 ;
- Le polyacrylate est utilisé pour les molécules polaires semi-volatiles avec des masses moléculaires comprises entre 80 et 300 ;
- Le PDMS/divinylbenzène (DVB) sert à analyser les amines et les composés nitro-aromatiques ;

- Le DVB/carboxen/PDMS est adapté à l'analyse de molécules volatiles et semi volatiles de C3 à C20 ;
- Le carboxen/PDMS sert à analyser des composés à faible poids moléculaire (30 à 225).

La SPME a été utilisée pour la détermination du profil en composés volatils de la tomate fraîche (Wang et al., 2017 ; Cortina et al., 2016 ; Lisanti et al., 2008), des produits à base de tomate (Bendini et al., 2017 ; Aganovic et al., 2014 ; Aguiló-Aguayo et al., 2010 ; Servili, 2000) et plus rarement pour la détermination du profil de composés volatils à la fois des fruits frais et produits transformés (Stingone et al., 2017 ; Feudo et al., 2011 ; Marković et al., 2007).

### 3.2.3. Séparation et identification par GC-MS

Parmi les nombreuses techniques d'analyse qui peuvent être utilisées dans la détermination des composés volatils, la plus utilisée est la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS, depuis l'anglais *gas chromatography mass spectrometry*), cette technique combine la séparation des molécules par chromatographie gazeuse, basée sur la rétention sélective des constituants d'un mélange, avec l'identification des différents constituants par spectrométrie de masse dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Cet équipement (Figure 25) est constitué d'un injecteur chauffé où l'échantillon liquide sera vaporisé (extraction liquide) ou où les molécules adsorbées dans des phases solides (extraction dans l'espace de tête) seront désorbées. Ensuite, les composés volatils sont entraînés à travers la colonne capillaire en silice, qui constitue la phase stationnaire sélective, chauffée selon un programme de températures variant de 5°C à 400°C. Le temps de rétention des molécules est fonction de leurs interactions avec la colonne (Hussain & Maqbool, 2014).

La spectrométrie de masse permet l'identification des molécules qui ont été séparées en sortie de la colonne (Figure 25), où elles sont ionisées le plus souvent par impact électronique, avec l'application d'un courant d'électrons de 70 eV, par convention, ce qui assure la reproductibilité de cette technique avec différents équipements, et permet la comparaison des spectres obtenus avec des bases de données de référence. Les ions sont accélérés par une électrode chargée positivement en direction de l'analyseur quadripôle, qui consiste en quatre électrodes cylindriques où des voltages et radiofréquences sont balayés, ce qui permet la

transmission des ions avec un rapport masse sur charge donné ( $m/z$ ). Seuls les ions à trajectoire stable vont pouvoir traverser le quadripôle et arriver au détecteur, où ils seront séparés en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$  (Elmore, 2015 b ; Arpino, 2007).

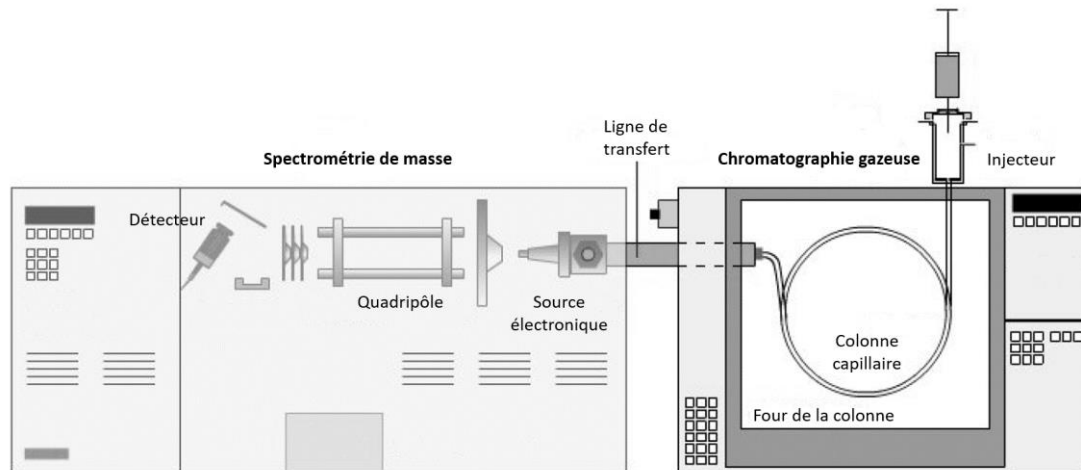


Figure 25 : Illustration d'un GCMS (adapté de Maqbol & Hussain, 2015)

Ce signal est amplifié par conversion électronique pour la construction des spectres et des chromatogrammes par l'ordinateur. La somme des abondances des courants ioniques sera proportionnelle à la quantité du composé dans la source, et son identification est faite par comparaison des spectres de masses obtenus, avec ceux des bibliothèques de référence comme la NIST® (Elmore, 2015 b ; Arpino, 2007).

L'identification des composés peut être confirmée par le calcul des indices de rétention dans une échelle proposée par Kovats, à partir de l'analyse d'alcane (standards chimiques) avec un isotherme et une phase stationnaire spécifiques (Kovats, 1958).

Le calcul des index de rétention linéaires (*linear retention index - LIR*), est fait par la relation :

$$LIR = 100 * \frac{(tri - trn)}{|tr(n+1) - trn| + n} \quad (7)$$

Où :

- *tri* : temps de rétention de la molécule inconnue
- *trn* : temps de rétention de la molécule à *n* carbones située avant la molécule inconnue
- *n* : nombre de carbones

#### 3.2.4. Unités d'odeur

Pour estimer l'impact potentiel d'une molécule sur l'arôme global du fruit, les concentrations des composés volatils peuvent être relativisées par leurs seuils de perception, à savoir : la concentration minimale de composé dans un milieu donné (solution aqueuse, émulsion huileuse ou mélange hydroalcoolique) dans laquelle la molécule est perçue par le nez humain (Crouzet, 1998). Les seuils sont déterminés lors d'une analyse sensorielle réalisée par un jury entraîné de 16 personnes minimum, qui évalue différentes concentrations d'un composé aromatique dans un ordre aléatoire (Ghizzoni, 2019). Même si ces seuils sont déterminés en prenant compte des variations de perception existantes d'une personne à autre, cette approche est tout de même critiquable, car la perception d'un arôme dépend du mélange de composés (volatils ou non) où il se trouve. En effet leur capacité de volatilisation dépend des caractéristiques du milieu et donc ne sera pas identique à celle mesurée dans les solutions préparées avec le composé isolé (Rambla et al, 2014 ; Ghizzoni, 2019).

Cependant, les seuils de détection (Tableau 6) sont utilisés dans la littérature pour estimer l'importance des composés volatils dans un produit ou la puissance aromatique d'un arôme dans une matrice donnée, par le calcul des unités d'odeur données par la formule :

$$Unité\ d'odeur = \frac{\text{concentration du composé dans le produit } \mu\text{g/kg}}{\text{seuil de détection } \mu\text{g/kg}} \quad (8)$$

Il est admis qu'une molécule peut commencer à avoir un impact sur l'arôme à partir d'une unité d'odeur supérieur à 1 (concentration supérieure au seuil de détection) (Reboredo-Rodríguez et al., 2013 ; Baldwin et al., 2000) et est souvent exprimé à l'échelle log («log odor»). Bien que ce seuil ne soit pas absolu, il est une indication importante pour orienter le choix des molécules à étudier en priorité.

Parmi les composés volatils qui ont été identifiés dans la tomate (Tableau 6), la  $\beta$ -damascénone et la  $\beta$ -ionone sont des composés potentiellement très odorants car leur seuil de détection est extrêmement faible, ils peuvent contribuer à l'arôme de la tomate et ses produits même en faible concentration, tout comme le 3-hexène-1-ol, le 3-méthylbutanal, le 3-hexenal, qui possèdent des seuils de détection inférieurs à 1 aux concentrations couramment rapportées dans la tomate ou ses produits. Le diméthyl sulfide contribue particulièrement à l'arôme des produits de la tomate, où il est présent en fortes concentrations (alors qu'il est absent dans les tomates fraîches), car il possède un seuil de détection faible

Tableau 6 : Valeurs des seuils de détection de certains composés retrouvés dans la tomate et produits à base de tomate, en µg/kg

Composé	Seuil de détection
<i>β</i> -damascénone	0,002
<i>β</i> -ionone	0,007
3-hexén-1-ol	0,1
3-méthylbutanal	0,2
3-hexénal	0,25
Diméthyl Sulfide	0,3
2-méthylbutanal	1
1-penten-3-one	1,25
Guaiacol	3
2-isobutylthiazole	3,5
Hexanal	4,5
2-pentylfurane	6
Linalool	6
Eugenol	6
2-hexénal	17
(E)-2-hexénal	17
6-méthyl-5-heptène-2-one	50
Géranylacétone	60
(Z)-3-hexén-1-ol	70
Acide 3-méthylbutyrique	250
<i>α</i> -terpinéol	330
1-hexanol	500
2-phénylethanol	1100
Benzaldéhyde	3500
Furfural	6000

Sources : Ghizzoni, 2019 ; Buttery et al., 1989 ; Buttery et al., 1971.

En général, il faut des concentrations élevées (relativement parlant) pour que les composés volatils soient perçus et contribuent à l'arôme de la tomate et ses produits, c'est le cas de la 6-méthyl-5-heptène-2-one, qui malgré un seuil de détection assez haut, fait partie des composés aromatiques déterminants de l'arôme de la tomate et ses produits grâce à sa présence dans des concentrations particulièrement élevées (détaillées en § 3.4 et § 3.5).

### 3.3. Voies de formation des composés volatils

L'arôme de la tomate est constitué par un mélange complexe de différents composés volatils, dérivés des acides aminés, des lipides et des glucides par différentes voies de formation : la biosynthèse, les voies enzymatiques et la voie pyrolytique. La biosynthèse des premiers composés volatils a lieu au cours de la croissance et maturation des fruits intacts à partir des

acides aminés et des glucides (Figure 26). Les composés volatils secondaires sont formés par l'action enzymatique lors de la dégradation des fruits, par la mastication ou par un processus de broyage, principalement à partir des lipides. Enfin, une troisième voie de formation d'arômes de la tomate a lieu lors des traitements thermiques à partir de la dégradation de différents précurseurs non volatils présents dans la tomate : acides aminés, lipides, glucides, vitamines, etc (Siegmund, 2015 ; Husain, 2010 ; Jiang & Song, 2010 ; Leahy & Roderick, 1999 ;Crouzet, 1998 ; Takeoka, 1999 ; Baldwin et al., 1998). Une partie des composés volatils de la tomate peut être mise en réserve *via* une liaison glycosidique à des sucres, sous forme de glycosides. Ces molécules non-volatiles qui font partie d'une stratégie de protection puisque que ces arômes ne seront libérés qu'après la rupture des tissus lors de la maturation du fruit, ou lors de la mastication. Ces liaisons glycosidiques peuvent aussi être hydrolysées lors de la transformation industrielle (Ho et al., 2015 ; Rambla et al., 2014 ; Tikunov et al., 2010).

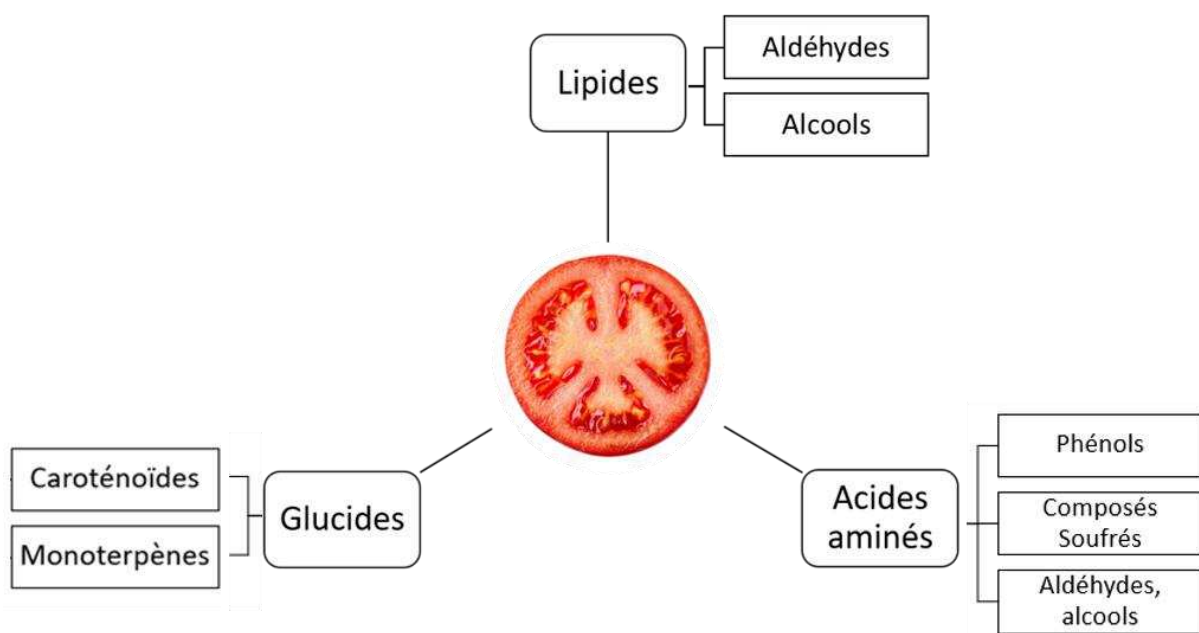


Figure 26 : Principaux précurseurs des composés volatils dans la tomate

### 3.3.1. Composés volatils dérivés des acides aminés

Les acides aminés sont utilisés majoritairement par les végétaux dans la synthèse des protéines, cependant, ils participent également à la synthèse de molécules volatiles

importantes pour les arômes de la tomate. En effet les acides aminés peuvent agir comme des précurseurs directs de composés volatils, pendant la maturation du fruit, après des réactions de déamination, de décarboxylation, de réduction et d'estérification (Siegmund, 2015 ; Boylston, 2010 ; Croteau & Karp, 1994) ou encore agir comme des précurseurs indirects, après leur dégradation grâce à l'hydrolyse ou à la réaction de Maillard (Sanz & Pèrez, 2010 ; Cremer & Eichner, 2000 ; Rizzi, 1999), promues par les traitements thermiques.

#### *3.3.1.1. Formation de composés volatils pendant la maturation du fruit*

Les acides aminés formés par la voie du shikimate, à partir des composés phénoliques, sont précurseurs directs de certains composés volatils de la tomate. C'est le cas de la phénylalanine à l'origine du 2-phényléthanol, et de composés phénoliques eux-mêmes précurseurs d'autres composés volatils importants pour l'arôme de la tomate, comme l'alcool benzylique et le benzaldéhyde formés à partir de l'acide cinnamique, ou l'eugénol et le guaiacol formés à partir de l'acide férulique (Figure 27) (Cerny, 2015 ; Parker, 2015 ; Siegmund, 2015 ; Sanz & Pèrez, 2010 ; Amaral et al., 2010 ; Schwab et al., 2008 ; Reineccius, 2006 b, Buttery & Ling, 1993 a).

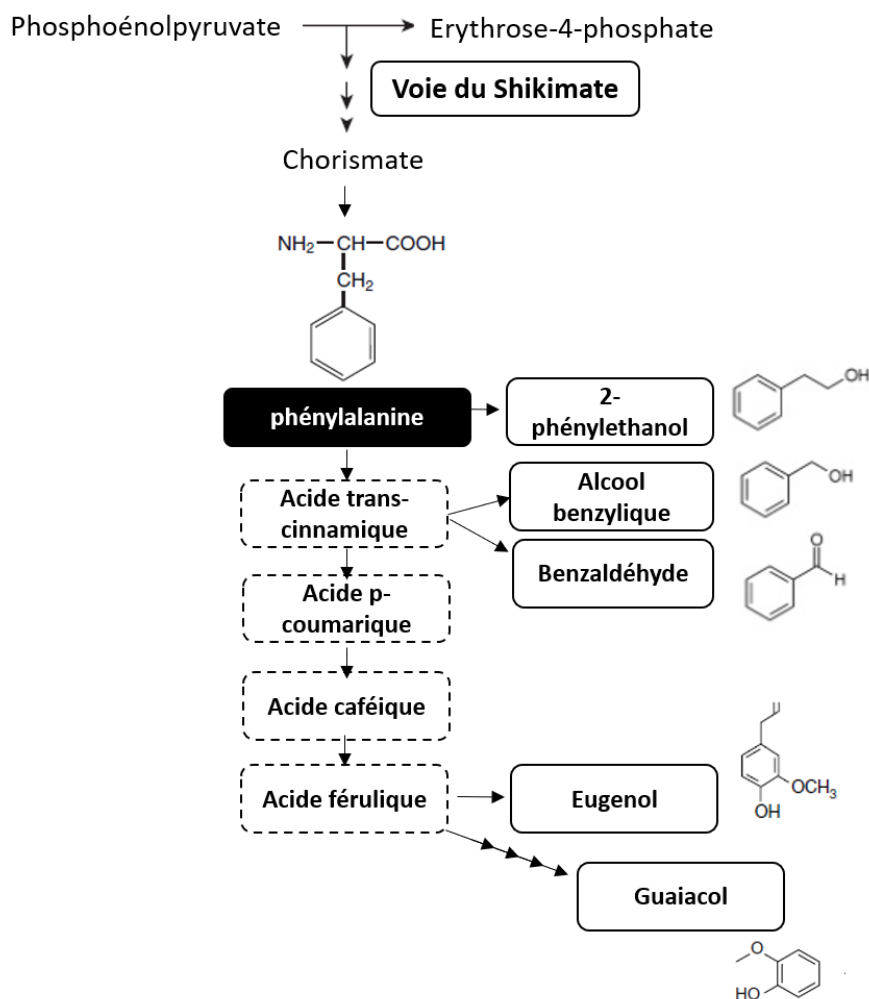


Figure 27 : Arômes formés à partir de la phénylalanine. D'après Parker, 2015 ; Sanz & Pérez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Amaral et al., 2010 ; Croteau & Karp, 1994)

### 3.3.1.2. Formation de composés volatils par dégradation thermique

Les phénols aromatiques peuvent être présents dans les fruits sous forme d'aglycones libres ou liés aux sucres dans des glycosides, dans ce cas, ils doivent être libérés par hydrolyse ou action enzymatique pour être odorants, ce qui est favorisé pendant les traitements thermiques de transformation de la tomate, notamment grâce au pH bas du milieu (Jiang & Song, 2010 ; Cacho & Ferreira, 2010 ; Boylston, 2010 ; Buttery et al. 1990).

Les acides aminés peuvent être dégradés lors de la réaction de Maillard (Figure 28), qui a lieu entre les carbonyles (glucides) et les amines (acides aminés ou protéines). Les produits de cette réaction sont des mélanoidines et des composés non-volatils, qui pourront être précurseurs d'arômes (Cerny, 2015 ; Reineccius, 2006 c), conduisant principalement à la

formation de composés carbonylés et soufrés lors de la cuisson de la tomate (Petro-Turza, 1987).

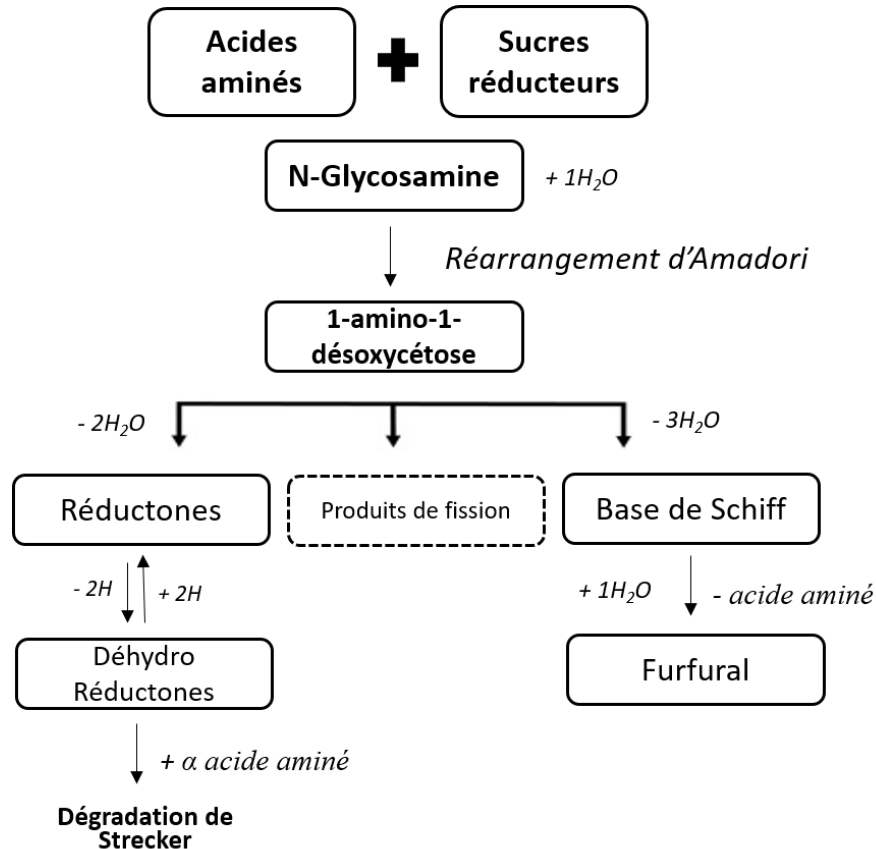


Figure 28 : Schéma simplifié de la réaction de Maillard dans la tomate (D'après Hodge, 1953)

Lorsque la réaction de Maillard se fait à partir de la cystéine, de la méthionine et de la thiamine, elle conduit à des composés volatils soufrés, connus par exemple pour la cuisson de tomates, asperges et pommes de terre (Cerny, 2015 ; Schieberle & Engel, 2002). La forme méthylée de la méthionine, la S-méthylméthionine, présente dans la tomate à hauteur d'environ 2,8 mg/kg (Scherb et al., 2009), est dégradée en diméthyl-sulfide, un composé volatil important pour l'arôme de tomate cuite (Figure 29) (Kim et al., 2018 ; Cerny, 2015 ; Reineccius, 2006 b ; Takeoka, 1999 ; Buttery et al., 1990 a ; Hatula & Granroth, 1974 ; Miers, 1966).

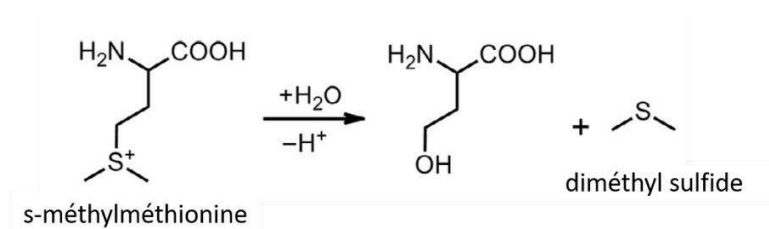


Figure 29 : Formation du diméthyl sulfide à partir de la S-méthylméthionine (Adapté de Cerny, 2015)

La dégradation de Strecker peut avoir lieu suite à la réaction de Maillard, elle est responsable de l'apparition du 3-méthylbutanal et du 2-méthylbutanal dans la tomate, qui sont formés par une désamination suivie d'une décarboxylation de la leucine (Figure 30) et de l'isoleucine, respectivement (Siegmund, 2015 ; Sanz & Pèrez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Amaral et al., 2010 ; Christensen et al., 2010 ; Smit et al., 2009 ; Reineccius, 2006 b ; Schieberle et al., 2000 ; Hoffman et al., 2000). Ces aldéhydes peuvent aussi être présents dans les fruits frais, où leur mécanisme de formation reste encore à élucider, une possibilité étant l'hydrolyse enzymatique des alcools correspondants qui seraient libérés de glycosides lors de la maturation du fruit (Buttery & Ling, 1993 a).

Les produits de la dégradation de Strecker peuvent continuer à évoluer et générer d'autres composés importants pour l'arôme des produits transformés à base de tomate : l'acide 3-méthylbutyrique et le 3-méthylbutanol par l'oxydation ou la réduction du 3-méthylbutanal, respectivement (Parker, 2015 ; Siegmund, 2015 ; Cerny, 2015 ; Sanz & Pèrez, 2010 ; Christensen et al., 2010 ; Smit et al., 2009 ; Rizzi, 1999 ; Yu et al, 1968). Le 3-méthylbutanal serait aussi à l'origine du 2-isobutylthiazole, un composé aux notes aromatiques soufrées, présent à la fois dans la tomate fraîche et dans les produits transformés. Il peut être formé à partir de la condensation du 3-méthylbutanal avec une cystéamine, formée par la décarboxylation de la cystéine (Cerny, 2015 ; Reineccius, 2006 b ; Schieberle & Engel, 2002 ; Buttery & Ling, 1993 a).

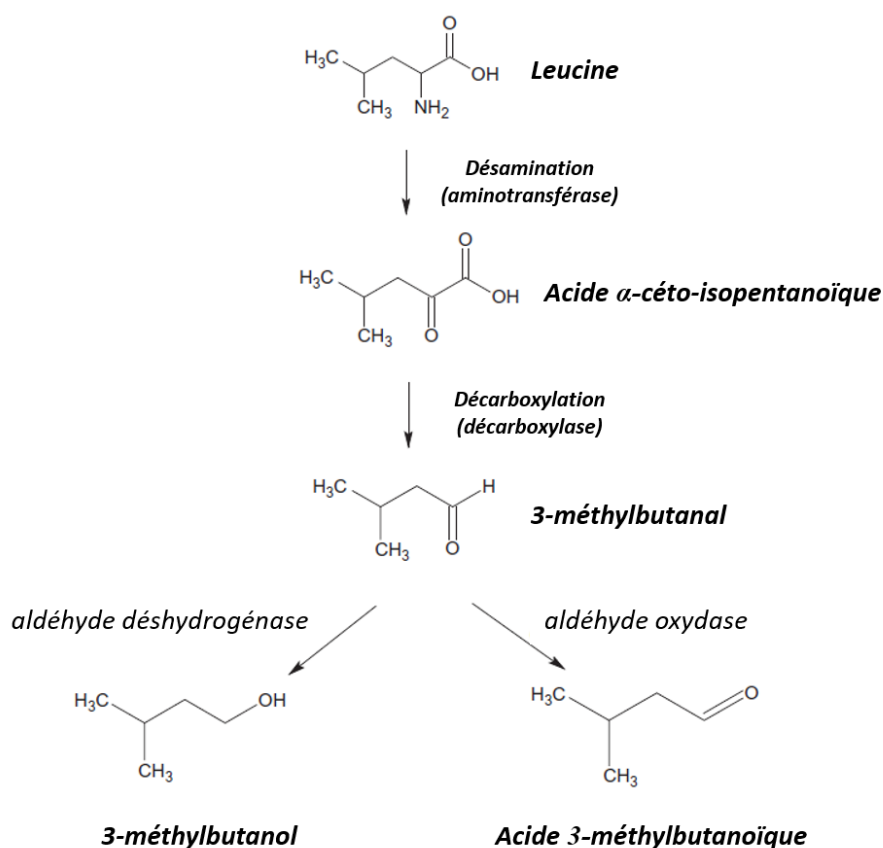


Figure 30 : Formation de 3-méthylbutanal et d'acide 3-méthylbutanoïque à partir de la leucine par dégradation de Strecker (Adapté de Siegmund, 2015)

### 3.3.2. Composés volatils issus des lipides

Les acides gras polyinsaturés sont les principaux constituants de la fraction lipidique de la tomate (Riley et al., 1996), ils sont libérés des phospholipides membranaires par l'action d'une lipase acyl hydrolase à la suite de la décompartmentation cellulaire qui a lieu lors de la maturation du fruit ou après la dégradation des tissus (mastication, transformation industrielle, etc). Les acides gras polyinsaturés (acide linoléique (18 :2), acide linoléique (18 :3) peuvent être ensuite catabolisés soit par  $\beta$ -oxydation, soit par une cascade de réactions enzymatiques (Figures 31 et 32), impliquant la lipoxygénase (LOX), l'hydroperoxyde lyase (HPL) et l'alcool déshydrogénase (ADH).

Cette suite de réactions représente la voie majoritaire de dégradation des lipides dans la tomate et elle est couramment appelée la voie de la LOX (Sanz & Pèrez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Xu & Barringer, 2009 ; Gargouri et al., 2008 ; Reineccius, 2006 b ; Gatfield, 1999 ; Riley

et al., 1998 ; Riley et al., 1996). La voie de la LOX est à l'origine de plusieurs molécules volatiles aux notes vertes, importantes pour l'arôme de la tomate et des produits transformés, comme l'hexanal, le 1-hexanol, le (*E*)-2-hexenal, le (*Z*)-3-hexèn-1-ol, le 2-pentylfurane, la pent-1-èn-3-one, entre autres.

Les LOX sont des enzymes oxydatives qui contiennent un atome de fer non-hème dans son site actif, alternant entre Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Elles ajoutent un atome d'oxygène moléculaire aux acides gras insaturés (C18) de la tomate, dans une position déterminée par sa spécificité : au niveau du carbone 9 dans le cas de la 9-LOX, ou du carbone 13 dans le cas de la 13-LOX, ce qui génère des hydroperoxydes d'acide gras (9 et 13 selon la LOX impliquée) (Shen et al., 2014 ; Chen et al. 2014 ; Sanz & Pérez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Ijima, 2010 ; Gargouri et al., 2008 ; Chen et al., 2014 ; Takeoka, 1999). Ensuite, l'HPL, une enzyme héminique, catalyse une réaction de clivage hétérolytique des hydroperoxydes entre la fonction hydroperoxyde et la double liaison pour former un aldéhyde (C6) et un oxoacide (C12) dans le cas du clivage des 13-hydroperoxydes, et un oxoacide (C9) et un aldéhyde (C9) dans le cas des 9-hydroperoxydes (Gargouri et al. ,2008 ; Delcarte et al., 2000 ; Riley et al., 1996).

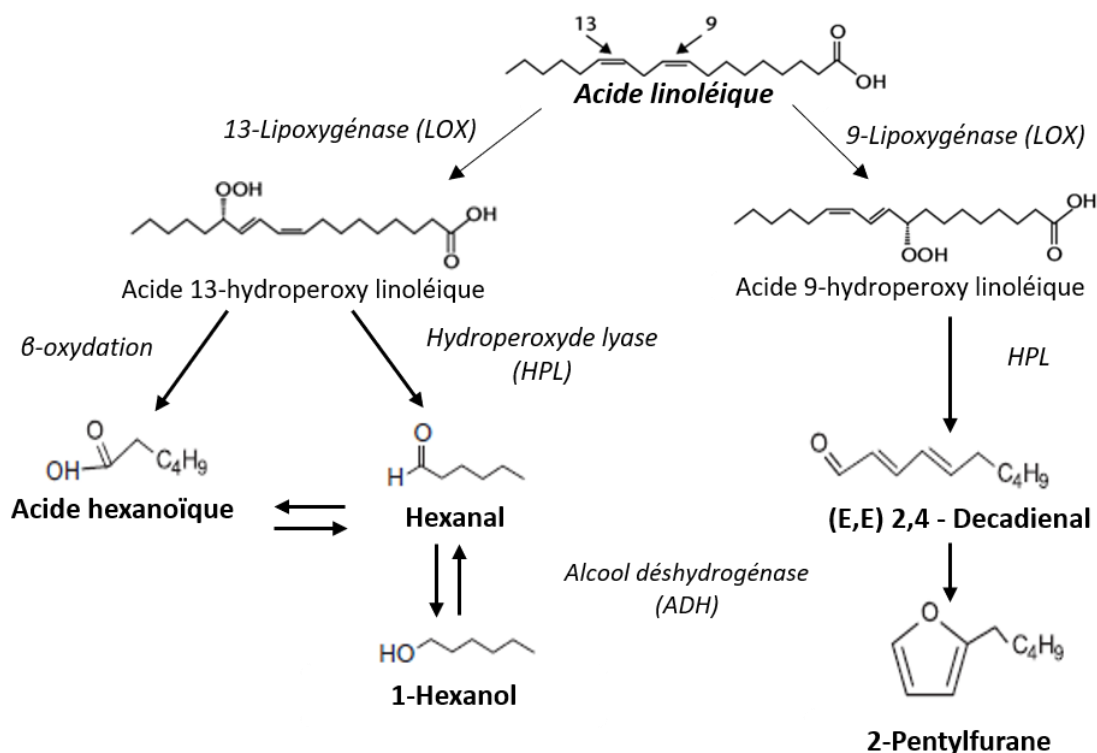


Figure 31 : Schéma de dégradation de l'acide linoléique (18 :2) dans la voie de la LOX. (D'après Husain, 2010 ; Freitas et al.,2010 ; Reineccius, 2006 b).

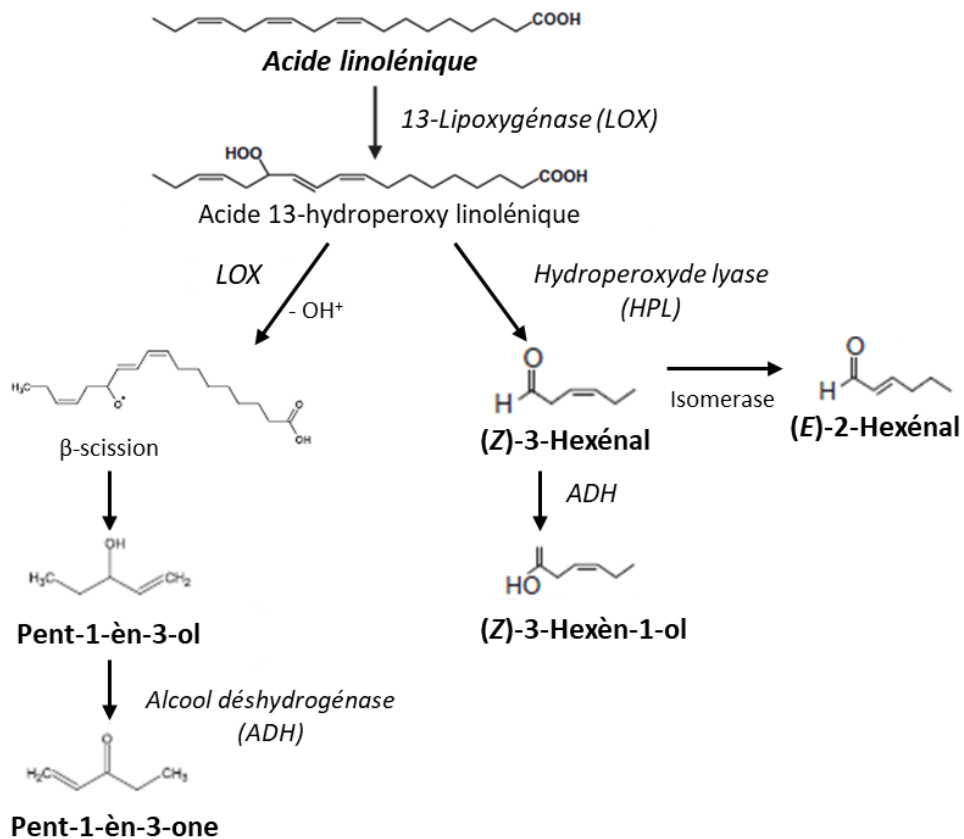


Figure 32 : Schéma de dégradation de l'acide linoléique (18 :3) par la 13-LOX (D'après Shen et al., 2014 ; Ijima, 2010 ; Husain, 2010)

Les aldéhydes pourront ensuite être réduits en alcools, par l'action de l'ADH, la dernière enzyme impliquée dans la voie de la LOX. Elle catalyse la conversion des aldéhydes en alcools en présence d'un co-facteur, et des alcools en aldéhydes, inversement. Le sens de la réaction (oxydation ou hydrogénation) dépend de la disponibilité du co-facteur et/ou de la présence d'inhibiteurs ou activateurs (Sanz & Pérez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Gargouri et al., 2008 ; Delcarte et al., 2000 ; Leahy & Roderick, 1999 ; Riley et al., 1998). La succession de composés volatils générés par cette voie et leur stabilité ou instabilité ont été évalués dans la tomate (§ 3.4.1, Tableaux 7 et 8).

Des composés volatils à 5 carbones peuvent être également formés à partir des hydroperoxydes d'acides gras, par l'action de la LOX suivi d'une β-oxydation (Shen et al., 2014 ; Chen et al. 2014 ; Rambla et al., 2014 ; Xu & Barringer, 2009 ; Baldwin et al., 2000). La double liaison (Z)-3 des aldéhydes comme le (Z)-3-hexenal est instable, il s'isomérisse spontanément en (E)-2-hexenal par l'action de l'énal-isomérase (Gargouri et al., 2008 ; Riley et al., 1998).

### 3.3.3. Composés volatils issus des glucides

Les glucides sont la source principale d'énergie dans un organisme à partir de la glycolyse, ils sont utilisés pour la synthèse des lipides et des acides aminés qui sont eux aussi précurseurs d'arômes. Cette section se concentrera sur les composés volatils issus directement des sucres, à partir du produit final de la glycolyse, le pyruvate.

#### 3.3.3.1. Les terpènes

Les terpènes constituent une famille de molécules aux rôles très variés au sein de la plante. Ils peuvent intervenir dans des fonctions structurales, comme les stéroïdes, dans la photosynthèse, comme les caroténoïdes, ou encore dans les réactions d'oxydoréduction de l'organisme, comme les quinones. Ils sont également précurseurs de molécules importantes pour l'arôme de la tomate (Jiang & Song, 2010 ; Croteau, et al., 2000).

La brique de base de la biosynthèse des terpènes est l'unité isoprène (C<sub>5</sub>) (Figure 33), qui sert également à définir leur classification en : monoterpènes (C<sub>10</sub>), sesquiterpènes (C<sub>15</sub>), diterpènes (C<sub>20</sub>), triterpènes (C<sub>30</sub>), ou encore tétraterpènes (C<sub>40</sub>), dont les caroténoïdes (Husain, 2010 ; Reineccius, 2006 c ; Little & Croteau, 1999).

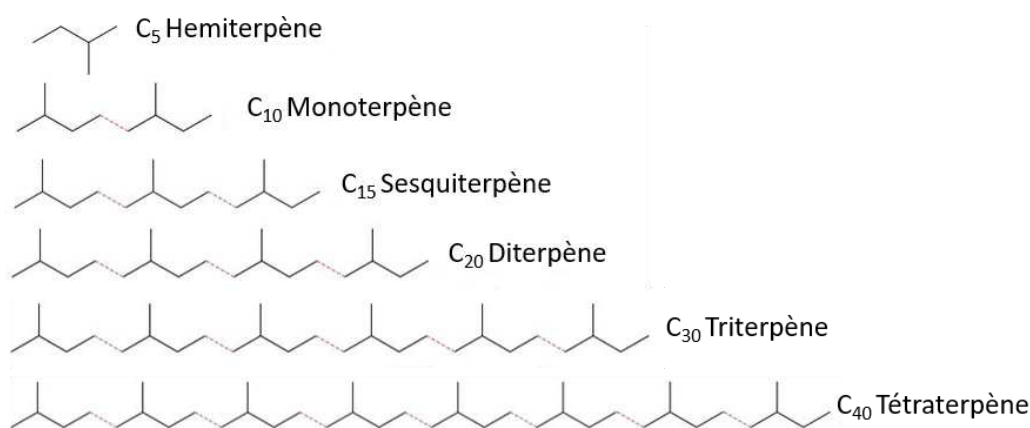


Figure 33 : Classification des terpènes

Les unités isoprènes sont formées dans les végétaux par deux voies de synthèse (Figure 34) : la voie du mévalonate (MVA) qui a lieu dans le cytosol et la voie du méthylérythritol phosphate (MEP) qui se produit dans les plastides. Ces deux voies conduisent à l'isopentenyl diphosphate

(IPP) qui sera isomérisé par action enzymatique (IPP-isomérase) en diphosphate de diméthylallyle (DMAPP) (Siegmund, 2015 ; Osorio et al., 2010 ; Christensen et al., 2010 ; Richard et al., 2001 ; Little & Croteau, 1999).

Le IPP et le DMAPP seront assemblées par des enzymes (prényl synthases) pour former les unités constitutives des terpènes : le diphosphate de géranyle (GPP) est formé par la condensation de l'IPP et du DMAPP par la GP- synthase. Le diphosphate de farnésyle (FPP) est esty formé par la FPP-synthase avec l'ajout d'une unité IPP par condensation électrophile, tout comme le diphosphate de géranylgeranyle (GGPP), qui est formé par la GGPP-synthase. Enfin, ces différentes unités isoprènes se condensent (tête à queue) pour former les différentes familles de terpènes (Figure 35) (Jiang & Song, 2010 ; Sanz & Pèrez, 2010 ; Osorio et al., 2010 ; Christensen et al., 2010 ; Husain, 2010 ; Ijima, 2010 ; Bramley, 2002 ; Little & Croteau, 1999).

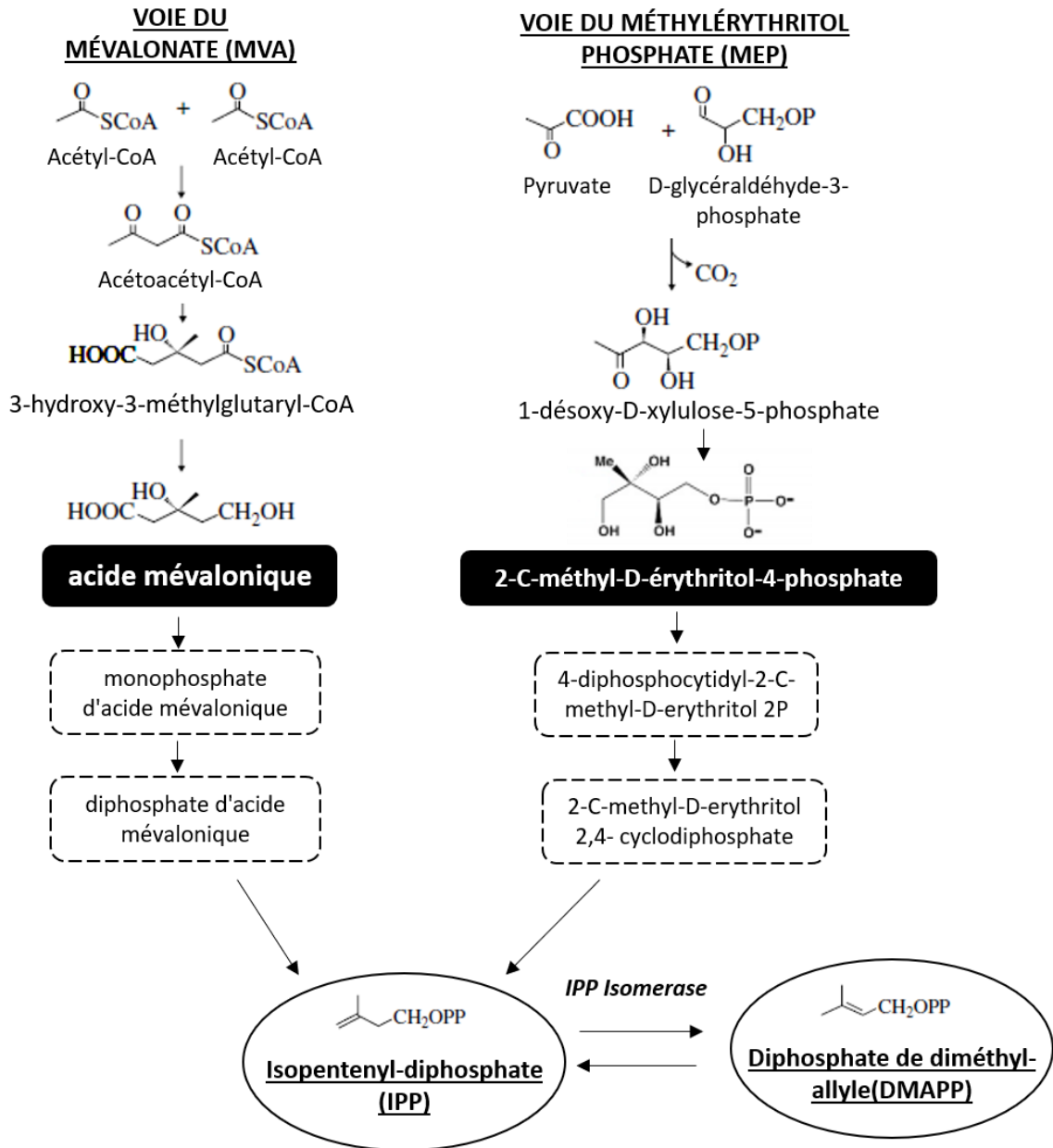


Figure 34 : Voies de formation des unités isoprènes précurseurs d'arômes (D'après Osorio et al., 2010 ; Richard et al., 2001 ; Little & Croteau, 1999)

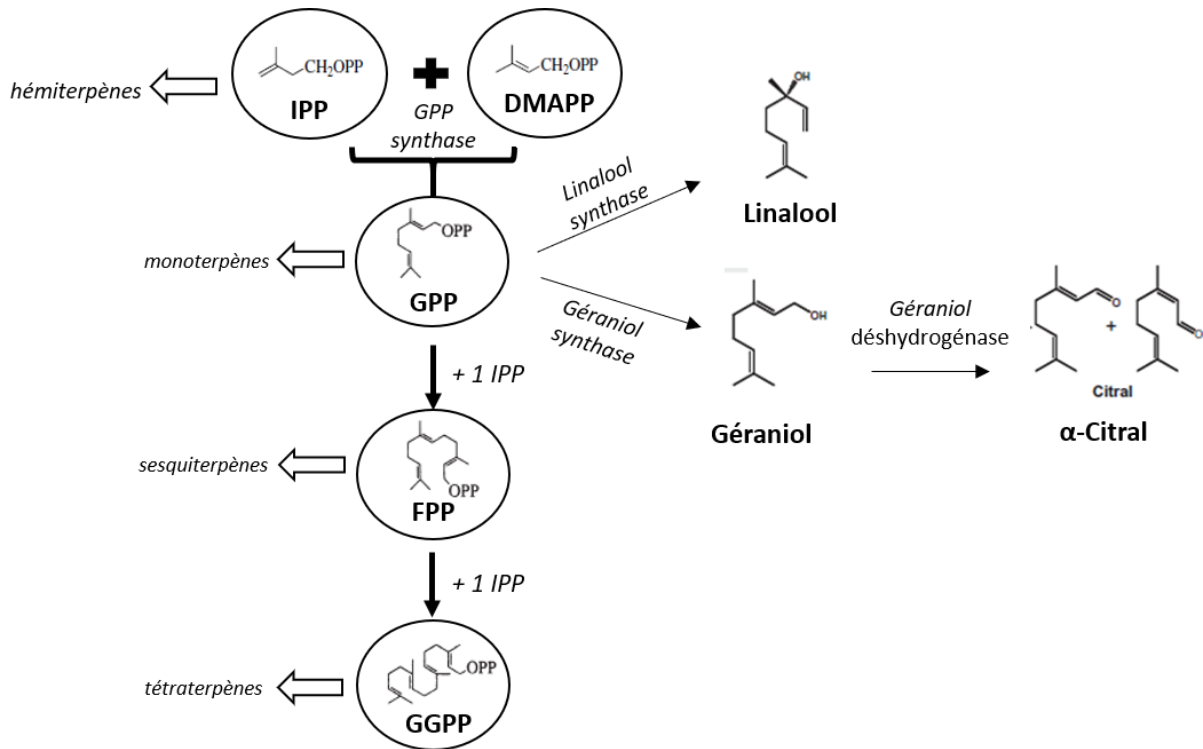


Figure 35 : Formation des terpènes à partir des unités isoprènes IPP. D'après Ijima, 2010 ; Little & Croteau, 1999

La dégradation des terpènes est aussi une voie importante pour la formation d'arômes de la tomate, c'est le cas des caroténoïdes, dégradés par la dioxygénase de clivage des caroténoïdes (carotenoid cleavage dioxygenase - CCD) lors de la maturation du fruit ou des procédés de transformation industrielle. La CCD ajoute un oxygène aux doubles liaisons des caroténoïdes, ensuite rompues, et forme ainsi des cétones odorantes comme la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, la géranylacétone et la farnésylacétone par l'oxydation du lycopène, ou encore, la  $\beta$ -damascénone et la  $\beta$ -ionone par la dégradation du  $\beta$ -carotène (Figure 36).

Les composés aromatiques issus de la dégradation des caroténoïdes peuvent aussi être liés aux sucres sous forme de glycoside, dans ce cas, ils seront libérés par l'hydrolyse qui a lieu lors des broyages (par les glycosidases endogènes) ou des traitements thermiques grâce au pH bas et aux températures élevées. Ce sont donc des composés retrouvés dans la tomate fraîche et dans les produits transformés, notamment la  $\beta$ -damascénone et la 6-méthyl-5-heptèn-2-one (Boylston, 2010 ; Cacho & Ferreira, 2010 ; Salles, 2008 ; Buttery et al., 1990).

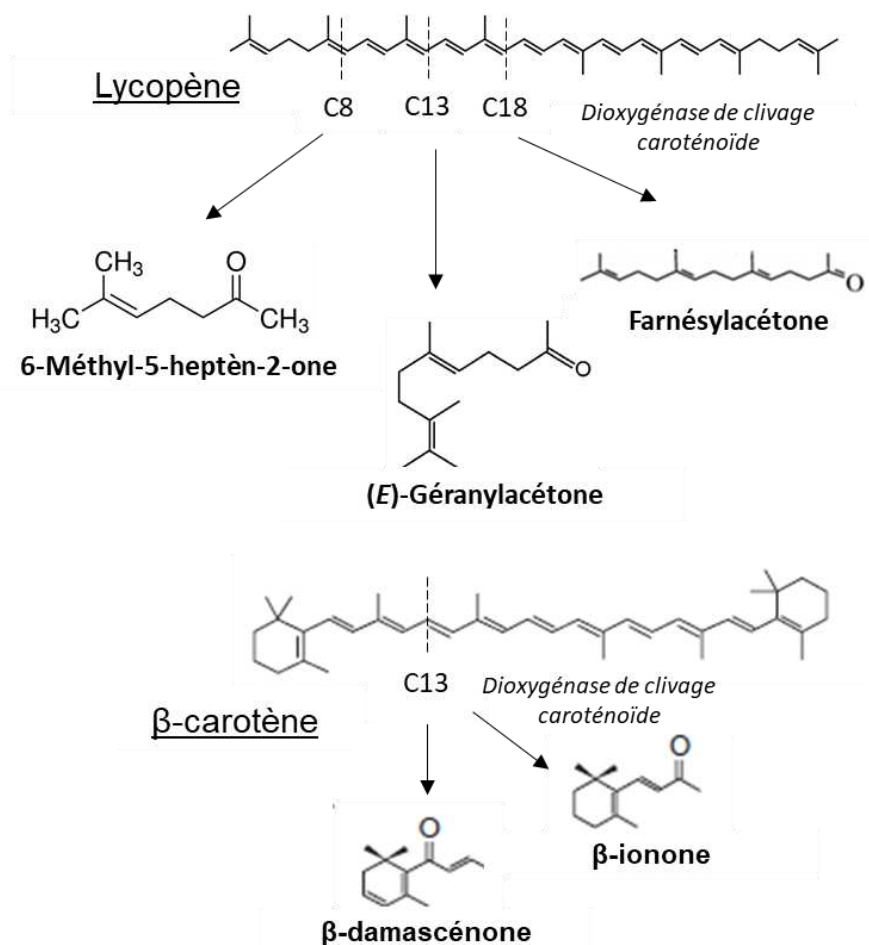


Figure 36 : Formation d'arômes de la tomate par la dégradation de caroténoïdes (D'après Husain, 2010 ; Ijima, 2010)

### 3.3.3.2. Autres produits de la dégradation des glucides

Le furfural est un aldéhyde caractéristique des concentrés de tomate, qui peut être formé soit à la réaction de Maillard (Figure 28), à partir de la réaction entre la L-cystéine et un pentose à la suite de la déshydratation des sucres et produits de la réaction d'Amadori (Ghizzoni, 2019 ; Cerny, 2015 ; Parker, 2015 ; Reineccius, 2006 c ; Rizzi, 1999 ; Hodge, 1953). Le furfural peut être aussi formé par la dégradation de la vitamine C en milieu acide et dans des conditions anaérobies, comme ce qui est observé dans la transformation de la tomate (Yuan & Chen, 1998) et aussi par la caramélisation des sucres, tout comme le 2-furanméthanol (Liu et al., 2021 ; Jo et al., 2018). Les autres composés aromatiques issus de la dégradation thermique des glucides sont les isomères 2 et 3-méthylfurane et la 2-butanone, générées à partir de la glycolyse (Jo et al., 2018 ; Yoneda, et al., 2014). Ils ont été retrouvés dans la tomate (Iwasaki,

et al., 2020 ; Cortina, et al., 2017) et le ratio entre les concentrations de 2-méthylfurane et 2-butanone est un critère utilisé pour évaluer l'arôme de torréfaction dans le café (Vitzthum, 1999).

### 3.4. Composés volatils retrouvés dans la tomate

#### 3.4.1. Composés volatils de la tomate fraîche

La composition aromatique des tomates est influencée par le cultivar, le stade de maturation et les pratiques horticoles. La plupart des arômes est générée au cours de la maturation du fruit comme mentionné en §2.3.3. Bien que plus de 400 composés volatils aient été identifiés dans la tomate fraîche, tous ne contribuent pas de manière significative à l'arôme typique de la tomate (Petro-Turza, 1986 ; Yilmaz, 2001).

Buttery et al. (1987) ont utilisé les *unités d'odeur*, pour définir la contribution de chaque composé volatil à l'arôme de la tomate fraîche, à partir d'une évaluation quantitative de la composition volatile par GC-MS des cultivars industriels cultivés en plein champs aux Etats Unis et des tomates de bouche achetés dans le commerce. Ainsi, ils ont déterminé comme étant les 10 composés les plus importants : le (Z)-3-hexénal, le  $\beta$ -ionone, la pent-1-èn-3-one, l'hexanal, le (Z)-3-hexèn-1-ol, le (E)-2-hexénal, le 2-méthylbutanol, le 3-méthylbutanol, le 2-isobutylthiazole et la 6-méthyl-5-heptèn-2-one selon les valeurs seuils de détection identifiés par Buttery et al., (1971).

Krumbein & Auerswald (1998) ont réalisé une étude avec neuf cultivars d'Amérique centrale cultivés hors-sol dans des serres. Les composés volatils ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse-olfactométrie (GC-O), par analyse des extraits aromatiques dilués (AEDA) ainsi que par une analyse sensorielle quantitative discriminante. Les *log odors* ont été calculés et la plupart des composés majeurs est en accord avec l'étude précédente : (Z)-3-hexénal,  $\beta$ -ionone, hexanal, pent-1-èn-3-one, 2-isobutylthiazole, 6-méthyl-5-heptèn-2-one, (E)-2-hexénal, 3-méthylbutanal, (E)-2-hepténal et le 1-nitro-2-phényléthane. A travers l'AEDA, d'autres composés ont été ajoutés à la liste des composés volatils importants : la 1-octèn-3-one et le méthional. En revanche l'importance du 1-nitro-2-phényléthane n'a pas été confirmée. Dans l'analyse sensorielle conduite par Krumbein & Auerswald (1998), certains composés volatils ont pu être corrélés à des attributs sensoriel : le (E)-2-hepténal a été associé

à l'acidité, le (*E*)-2-hexéanal à l'attribut « tomate » et le (*Z*)-3-hexéanal et la pent-1-èn-3-one ont été corrélés aux attributs « fruité » et « sucré ».

Kreissl & Schieberle, (2017) ont aussi utilisé la GC-O et l'AEDA pour déterminer les composés ayant le plus d'impact dans l'arôme tomate. Ils ont utilisé des tomates de bouche italiennes achetées dans le commerce. Les composés volatils contribuant le plus à l'arôme de tomate fraîche dans cette étude étaient : le (*Z*)-3-hexéanal, le (*E*)-4,5-epoxy-(*E*)-2-decenal, l'hexanal, la « lactone de vin », la pent-1-èn-3-one, la  $\beta$ -damascénone, la 1-octèn-3-one, le (*E,E*)-2,4-decadiéanal, le 3-(méthylthio)-propanal et le (*E*)-2-nonenal.

Les différences entre les composés considérés comme d'importance majeure dans l'arôme de la tomate dans ces études attirent l'attention sur le fait que l'utilisation des seuils de détection pour le calcul des *unités d'odeur* reste une mesure relative. En outre, la composition aromatique de la tomate est dépendante de plusieurs facteurs : le cultivar, le mode de culture, les conditions post-récolte ainsi que l'origine géographique des fruits. Lee et al. (2018) ont étudié l'impact du mode de culture dans la composition aromatique de 4 cultivars de tomates cultivées en tunnel et en plein champs. Ils ont trouvé des différences significatives entre les concentrations de  $\beta$ -damascénone et géranylacétone des tomates issues des deux modes de culture pour tous les cultivars analysés, par contre pour les autres composés les différences n'étaient pas statistiquement significatives pour tous les cultivars.

Cependant, certains composés ont été retrouvés dans les trois études (Buttery et al., 1987 ; Krumbein & Auerswald, 1998 ; Kreissl & Schieberle, 2017) : le (*Z*)-3-hexéanal, l'hexanal et la 1-pentèn-3-one, indépendamment du mode d'analyse utilisé ou des conditions de culture et du traitement post-récolte. Ces trois composés volatils sont formés par la dégradation des lipides, par la voie de la LOX, et constituent donc des composés volatils importants pour l'arôme de la tomate. Différentes études ont été réalisées pour comprendre les mécanismes de cette voie, Buttery & Ling (1993 b) ont réalisé des déterminations de la composition en composé volatils de purées de tomates, 3 minutes après le broyage, et ont pu déterminer quels composés volatils augmentent significativement après macération (Tableau 7). Ils ont observé des évolutions dans les teneurs de plusieurs composés de la LOX mais pas pour tous, notamment pas pour les deux alcools formés par l'action de l'ADH. Les composés issus de la dégradation du lycopène ((*E*)-géranylacétone et 6-méthyl-5-heptèn-2-one) présentaient des évolutions

différentes après la rupture des tissus, tout comme ceux issus de la dégradation des acides aminés (2-isobutylthiazole et 2-phényléthanol).

*Tableau 7 : Comportement des composés volatils après le broyage des tomates (D'après Buttery & Ling, 1993 b)*

<b>Augmentation significative après rupture des tissus</b>	<b>Pas de changement après la rupture des tissus</b>
(Z)-3-hexéнал	(Z)-3-hexén-1-ol
(E)-2-hexéнал	1-hexanol
Hexanal	6-méthyl-5-heptèn-2-one
(E)-2-heptéнал	2-phényléthanol
pent-1-èn-3-one	phénylacétaldéhyde
(E)-géranylacétone	
2-isobutylthiazole	
1-nitro-2-phényléthane	

Boukobza et al. (2001) ont aussi suivi la libération de composés volatils au cours de la macération des tomates pendant 3 minutes et ont montré une augmentation uniforme des composés de la LOX : l'hexanal, le (E)-2-hexéнал et le (Z)-3-hexén-1-ol, le comportement de ce dernier étant différent de ce qui a été observé par Buttery & Ling (1993 b), c'est-à-dire, constant après la rupture des tissus. En revanche, la stabilité de la concentration de la 6-méthyl-5-heptèn-2-one après la rupture des tissus a été observée par les deux auteurs.

La plupart de ces résultats a été confirmée par Rambla et al., (2015), qui ont comparé le profil aromatique des tomates entières, en tranches et mixées, en utilisant la micro-extraction en phase solide d'espace de tête (Tableau 8) après congélation et décongélation. Cette étude a permis de différencier les composés volatils présents dans le fruit intact et ceux formés uniquement après la rupture des tissus. La plupart des composés n'apparaissent que dans les tomates tranchées. Les concentrations des composés de la LOX augmentent de la tomate tranchée à la tomate mixée, notamment le (Z)-3-hexéнал, et la pent-1-èn-3-one apparait uniquement dans la tomate mixée. L'hexanal et le 2-isobutylthiazole, des arômes aux notes vertes, sont présents dans la tomate entière et présentent des comportements différents suite à la rupture tissulaire : l'hexanal a été retrouvé dans des tomates mixées à une concentration 30 fois supérieure à celle des fruits entiers et le 2-isobutylthiazole a disparu après le broyage, contrairement à ce qui a été observé par Buttery & Ling (1993 b). Le 3-méthylbutanal, issu des acides aminés, et la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, issue du lycopène, sont

absents du fruit intact et n'apparaissent qu'après la rupture des tissus. La stabilité de la concentration de la 6-méthyl-5-heptèn-2-one après broyage a été confirmée par les trois études.

*Tableau 8 : Comparaison des concentrations (abondance relative) de certains composés aromatiques dans la tomate entière, en tranches et mixée (Rambla et al., 2015)*

Composé	Tomate entière	Tomate tranchée	Tomate mixée
Hexanal	1,37 ± 0,92	14,82 ± 1,32	33,04 ± 0,76
pent-1-èn-3-one	Absent	Absent	1,61 ± 0,8
3-Méthylbutanal	Absent	17,53 ± 1,05	1,11 ± 0,46
(Z)-3-Hexéanal	Absent	3,63 ± 0,32	43,05 ± 1,96
(Z)-3-Hexèn-1-ol	Absent	0,93 ± 0,24	1,15 ± 0,31
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	Absent	0,41 ± 0,17	0,38 ± 0,10
2-Isobutylthiazole	1,75 ± 0,47	0,47 ± 0,04	0,00

#### 3.4.2. Evolution des arômes au cours de la maturation et stockage

Buttery et al. (1971) ont comparé les compositions aromatiques de tomates aux stades vert mature, tournant et à maturité, et ont démontré que les concentrations augmentent au cours de la maturation (Tableau 9). Il y a notamment un écart important entre les concentrations de (Z)-3-hexéanal des tomates vertes et mures, tout comme pour la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, ce qui s'explique par l'augmentation des teneurs de son précurseur, le lycopène, au cours de la maturation. Les composés issus des acides aminés (2-isobutylthiazole et 1-nitro-2-phényléthane) ont aussi été retrouvés à des concentrations largement supérieures dans les fruits mûrs en comparaison avec les tomates vertes.

*Tableau 9 : Comparaison des concentrations (µg/kg) de certains composés aromatiques à différents stades de maturation de la tomate (Buttery et al., 1971)*

Composé	Vert mature	Tournant	Mature
pent-1-èn-3-one	34	94	550
(Z)-3-hexéanal	800	3000	16000
Hexanal	50	270	3200
6-méthyl-5-heptèn-2-one	1	4	170
2-isobutylthiazole	1	4	110
1-nitro-2-phényléthane	4	4	190

D'autres auteurs ont suivi l'impact du stade de maturation dans le profil aromatique des fruits. Baldwin et al. (1991a) ont suivi l'évolution des composés volatils de tomates de deux cultivars

pendant la maturation (5 stades). Ils ont observé une augmentation globale dans la concentration des composés de la LOX : (Z)-3-hexène-1-ol, (Z)-3-hexenal et (E)-2-hexenal, ainsi que de la 6-méthyl-5-heptène-2-one et du 2-isobutylthiazole, en accord avec l'étude précédente.

Comme vu précédemment, les aldéhydes formés par la voie de la LOX sont importants pour l'arôme de la tomate. Riley et al. (1998) ont voulu clarifier si leur apparition a lieu lors de la maturation des fruits ou uniquement après la rupture des tissus, dans des tomates vertes et à maturité. Pour cela, ils ont mesuré les teneurs en hexanal et (E)-2-hexenal dans les fruits intacts (verts ou mûrs) à la suite de la rupture des tissus. Ils ont trouvé des concentrations d'aldéhydes dans les échantillons de tomates mûres mixées jusqu'à 7 fois supérieures à celles relevées dans les homogénats des tomates vertes. En revanche, quand il s'agit de l'analyse du fruit intact, il n'y a pas de différences significatives entre les deux stades de maturité. Les tomates mûres ont une capacité de génération d'aldéhydes C6 plus importante que les tomates vertes, mais seulement à condition que les tissus soient rompus.

Dans l'étude menée par Birtic et al., (2009), l'impact du stade de maturation sur le profil en composés volatils a été vérifié dans deux cultivars de tomate, cultivés sous serre en France, récoltés et analysés à quatre stades de maturation (vert, tournant, rose et rouge). La concentration de tous les composés volatils augmente au cours de la maturation, sauf pour le méthyl-salicylate, le 2-méthoxyphénol et l'acide (E)-3-hexénoïque qui diminuent. Il y a donc bien un développement considérable d'arômes pendant la maturation des fruits. Cela n'est pas toujours corrélé à l'apparence des fruits, c'est ce qui ont constaté Raffo et al., (2012), lors d'une étude comparative entre les fruits qui ont été récoltés à maturité et ceux qui ont été récoltés au stade tournant et qui ont atteint la maturité à température ambiante. Même si la coloration des fruits était identique, leur profil en composés volatils était différent.

Les tomates d'industrie sont récoltées à maturité et transformées à la suite de la récolte, avec un minimum de temps d'attente. Xu & Barringer, (2009) ont suivi en temps réel l'effet de différentes températures de stockage des tomates dans la libération de composés volatils. Trois températures de travail ont été utilisées (4°C, 23°C et 37°C) pour le suivi et la concentration en hexanal a augmenté de 4°C à 23°C et a diminué de 23°C à 37°C, tandis que

celle du (Z)-3-hexénal a augmenté avec l'augmentation de la température, tout comme la concentration de la pent-1-èn-3-one.

Le stockage des fruits est pratiqué pour les tomates destinées au marché du frais, surtout celles qui sont exportées souvent dans des containers réfrigérés et cela au détriment de leur qualité organoleptique comme ont constaté Renard et al. (2013) lors d'une étude réalisée avec deux cultivars de tomate cultivés sous serre en France, récoltés à maturité et stockés dans deux températures (4°C et 20°C) pendant 30 jours. Le stockage à 4°C a provoqué une perte significative des arômes, qui a pu être en partie récupérée avec un jour de conditionnement à 20°C, si le stockage à 4°C n'a pas dépassé 6 jours. L'impact négatif de la réfrigération sur l'arôme des tomates a été confirmé par des études ultérieures (Farneti et al., 2015 ; Wang et al., 2017).

#### 3.4.3. Corrélations entre les teneurs en composés volatils et l'analyse sensorielle

La relation entre des données analytiques et sensorielles est très complexe, et pas toujours stable entre les différentes études. Cependant, certaines études ont pu trouver des corrélations significatives, comme Baldwin et al. (1998) qui ont réalisé des analyses sensorielles descriptives avec panel entraîné combinées à la détermination des composés volatils de différents cultivars de tomate pendant 3 ans. La première année, l'acceptabilité globale des fruits et la douceur étaient négativement corrélés aux teneurs en (Z)-3-hexén-1-ol et (Z)-3-hexénal respectivement. La (E)-géranylacétone présentait une corrélation positive avec l'attribut goût typique de tomate et l'hexanal avec l'acidité.

L'année suivante, le (Z)-3-hexén-1-ol a été positivement corrélé à la douceur et au descripteur fruit mûr, tandis que le (E)-2-hexénal avait une forte corrélation positive avec la douceur et la note verte/herbacée. L'hexanal était à nouveau corrélé à l'acidité, cette fois en arrière-goût, tout comme le 2-isobutylthiazole. L'amertume et la note de fruit murissant ont été corrélés au (Z)-3-hexénal et l'astringence et l'amertume en arrière-goût corrélés à la pent-1-èn-3-one.

Enfin, la troisième année, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one était positivement corrélée au goût typique de tomate, le (Z)-3-hexénal et le (E)-2-hexénal négativement corrélés à la douceur (avec une corrélation positive du premier au goût salé), tandis que la (E)-géranylacétone était positivement corrélée à la douceur, le (Z)-3-hexén-1-ol corrélé à l'arôme d'agrumes. Malgré

des différences observées entre les trois années, les résultats globaux indiquent les composés volatils importants dans la flaveur de la tomate est en accord avec les études précédentes : l'hexanal, le (Z)-3-hexéanal, le (E)-2-hexéanal, la (E)-géranylacétone, la 6-méthyl-5-heptène-2-one, la pent-1-ène-3-one, en particulier.

Abegaz et al., (2004) ont déterminé des composés volatils et non-volatils des tomates et ont réalisé une analyse sensorielle descriptive de 6 lignées de sélection de tomate. Ils ont trouvé des corrélations significatives entre certains composés volatils et des notes aromatiques (Tableau 10). La régression linéaire était statistiquement significative ( $P=0.1$ ) pour la corrélation de la perception de l'acidité et du goût salé avec le (E)-2-hexéanal, contrairement à l'étude précédente (Baldwin et al. 1998) et de l'hexanal avec la sensation d'astringence. La 6-méthyl-5-heptène-2-one a pu être corrélée à la perception du goût salé typique de la tomate, et aux sensations d'astringence et de piquant comme dans l'étude de Baldwin et al. (1998).

*Tableau 10 : Coefficients de la corrélation de Pearson ( $P \leq 0.10$ ) entre les données analytiques et les descripteurs sensoriels évalués (D'après Abegaz et al.,2014)*

Composé volatil	Vert/herbacée	Fruité
Hexanal	0,56	0,54
(Z)-3-hexéanal	-	0,64
(Z)-3-hexénol	0,59	-
Geranylacetone	0,61	-
6-méthyl-5-heptène-2-one	0,54	-
pent-1-ène-3-one	0,55	-

Causse et al. (2002) ont étudié les corrélations entre les *loci de traits quantitatifs* dans les tomates avec des paramètres de qualité chimique, 12 composés volatils et des analyses sensorielles descriptives. Ils ont rapporté des corrélations significatives ( $P < 0.05$ ) mais faibles entre certains volatils et les descripteurs sensoriels. Ainsi des corrélations négatives ont été observées entre la 6-méthyl-5-heptène-2-one et le goût sucré, l'intensité globale et la note de bonbons et également entre l'eugénol et le goût acide, l'intensité globale, les notes d'agrumes, de citron et de bonbons. Le pentanal a présenté des corrélations positives avec les descripteurs sucré, bonbons et citron ainsi que l'intensité globale. Cependant dans cette étude, aucune corrélation significative n'a été trouvée pour les composés de la LOX cités dans les études précédentes.

Tandon et al. (2003) ont aussi corrélé les composés volatils identifiés dans 12 cultivars de tomates aux descripteurs de l'analyse sensorielle descriptive. Encore une fois, il n'y a pas eu de corrélation significative pour les aldéhydes C6 de la LOX. En revanche, ils ont trouvé des corrélations négatives entre le (*E*)-2-heptenal et la note verte, et entre la pent-1-èn-3-one et la sensation métallique. Le 2-isobutylthiazole quant à lui a été positivement corrélé à la sensation de piquant et aux goûts sucré et fruité.

La corrélation entre les analyses sensorielles et les concentrations en divers composés volatils n'est pas évidente. Les résultats des différentes études ne sont pas toujours répétables ni même convergents. Il est difficile de corréler des concentrations analytiques avec la perception humaine des arômes en bouche, le fruit de l'interaction complexe entre les différents composés volatils et non-volatils, qui sera influencée également par les sensations en bouche.

### **3.5. Composés volatils des produits à base de tomate**

Si les arômes présents dans la tomate fraîche ont été amplement étudiés, ce n'est pas le cas pour les produits à base de tomate. Les composés volatils présents naturellement dans la tomate fraîche (biosynthèse) participent à la composition du profil aromatique des produits transformés qui se construit à partir : du broyage (réactions enzymatiques), de l'évaporation d'une partie des arômes fruités naturels présents dans le fruit, de la formation d'arômes à partir de la dégradation d'autres molécules (composés aromatiques, pigments, acides aminés, entre autres). Les composés volatils formés à la suite de la cuisson comme le furfural et le diméthyl sulfide (notes de panification et soufre) sont absents dans la tomate fraîche, puisqu'ils se retrouvent uniquement dans les produits transformés. Ils peuvent être considérés comme des marqueurs du traitement thermique des tomates.

Le *break* est la première étape de la transformation des tomates. Il s'agit de l'étape la plus importante dans la formation des composés volatils, car c'est lors de la rupture cellulaire que les enzymes retrouvent leurs substrats et peuvent agir, ce qui favorise la libération des arômes des glycosides par exemple, ou la voie de la LOX. La température appliquée à cette étape est fondamentale dans la conservation de l'activité de la LOX (*cold break*), responsable de la génération des aldéhydes qui donnent aux produits transformés des notes vertes rappelant l'arôme de tomate fraîche, ou dans son inactivation (*hot break*). Buttery et al. (1971) ont

étudié l'effet du broyage des tomates en purée, et comparé les composés volatils (extraits par distillation sous vide) des purées et d'un mélange de tomates coupées en quarts et d'eau (sans broyer les tomates). Les concentrations en hexanal, 2-hexéanal et (*E*)-géranylacétone, étaient plus élevées dans les purées que dans les quartiers de tomates. Le broyage à température ambiante a favorisé l'action enzymatique et la dégradation du lycopène, expliquant des concentrations plus élevées de composés volatils issus des pigments dans les purées.

Markovic et al., (2007) ont comparé les profils aromatiques moyens de tomates fraîches avec ceux de tomates en cubes, de jus, de purées et de concentrés (Tableau 11). Les échantillons de produits transformés étaient commerciaux et ne sont donc pas issus des tomates analysées. La tendance pour le devenir des composés volatils issus de la voie de la LOX, comme le (*Z*)-3-hexéanal, et l'acide hexanoïque, est claire avec une diminution marquée des teneurs de la tomate fraîche au produit le plus concentré, malgré les différents niveaux de concentration des modalités<sup>3</sup>, avec une augmentation jusqu'au jus du (*Z*)-3-hexène-1-ol mais qui finit par disparaître dans les purées et concentrés. Il n'en va pas de même pour les arômes issus des acides aminés, dont les concentrations ne semblent pas être modulées d'une même manière. Une perte importante de 2-isobutylthiazole a été observée entre la tomate et le concentré. Quant aux composés issus de la dégradation des caroténoïdes, ils ne présentent pas tous une même tendance, la concentration de la 6-méthyl-5-heptène-2-one diminue de la tomate fraîche au produit plus transformé, tandis que celle du linalool varie peu.

*Tableau 11 : Comparaison des abondances moyennes (équivalent standard interne) de certains composés aromatiques dans la tomate fraîche et des produits à base de tomates (Markovic et al., 2007)*

Composé	Tomate fraîche	Tomate en cubes	Jus de tomate	Purée de tomate	Concentré de tomate
( <i>Z</i> )-3-Hexéanal	0,46	0,09	0,04	0,02	0,012
( <i>Z</i> )-3-Hexène-1-ol	0,03	0,09	0,11	Absent	Absent
Acide hexanoïque	0,08	0,08	0,05	0,03	0,026
Furfural	Absent	0,04	0,09	0,04	0,05
2-Isobutylthiazole	0,42	0,16	0,11	0,05	0,04
Alcool benzylique	0,98	0,07	0,13	0,86	0,07
Eugenol	0,24	0,57	0,66	0,04	0,04
6-Méthyl-5-heptène-2-one	1,71	1,17	0,99	0,91	0,43
Linalool	0,11	0,19	0,21	0,26	0,16

<sup>3</sup> Idéalement, les teneurs de composés volatils devraient être rapportées à la teneur en matières sèches pour permettre une comparaison plus juste, cependant, cette information n'est pas disponible dans l'article consulté.

Buttery et al., (1990) et Feudo et al., (2011) ont comparé le profil aromatique des tomates fraîches avec celui des doubles concentrés (Tableau 12<sup>4</sup>). Une des différences la plus marquée est la perte d'une partie des aldéhydes C6 issus de la voie de la LOX, notamment le (Z)-3-hexéanal, l'hexanal, le (E)-2-hexéanal, le 1-hexanol, le (Z)-3-hexén-1-ol et la pent-1-èn-3-one, par dégradation ou évaporation. D'autres composés volatils présents dans la tomate fraîche résistent au traitement thermique, comme le 2-phényléthanol et le 3-méthylbutanal (voire augmentent, comme dans Feudo et al., 2011), car plus stables aux hautes températures utilisées dans la cuisson des tomates. Par ailleurs, comme la transformation industrielle de la tomate engendre la dégradation de ses pigments, une augmentation des concentrations de linalool,  $\beta$ -damascénone et 6-méthyl-5-heptèn-2-one est observée par Buttery et al. (1990), tandis que Feudo et al., (2011) ont constaté une perte importante de ce dernier composé, mais aussi une augmentation du linalool.

*Tableau 12 : Comparaison des concentrations moyennes ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de certains composés aromatiques dans la tomate fraîche et dans les concentré de tomates*

Composé	Concentré		Concentré	
	Tomate 1	de tomate 1	Tomate 2	de tomate 2
Diméthyl sulfide	0	2000	0	1452
2-méthylfurane	nd	nd	247	1096
3-méthylbutanal	27	24	27,3	44,8
pent-1-èn-3-one	520	1	nd	nd
(Z)-3-hexéanal	12000	0,7	nd	Nd
Hexanal	3100	8	258	11,1
(E)-2-hexéanal	270	1,2	10,8	nd
(Z)-3-hexèn-1-ol	150	5	nd	nd
1-Hexanol	7	0	1,9	nd
Furfural	0	140	nd	nd
6-méthyl-5-heptèn-2-one	130	310	1078	453
2-pentylfurane	0	7	nd	nd
2-isobutylthiazole	36	5	55,4	nd
Linalool	2	20	17	22,1
2-phényléthanol	1900	1000	nd	nd
$\beta$ -damascénone	1	14	nd	nd
$\beta$ -ionone	4	2	2,31	nd

1: double concentré, Buttery et al., 1990 a ; 2: triple concentré, Feudo et al., 2011 ; nd : non détecté

<sup>4</sup> Les différences (qualitatives et quantitatives) entre les deux concentrés analysés peut être expliquées par un niveau de concentration supérieur dans l'étude de Feudo et al., (2011) et par des techniques d'extraction différentes, Buttery et al., (1990a) ont utilisé l'extraction liquide et Feudo et al., (2011) la SPME.

Des composés aromatiques aux notes de panification (furfural), de caramélisation (2-pentylfurane et 2-méthylfurane) et de soufre (diméthyl sulfide) sont présents uniquement dans les concentrés, ce qui implique leur formation lors de la transformation industrielle. Ces marqueurs de cuisson ont été également trouvés dans l'étude de Servili et al. (2000) qui ont testé différentes températures de « *break* » dans la production de jus de tomates. Le furfural et le 2-pentylfurane ont été utilisés pour optimiser le jus HB et le 2-méthylfurane pour le jus CB. Dans une évaluation sensorielle alliée à l'analyse des composés volatils dans des sauces cuisinées réalisée par Bendini et al. (2017), le diméthyl sulfide, le furfural et le 2-pentylfurane ont à nouveau été définis comme des marqueurs de traitement thermique.

Kelebek et al., (2018) ont aussi réalisé l'analyse de produits de tomate fabriqués par *hot break* et par *cold break*. Ils ont utilisé un même lot de tomates pour produire les deux modalités de double concentré (HB et CB) et ont prélevé des échantillons des tomates, des jus, des jus concentrés et des concentrés finis, pour suivre l'évolution du profil aromatique depuis la tomate fraîche jusqu'au double concentré (Tableau 13).

*Tableau 13 : Concentrations moyennes ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de certains composés aromatiques dans la tomate fraîche, dans le jus et dans le double concentré de tomates produits en CB et HB (Kelebek et al., 2018).*

Composé	Tomate fraîche	Jus CB	Jus HB	Concentré CB	Concentré HB
Hexanal	335.5 ± 18.7	237.3 ± 12.0	220.3 ± 15.5	Absent	Absent
(Z)-3-Hexéanal	242.6 ± 10.5	204.6 ± 14.0	175.2 ± 12.3	Absent	Absent
1 - Hexanol	487.7 ± 18.9	400.8 ± 26.7	478.2 ± 30.1	Absent	Absent
(Z)-3-Hexén-1-ol	198.0 ± 10.5	184.8 ± 6.4	215.1 ± 14.6	Absent	Absent
Acide hexanoïque	121.4 ± 3.8	86.4 ± 5.5	92.5 ± 8.5	26.9 ± 1.3	58.8 ± 5.5
2-Phényléthanol	39.2 ± 3.5	88.2 ± 6.1	82.0 ± 5.6	190.2 ± 6.2	184.7 ± 16.4
Furfural	Absent	65.4 ± 4.5	122.8 ± 9.3	160.4 ± 10.1	325.5 ± 21.6
Alcool benzylique	Absent	64.8 ± 4.1	98.2 ± 4.5	172.2 ± 13.0	248.6 ± 15.5
Eugénol	285.2 ± 21.2	150.8 ± 5.6	123.6 ± 12.0	Absent	Absent
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	71.2 ± 6.4	163.7 ± 10.0	132.0 ± 8.7	297.0 ± 20.0	192.2 ± 10.4a
Linalool	Absent	84.2 ± 6.3	43.9 ± 3.8	286.9 ± 18.6	75.8 ± 5.7

Les teneurs en composés de la LOX dans les jus CB et HB sont proches et ils évoluent de façon similaire au long de la transformation industrielle. L'hexanal, le (Z)-3-hexéanal, le 1-hexanol et le (Z)-3-hexén-1-ol disparaissent dans les concentrés, qu'ils soient initialement obtenus en CB ou en HB, tandis que l'acide hexanoïque persiste partiellement. Le *break* provoque des

différences plus marquées dans les concentrations des composés volatils issus des acides aminés et des caroténoïdes. Au final, le concentré CB présente des concentrations supérieures de 6-méthyl-5-heptèn-2-one et de linalool, tandis que le concentré HB contient plus de furfural et d'alcool benzylique.

Bien qu'une grande variabilité des composés aromatiques soit retrouvée dans les produits à base de tomate, un brevet « arôme de tomate cuite » a été déposé par Buttery et al. (1991) : ils ont déterminé qu'une combinaison de diméthyl sulfide, de  $\beta$ -damascénone, de 3-méthylbutanal, d'acide 3-méthylbutyrique, de 1-nitro-2-phényléthane, d'eugénol et de méthional peut simuler l'arôme caractéristique de la tomate cuite. Toutefois, bien d'autres composés volatils sont présents dans les produits à base de tomate, dont le profil aromatique varie selon la modalité du produit fini ; les jus et les pulpes ayant un profil plus proche de la tomate fraîche, tandis que les purées et concentrés s'en éloignent.

Les notes aromatiques des principaux composés volatils (retrouvés dans les sources consultées) pour la comparaison du profil aromatique de la tomate et des concentrés sont présentées dans le tableau 14, ainsi que leur présence ou absence selon la littérature.

*Tableau 14 : Principaux composés volatils responsables du profil aromatique de la tomate et des produits à base de tomate*

<b>Composé Volatil</b>	<b>Notes aromatiques</b>	<b>Tomate fraîche</b>	<b>Tomate transformée</b>
<i>Diméthyl sulfide</i>	Soufre, oignon, choux	absent	a,b,k
<i>Acétate d'éthyle</i>	Éthéré, fruité, ananas	absent	j
<i>Acétaldéhyde</i>	Acre, vert, frais	absent	h,k
<i>2-Méthylfurane</i>	Éthéré, chocolat, cétone	a,d,e,f,l	a, j
<i>2-Butanone</i>	Sucré, abricot, framboise	absent	j
<i>2-Pentylfurane</i>	Fruité, haricot vert, caramel	b,c,e,l	a, j, k
<i>2-Méthylbutanal</i>	Chocolat, café	a,d	g,j, k
<i>3-Méthylbutanal</i>	Chocolat, pêche,	a,b,d,e,l	a,b
<i>Acide 3-méthylbutyrique</i>	Fromage, crème	b,c	b,k
<i>Butanoate de méthyle</i>	Ether, fruité, sucré	a	a
<i>Salicylate de méthyle</i>	Menthe	c,e,f	absent
<i>(E)-2-Penténal</i>	Vert, fruité, tomate	b,c	g
<i>(E)-2-Hepténal</i>	Savon, gras	b,f,l	g,a
<i>(Z)-2-Hepténal</i>	Vert	c,e	absent
<i>Hexanal</i>	Vert, gras, herbe coupée	a,b,c,d,e,f,l	g,a,b, j, k
<i>(Z)-3-Hexénal</i>	Feuilles vertes	b,c,d,f	g,h,a
<i>1-Hexanol</i>	Éthéré, herbacé, âcre	a,b,c,e,f	absent

Tableau 14 (suite) : Principaux composés volatils responsables du profil aromatique de la tomate et des produits à base de tomate

Composé Volatil	Notes aromatiques	Tomate fraîche	Tomate transformée
(Z)-3-Hexèn-1-ol	Vert, Herbe coupée	b,c,f	g,b, j,k
(E)-2-Hexénal	Vert, gras, banane	b,c,d,f	g, j, k
Acide Hexanoïque	Fromage, résine, floral	absent	h,a
1-Pentanol	Fermenté	a,b,c	g,a
Pent-1-èn-3-one	Epicé, poisson, âcre	b,c,d,e,f	g,a
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	Fruité, pomme, banane	a,b,c,d,e,f,l	g,h,a,b, j,k
Bêta-damascénone	Floral, rose, miel	b,f	b,k, j,k
Beta-ionone	Algues, violette, floral	b,c,f	b
Pseudo-ionone	Balsamique, floral	b,c,f,l	a,k
Farnesyl acétone	Floral, cireux, ether	c,f	absent
(E) - Géranyl acétone	Magnolia, vert	a,c,d,e,f,l	a, j,k
6-Méthyl-5-heptène-2-ol	Vert, coriandre	a,b	b
Linalool	Floral, lavande, boisé	a,b,d,f,l	h,a,b, j,k
Alcool benzylique	Sucré, floral	c	h
2-Phényléthanol	Floral, roses séchée, miel	b,c,d,e,f,l	a
Alpha-terpinéol	Huile, anis, menthe	f,l	j
Eugéno	Clou de girofle, miel	c,l	h,a,j
Alpha-citral	Citron, sucré-amer	b,l	h,b
Géranial	Citron, menthe	b,c,d,f	h,a,b
1-Pentèn-3-ol	Vert, radis	b,c	g,b
Benzaldéhyde	Amande, caramel	a,b,c,d,f	a,b
2-Isobutylthiazole	Vert, feuilles, wasabi	a,b,c,d,e,f,l	g,h,b, j,k
Furfural	Pain, amandes, sucré	absent	h,a,b,j,k
P-Cimène	Solvant, l'essence, agrumes	a,d	a
D-Limonène	Citron, orange	a,d,e	a
Alpha-pinène	Pin, térébenthine	a,d	absent
Beta -cyclocitral	Menthe	b,c,d,f	b
Phenylacétaldéhyde	Vert	b,c,f	g,a
1-Nitro-2-phényléthane	Floral, épices	b,f	a,k
(E,E)- 2,4-Decadiéнал	Algues	c,e,f	absent
(E,E)- 2,4-Hexadiéнал	Vert	d,f	absent

Sources: Flavournet (Acree & Arn); Burdock, 2010; The Good Scents Company. a : Feudo et al., 2011 ; b : Buttery et al., 1990 ; c : Renard et al., 2013 ; Wang et al., 2017 ; e : Stingone et al., 2017 ; f : Ghizzoni, 2019 ; g : Rambla et al., 2015 ; h : Markovic et al., 2007 ; i : Landy et al., 2002 ; j : Iwasaki et al., 2020, k : Ijima et al., 2016, l : Cortina et al., 2017.

La majorité des composés volatils, qui participent à l'arôme de la tomate et de ses produits possède des notes vertes, florales et fruités. Dans le fruit frais, une prédominance de composés aux notes vertes est observée ; tandis qu'après la transformation, les composés

responsables des notes vertes sont perdus et le profil aromatique des produits sera composé par une majorité de notes florales. Les procédés de transformation participent à la dégradation des composés contenus dans le fruit frais, principalement les caroténoïdes. En outre, des composés retenus par des liaisons glycosidiques sont libérés grâce aux conditions de faible pH et hautes températures rencontrées lors de la cuisson des tomates. L'influence de la modalité de transformation des tomates en purées, jus et concentrés dans le profil aromatique a été très peu étudiée. Les facteurs influençant les arômes du fruit frais ont été mieux exploités jusqu'à présent.

Même si des études ont été réalisées pour déterminer l'importance des composés volatils dans la construction de l'arôme de la tomate et des produits transformés, il n'y a pas un consensus parmi les auteurs, les composés volatils identifiés et quantifiés dans la littérature sont dépendants de la sélectivité des modes d'extraction et d'analyse ainsi que de la variabilité naturelle inhérente des organismes vivants.

Cependant, certains composés sont trouvés systématiquement quel que soit les conditions horticulturales ou les méthodes d'analyse utilisées : les composés issus de la voie de LOX pour les tomates fraîches, et une diminution ou disparition quand il s'agit des produits transformés ; une partie des composés issus de la dégradation des caroténoïdes, avec une tendance similaire d'augmentation au cours de la cuisson dans la plupart des études ; et les composés issus de la dégradation des acides aminés, qui présentent deux tendances, une formation ayant lieu après la transformation et une présence stable que ce soit dans le fruit ou dans les produits, quelle que soit la modalité de transformation analysée.

Certains composés volatils peuvent être utilisés comme des marqueurs différenciants soit du profil des fruits : l'hexanal, le (Z)-3-hexénal, la pent-1-èn-3-one, grâce à la diminution de leur concentration par la transformation, soit des produits transformés : le diméthyl sulfide et le furfural par leur absence dans le fruit frais.



## III – Matériel et Méthodes



## 1. MATERIEL D'ETUDE MATERIEL PRELEVE

### 1.1. Préparation et congélation des échantillons

#### 1.1.1. Tomates fraîches

Les tomates ont été coupées en quatre, les pépins ont été retirés, puis elles ont été immergées dans l'azote liquide pendant quelques secondes jusqu'à congélation. Une fois congelées, les tomates ont été broyées avec un broyeur Ika® A11 de 160 W, 50/60 Hz (Königswinter, Allemagne) jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (Figure 37).

Quand les tomates ont été congelées à l'usine, elles ont été expédiées congelées vers le laboratoire dans des sachets plastiques (type ziploc de 1 ou 3 L de contenance) en boîtes de polystyrène avec de la carboglace (-40°C) pour être broyées à l'azote comme décrit précédemment, dès leur arrivée au laboratoire.



*Figure 37 : Tomates broyées à l'azote*

#### 1.1.2. Echantillons des différentes étapes de fabrication

Les échantillons de produits intermédiaires qui ont été prélevés en cours de fabrication (selon la disponibilité d'accès de chaque atelier industriel) ont été conditionnés dans des sachets plastiques de congélation alimentaire (type ziploc de 1 L de contenance) pour être soit congelés directement en contact avec de la carboglace (-40°C), soit dans un surgélateur (-30°C) quand il était disponible sur place.

### 1.1.3. Jus de tomate produit au laboratoire

Le jus de tomate destiné à l'étude de la cinétique de production / dégradation des composés volatils a été préparé à partir des échantillons de tomates congelées des années précédentes (Figure 39). Les tomates ont été divisées en 4 lots d'environ 2,5 kg chacun et ont été traités en 4 fois par un procédé « *cold break* » dans un robot cuiseur Roboqbo® Qb8-3 316 (Bentivoglio, Italie). Le jus a été tamisé dans une raffineuse rotative (C80, Robot Coupe, Montceau-en-Bourgogne, France) et surgelé dans un surgélateur (Femag, Laverne, France) comme décrit dans la figure 38 :

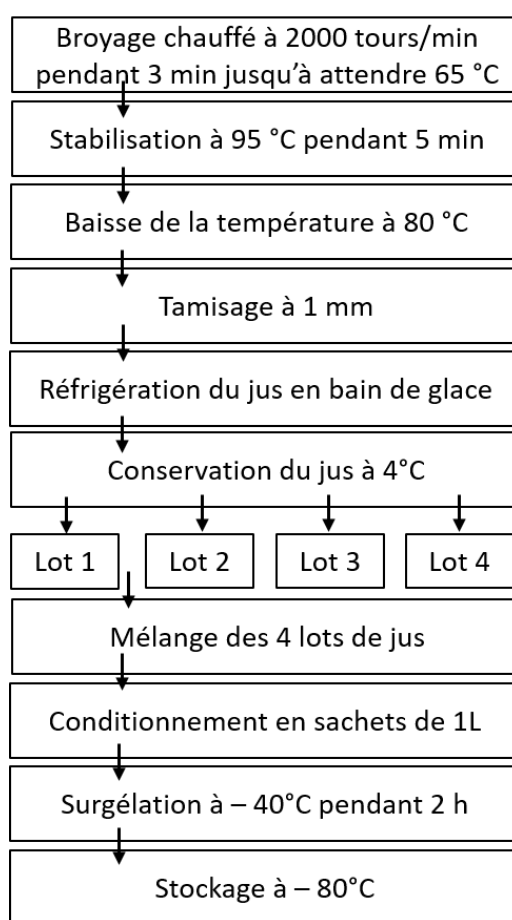


Figure 38 : Schéma de fabrication des jus de tomate « cold break » au laboratoire



*Figure 39 : Préparation de jus de tomate « cold break » au laboratoire (Photo C.P.C.C. Martins)*

## **1.2. Conditionnement des produits finis**

Les produits commerciaux prélevés en Espagne en 2017 ont été conditionnés dans des briques de 200 mL ou 500 mL (hormis la première semaine A, pendant laquelle des bouteilles en verre de 600 mL ont été utilisés). Les pulpes et les concentrés ont été conditionnés dans des poches aseptiques de 5 L, à la manière des produits de première transformation utilisés par l'industrie dans la confection de sauces cuisinées. Les produits issus de la production pilote de 2017 ont été conditionnés dans des bocaux en verre de 425 g.

Les produits finis des essais pilote en 2018 ont été conditionnés dans des poches aseptiques de 10 L, hormis 1 coulis conditionné en bouteille en verre de 600 mL (test du remplissage à chaud) et une pulpe traitée par haute pression hydrostatique, conditionné dans un sachet en plastique spécifique de 5 L. Les produits commerciaux de 2019 ont été conditionnés soit en briques de 200 mL ou 500 mL, soit dans des poches aseptiques de 10 L.

## **1.3. Transport et stockage des échantillons**

Les échantillons congelés (tomates et produits intermédiaires) prélevés au cours des 3 années ont été stockés dans des boîtes de polystyrène remplies de carboglace puis expédiées au laboratoire en transport dédié. Dès leur arrivée au laboratoire, les échantillons pour l'analyse

des composés volatils ont été stockés à – 80°C et ceux destinés aux caractérisations physico-chimiques à -20°C.

Les produits finis de 2017 ont été stockés dans l'usine à température ambiante pendant la campagne, et ont été envoyés au laboratoire à la fin de la saison (fin septembre). A leur arrivée au laboratoire, ils ont été initialement stockés à température ambiante, et un an après, en chambre froide (4°C) pour éviter des fluctuations de température en attendant les analyses.

En 2018 et 2019, les produits ont été stockés dans une chambre froide à 4°C dès leur production, en attendant l'envoi au laboratoire, où ils ont été également conservés à 4°C jusqu'à leur analyse.

## **2. ESSAIS A L'ECHELLE INDUSTRIELLE**

### **2.1. Suivi de la campagne en Espagne (2017)**

Des prélèvements hebdomadaires de tomates fraîches et produits transformés ont été réalisés dans l'usine Inpralsa, pendant toute la durée de la campagne en 2017.

Les prélèvements ont été réalisés à trois moments d'une même journée de production, chaque semaine du 26/07/17 au 12/09/17 (8 semaines nommées de A à H). Les tomates fraîches ont été envoyées au laboratoire en transport réfrigéré (4°C) dans les 24 h (Figure 40), pour une réception le lendemain de la récolte. A leur arrivée au laboratoire, elles ont été traitées comme décrit précédemment (section 3.1.1).

Les variétés des 24 lots de tomates prélevés au long de la campagne, ainsi que les informations sur leur lieu de production, ont été relevées (cf. Tableau 15). Chaque lot de tomate était composé de 10 fruits prélevés par les ingénieurs du sous-traitant après les étapes de lavage et sélection.



Figure 40 : Mini réfrigérateur utilisé pour l'envoi des tomates fraîches depuis l'Espagne  
(photo : C.P.C.C. Martins)

Tableau 15 : Détails des prélèvements de tomates pour le suivi de la campagne réalisés en 2017

DATES	LOTS	VARIETE	PROVENANCE
<b>A -26/07/17</b>	1	Encomienda	Miajadas
	2	7204	Plaza de Armas
	3	1015	San.José de la Rinconada
<b>B-01/08/17</b>	1	8840	Vegas Bajas
	2	9997	La Rabuda/ Valdelcalzada
	3	1015	Torre Mayor
<b>C-10/08/17</b>	1	Albatros	Puebla de la calzada (serre)
	2	9997	Santa Amalia
	3	9997	Don Benito
<b>D-16/08/17</b>	1	Encomienda	Guadiana del Caudillo/ Vegas Bajas
	2	Espace	Valdetorres
	3	1015	Valdecalzada/Vegas Bajas
<b>E-22/08/17</b>	1	Encomienda	Don Benito
	2	La Malva	Villanueva de la Serena
	3	1015	Guareña
<b>F-29/08/17</b>	1	Encomienda	Villar de Rena
	2	9997	Puebla de Calzada
	3	9661	Don Benito
<b>G-05/09/17</b>	1	Veca	Miajadas
	2	La Malva	Valdetorres
	3	3402	Valdecalzada
<b>H-12/09/17</b>	1	Encomienda	Barbaño
	2	Encomienda	Miajadas
	3	La Malva	Valdetorres

Les prélèvements des différentes modalités de produits transformés (coulis, concentré et pulpes) ont été réalisés selon la variabilité de la production du jour (Tableau 16). Chaque lot de produit transformés prélevé était composé de 3 conditionnements au minimum, pour faciliter l'organisation des analyses.

Tableau 16 : Différents prélèvements réalisés pour le suivi de la campagne en Espagne (2017)

	LOTS	TOMATES	TOMACOULI	DOUBLE CONCENTRE	PULPE
<b>A -26/07/17</b>	1	OK	OK	NON	OK
	2	OK	OK	NON	OK
	3	OK	OK	NON	OK
<b>B-01/08/17</b>	1	OK	OK	NON	OK
	2	OK	OK	NON	OK
	3	OK	OK	NON	OK
<b>C-10/08/17</b>	1	OK	OK	OK	OK
	2	OK	OK	OK	OK
	3	OK	OK	OK	OK
<b>D-16/08/17</b>	1	OK	OK	OK	OK
	2	OK	OK	OK	OK
	3	OK	OK	OK	OK
<b>E-22/08/17</b>	1	OK	OK	OK	OK
	2	OK	OK	OK	OK
	3	OK	NON	OK	OK
<b>F-29/08/17</b>	1	OK	OK	OK	OK
	2	OK	OK	OK	OK
	3	OK	OK	OK	OK
<b>G-05/09/17</b>	1	OK	NON	OK	OK
	2	OK	OK	OK	OK
	3	OK	OK	OK	OK
<b>H-12/09/17</b>	1	OK	NON	OK	OK
	2	OK	NON	OK	OK
	3	OK	NON	OK	OK

## 2.2. Suivi d'une journée de fabrication de produits à base de tomate en Espagne

Le suivi d'une journée de production a été réalisé, dans le but d'observer l'évolution du profil en composés volatils au cours de la transformation des tomates en coulis, ainsi que de vérifier l'effet des différentes étapes du procédé : broyage/découpe, concentration et traitement thermique final sur les caractéristiques physico-chimiques des différents produits finis (coulis, concentrés et pulpes).

Pour cela, trois prélèvements ont été réalisés à trois moments d'une même journée de production (10/08/17 à 10 h, 12 h et 15 h) dans l'usine Inpralsa en Espagne, sur les différentes étapes des lignes de production des coulis, doubles concentrés et pulpes (Figure 41). Chacun des 3 prélèvements était composé de 3 conditionnements au minimum, pour faciliter l'organisation des analyses.

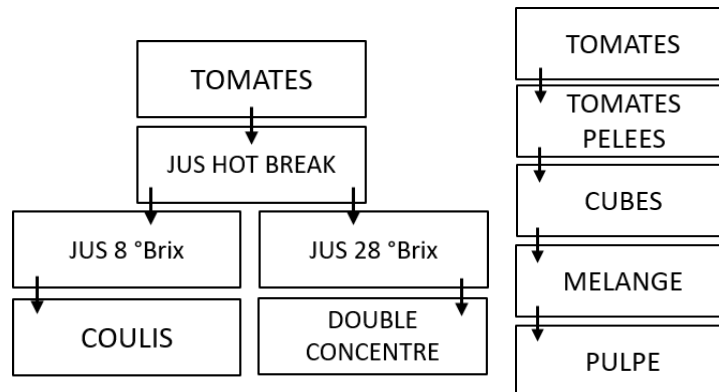


Figure 41 : Schéma des prélèvements réalisés dans la ligne des concentrés (à gauche) et dans la ligne des pulpes (à droite)

### 2.3. Comparaison de coulis de tomate « hot break » vs « cold break » en Italie et en Espagne

Des essais « cold break » à l'échelle industrielle ont été réalisés pendant la campagne de 2019 dans l'usine Casalasco en Italie et dans l'usine Inpralsa, en Espagne.

#### 2.3.1. Production et suivi des étapes de fabrication du coulis de tomate en Italie

Dans l'usine Casalasco, dix modalités de coulis de tomate ont été fabriquées, du 06/08/19 au 08/08/19. En plus du passage en « cold break » à l'échelle industrielle, des procédés innovants ont été testés, à savoir :

- Un raffinage plus grossier que le standard (1,5 mm au lieu de 0,8 mm) suivi d'un passage dans un homogénéisateur sous pression YTRON-Z® (Bad Endorf, Allemagne) avant le traitement final ;

- Une concentration du jus de tomate à 11°Brix (commun dans les produits italiens commercialisés sous le nom « passata ») au lieu de 8°Brix ;
- Un traitement final en UHT (« ultra high temperature ») combiné au procédé « *cold break* » et réalisé à deux niveaux de concentration (8 et 11°Brix).

Des coulis contrôlés, préparés suivant le procédé standard (*hot break*, 8°Brix, stérilisation tubulaire), ont été fabriqués tous les jours, pour comparaison avec les coulis issus de procédés innovants. Des échantillons de jus, de jus concentrés et de produits finis ont été prélevés (3 conditionnements chaque fois) pour évaluer l'impact de chaque étape du procédé sur les propriétés organoleptiques des produits finis (Tableau 17).

Tableau 17 : Récapitulatif de prélèvements réalisés en Italie (2019)

N° ESSAI	DATE	BREAK	RAFFINAGE		TRAITEMENT		JUS		JUS CONCENTRE	PRODUIT FINI
			(mm)	BRIX	FINAL	EMBALLAGE	MOULIN			
1 -E7	06/08/19	HB	0,8	8,5	Tubulaire	Brique	X		X	X
2 -A1	06/08/19	CB	0,8	8	Tubulaire	Brique	X		X	X
3 -A2	06/08/19	CB	0,8	8	Tubulaire	Poche				X
4-B3	06/08/19	CB	1,5	8	Tubulaire	Poche	X	X	X	X
5-B10	06/08/19	CB	1,5	8	Tubulaire	Poche				X
6 -E8	07/08/19	HB	0,8	8,5	Tubulaire	Brique	X		X	X
7-C4	07/08/19	CB	0,8	8	UHT	Brique	X		X	X
8- C5	07/08/19	CB	0,8	11	UHT	Brique				X
9- C6	07/08/19	CB	0,8	11	Tubulaire	Poche	X		X	X
10- E9	08/08/19	HB	0,8	8	Tubulaire	Brique				X

### Détails des procédés appliqués

Les tomates ont été réceptionnées, triées et lavées. Le broyage a été fait à température ambiante dans un broyeur à pales carrées et vis sans fin. Ensuite le produit a été chauffé à 64°C pour le *cold break* et à 95°C pour le *hot break* dans une machine Eldorado (Rossi & Catelli, Parme). Le raffinage a été fait dans une raffineuse Butterfly (Rossi & Catelli, Parme) avec un tamis de 0,8 mm ou 1,5 mm.

La concentration du jus a été faite dans un évaporateur vertical sous vide, à double effet modèle T30 (Rossi & Catelli, Parme). Le premier effet a été réglé à 55°C, pour concentrer le

produit de 4,5 à 5,5°Brix et le deuxième effet a été réglé à 66°C pour augmenter la concentration de 5,5 à 8°Brix.

Le moulin homogénéisateur YTRON-Z® (Bad Endorf, Allemagne) (Figure 42) a été installé dans la ligne juste après l'étape de concentration. Le produit est pompé avec un débit de 5 tonnes par heure dans l'homogénéisateur, réglé à la fréquence de 90 Hz et tournant à 2700 tours/min avec une pression de 50 kPa. Le produit est ensuite pompé vers le stérilisateur.



Figure 42 : Homogénéisateur sous pression Ytron (Source : YTRON Process Technology GmbH & Co)

Le traitement final de la majorité des coulis a été fait dans un stérilisateur tubulaire à surface raclée, avec une première montée en température de 65°C à 120°C pendant environ 5 minutes, suivie d'un maintien à 120°C pendant 2,5 minutes et d'une étape de refroidissement pendant environ 10 minutes jusqu'à atteindre 30°C (Figure 43).

La stérilisation en UHT a également été testée pour deux coulis, dans un stérilisateur Rossi & Catelli avec une première montée en température de 62°C à 87°C pendant environ 1,7 minutes, ensuite la température a été maintenue à 87°C pendant 1,1 minutes, et enfin une deuxième montée en température de 87°C à 128°C a été faite instantanément par injection de vapeur vive dans le jus. Le plateau a été atteint à 128°C et a duré environ 0,5 minute. Ensuite le produit a été refroidi jusqu'à atteindre 90°C pendant environ 4 minutes par *flash-cooling*, avec une dépression de - 50 kPa. Une section de maintien à 90°C a duré 1,8 minutes et enfin une dernière descente en température, cette fois ci par conduction a été faite pendant 1,5 minutes jusqu'à atteindre 35°C (Figure 43). Les produits ont été conditionnés soit dans des poches aseptiques, soit dans des briques, comme décrit précédemment (Figure 44).

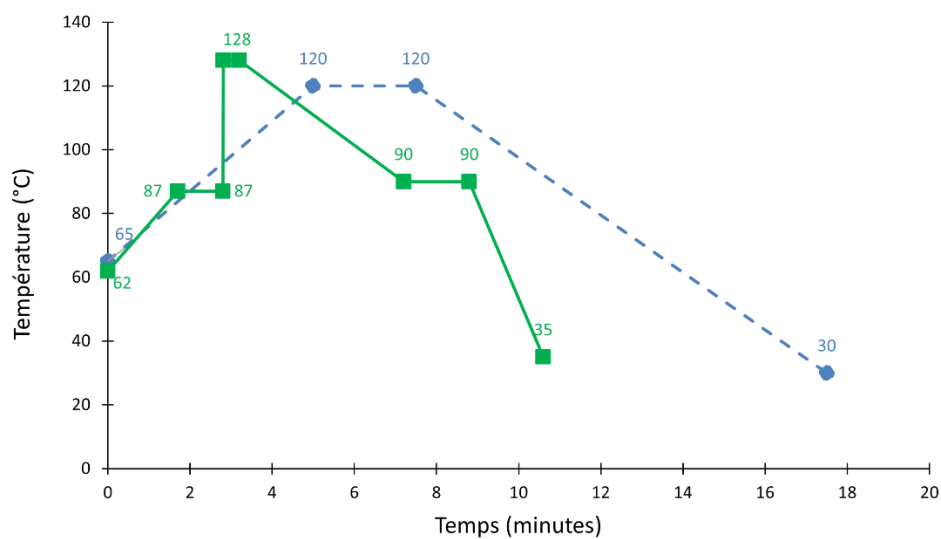


Figure 43 : Barèmes de temps et températures utilisés dans les traitements finaux (● Tubulaire □ UHT) des coulis produits en Italie en 2019

a : chauffage par conduction ; b : injection de vapeur ; c : dépression et *flash cooling* ; d : refroidissement par conduction



Figure 44 : Produits finis conditionnés dans des briques (à gauche) et dans des poches aseptiques (à droite) (photo : C.P.C.C. Martins)

### 2.3.2. Production de coulis en Espagne 2019

Dans le but d'avoir également des produits « *cold break* » issus d'une deuxième ligne industrielle, cinq prélèvements de coulis ont été réalisés lors de deux jours en Espagne (11/09/2019 et 12/09/2019) : deux coulis *hot break* (un par jour) et trois coulis *cold break* (à trois moments de la même journée 12/09/19).

Ces coulis ont été produits selon la configuration standard de l'usine à savoir : raffinage à 1 mm, concentration à 8°Brix et pasteurisation tubulaire (110°C pendant 16 minutes). Seule la température de *break* a varié : 67°C pour le *cold break* et 94°C pour le *hot break*. Le tableau 18 récapitule les échantillons prélevés et les paramètres des procédés :

Tableau 18 : Détails des échantillons prélevés en Espagne en 2019

N° ESSAI	DATE	BREAK	RAFFINAGE (mm)	° BRIX	TRAITEMENT FINAL
1	11/09/19	HB	1	8	Tubulaire
2	12/09/19	HB	1	8	Tubulaire
3	12/09/19	CB	1	8	Tubulaire
4	12/09/19	CB	1	8	Tubulaire
5	12/09/19	CB	1	8	Tubulaire

## 3. EXPERIMENTATIONS A L'ECHELLE PILOTE

### 3.1. Production en ligne pilote en Espagne (2017)

Une production pilote a été réalisée la même journée que celle du suivi de la ligne (10/08/2017). Pour cela, quatre modalités (*hot break* et *cold break* à 7°Brix et à 11°Brix) ont été fabriquées à partir d'un même lot de tomates, afin de limiter l'effet « variabilité de la matière première » (Figure 45).

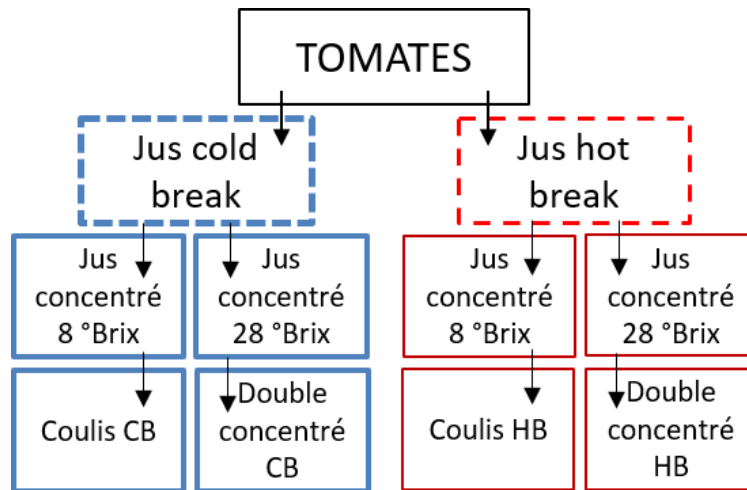


Figure 45 : Schéma des prélèvements réalisés sur la ligne pilote (2017)

La ligne pilote (Figure 46) était constituée d'un premier broyeur (découpe en cubes) à température ambiante, puis d'un deuxième broyeur chauffé à 70°C pour le *cold break* et à 90°C pour le *hot break*, une tamiseuse pour le raffinage, et un évaporateur à boule pour la concentration. Les produits ont été conditionnés dans des bocaux en verre de 425 mL et pasteurisés dans un autoclave.

Les tomates fraîches, les produits intermédiaires de chaque étape de la production (cubes de tomate, jus issus des deux breaks et jus concentrés à différents niveaux) ainsi que les produits finis ont été prélevés et traités comme décrit précédemment.



Figure 466 : Ligne pilote en Espagne (photo : C.P.C.C. Martins)

### 3.2. Production en ligne pilote en Italie (2018)

Des coulis et pulpes de tomate ont été fabriqués dans le pilote semi-industriel de la SSICA (Station expérimentale pour l'industrie de la conserve alimentaire) située à Parme en Italie, du 29/08/18 au 10/09/18. Deux cultivars de tomate (H1015 et H1307) ont été utilisés et différents procédés de traitement thermique final ont été testés. Le prestataire n'ayant pas fourni les informations détaillées sur les matériels et conditions, le descriptif ci-dessous restera succinct.

Les tomates ont été récoltées à la main et à maturité, dans une même parcelle à proximité de Parme (transport en cartons). La récolte a été faite le matin même des jours de production, ou la veille au soir, auquel cas les tomates ont été conservées en chambre climatisée à 12°C jusqu'à leur utilisation le lendemain. Les différents lots de tomates utilisés pour la production des coulis et pulpes ont été prélevés ainsi que les échantillons de tomates broyées, de jus *cold break* et *hot break*, de jus concentrés, de mélanges (cubes et jus) et des produits finis (Figure 47).

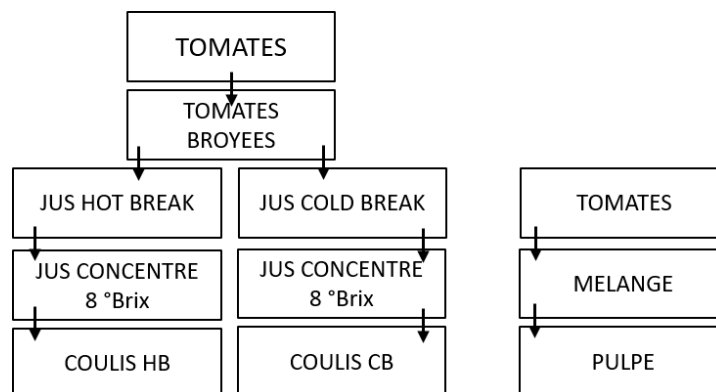


Figure 47 : Schéma des prélèvements réalisés dans la production de coulis (à gauche) et des pulpes (à droite) de la ligne pilote SSICA (2018)

#### 3.2.1. Production de pulpes de tomate

La production de cinq lots de pulpes a été réalisée pendant trois jours (du 29/08/2018 au 31/08/2018) en utilisant les deux cultivars de tomate (H1015 et H1307) et en testant trois différents traitements finaux : la stérilisation tubulaire, la haute pression hydrostatique et le chauffage ohmique (Figure 48). Des échantillons de tomate et du mélange de cubes de tomate et de jus avant le traitement final ont été prélevés ainsi que les produits finis (Tableau 19).

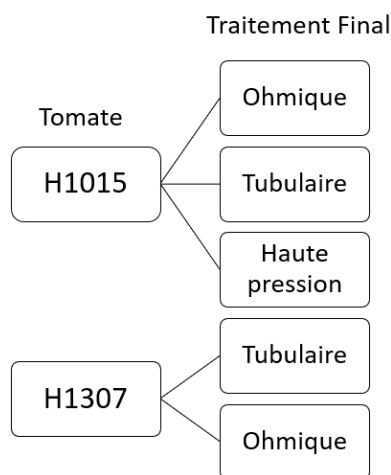


Figure 48 : Modalités des pulpes produites dans la ligne pilote SSICA en 2018

Tableau 19 : Récapitulatif des pulpes fabriquées ainsi que les points intermédiaires prélevés<sup>5</sup>

NUMERO ESSAI	DATE	N°LOT ET VARIETE	TRAITEMENT FINAL	TOMATE	MELANGE	PULPES FINIES
1	29/08/18	L1 H1307	Ohmique	X	X	X
2	29/08/18	L1 H1015	Ohmique	X	X	X
3	30/08/18	L2 H1015	Haute pression	X	X	X
4	30/08/18	L2 H1015	Tubulaire 107°C	X	X	X
5	31/08/18	L2 H1307	Tubulaire 107°C	X	X	X

Les tomates ont été lavées à l'eau froide et pelées à la vapeur avec un passage entre rouleaux pour retirer la peau. Une première découpe a été réalisée en tranches, puis une deuxième découpe en cubes avec une grille. Les cubes ont été égouttés par un passage sur grille vibrante, et ont ensuite été mélangés avec un jus (*hot break* à 8°Brix) issu du même lot de tomates, dans la proportion de 70 % de cubes pour 30 % de jus. Ce mélange a été chauffé une première fois à 40°C, puis à 70°C avant d'être dirigé vers le traitement thermique final choisi.

<sup>5</sup> En complément des prélèvements listés dans le tableau 19, un échantillon du mélange réchauffé une deuxième fois avant le traitement thermique pendant l'essai numéro 1 a aussi été collecté.

Le chauffage ohmique a été réalisé dans un équipement Emmepiemme (Piacenza, Italie) avec 200 kg/h de capacité. Le chauffage a été fait en deux étapes : une première montée jusqu'à 87°C et une deuxième montée de 87°C à 107°C qui a duré environ 4,5 minutes. Le plateau à 107°C a été maintenu pendant 1 minute et 40 secondes. La dernière étape a été le refroidissement réalisé par le passage d'eau froide dans la double enveloppe, jusqu'à atteindre 40°C, ensuite les pulpes ont été dirigées à l'étape de remplissage aseptique.

La stérilisation standard a été faite dans un stérilisateur tubulaire (avec une capacité de 400 kg/h) à 107°C pendant environ 5 minutes. Le traitement final en haute pression a été fait dans un équipement QUINTUS® QFP 35 L-600 (Ohio, Etats Unis). Pour ce traitement, des sachets spécifiques adaptés aux hautes pressions ont été utilisés pour conditionner la pulpe. Le traitement a été réalisé avec une pression de 600 MPa, la montée en pression a duré environ 2 minutes, ce qui fait augmenter la température de 15°C à 33°C (chauffage adiabatique). Le produit a été maintenu pendant 5 minutes à 600 MPa, ensuite la pression a été relâchée jusqu'à la pression atmosphérique, ce qui a entraîné le refroidissement du produit jusqu'à 15°C pour finaliser le traitement. Puisqu'il s'agit d'un produit qui demande une conservation réfrigérée, cet échantillon a été immédiatement congelé dans un surgélateur et conservé avec les échantillons intermédiaires dans la carboglace, jusqu'à son envoi au laboratoire, où il a été stocké à - 80°C.

### 3.2.2. Production de coulis de tomate

Une production de onze modalités de coulis de tomates a été réalisée au long de trois semaines (du 29/08/2018 au 10/09/2018), avec pour objectifs l'évaluation de l'effet des différentes facteurs de la production à savoir :

- Le choix variétal (H1015 et H1307) ;
- La température du broyage (*hot break* à 90°C, *cold break* à 63°C et à 70°C) ;
- Les différents niveaux de concentration (7 et 10°Brix) ;
- Le choix du traitement final (tubulaire, ohmique et remplissage à chaud)
- Le choix de la température de stérilisation tubulaire (107 et 115°C).

Un coulis standard dit contrôle (*hot break*, 8°Brix, tubulaire) a été fabriqué (cf. Figure 12) avec le même cultivar de tomate pour permettre une évaluation spécifique de l'impact de chaque paramètre testé (Figure 49).

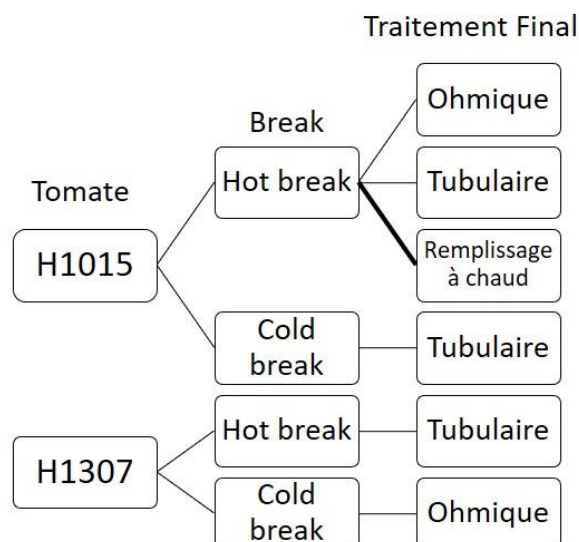


Figure 49 : Modalités des coulis produits dans la ligne pilote SSICA en 2018

Des échantillons des tomates utilisées, des tomates broyées, des jus, des jus concentrés et des produits finis (Tableau 20) ont été prélevés<sup>6</sup> pour chaque essai réalisé.

Tableau 20 : Récapitulatif de différentes modalités de coulis produits en Italie (SSICA) en 2018

N° ESSAI	DATE	N°LOT ET VARIETE	BREAK	BRIX	TRAITEMENT FINAL	TOMATES	TOMATES BROYEES	JUS	JUS CONCENTRE	COULIS
6	03/09/18	L3 H1015	HB 90°C	7	Tubulaire 07°C	X	X	X	X	X
7	03/09/18	L3H1015	HB 90°C	10	Tubulaire 107°C	X				X
8	04/09/18	L3H1015	CB 63°C	7	Tubulaire 107°C		X	X	X	X
9	04/09/18	L3H1015	CB 70°C	7	Tubulaire 107°C		X	X	X	X
10	06/09/18	L4 H1015	HB 90°C	7	Tubulaire 107°C	X	X	X	X	X
11	06/09/18	L3 H1307	HB 90°C	7	Tubulaire 107°C	X	X	X	X	X
12	07/09/18	L4 H1307	CB 70°C	7	Ohmique	X			X	X
13	07/09/18	L5 H1015	HB 90°C	7	Ohmique	X			X	X
14	07/09/18	L5 H1015	HB 90°C	7	Remplissage à chaud	X				X
15	10/09/18	L6 H1015	HB 90°C	7	Tubulaire 107°C	X			X	X
16	10/09/18	L6 H1015	HB 90°C	7	Tubulaire 115°C	X				X

<sup>6</sup> En complément des prélèvements listés dans le tableau 20, des échantillons du jus réchauffé à 70 °C pendant les essais numéro 11 et 13, ainsi que le jus réchauffé à 90 °C pour l'essai n° 14 ont été aussi collectés.

Les tomates ont été lavées à l'eau froide et broyées dans une cuve avec une lame rotative à l'entrée, à température ambiante, avant d'être chauffées instantanément à 63°C, à 70°C ou à 90°C selon la modalité produite, à la suite du broyage.

Le jus a été tamisé avec une maille de 1,2 mm dans une raffineuse à tambour rotatif et a ensuite été concentré dans un évaporateur horizontal, sous-vide, avec des températures variant de 55°C à 65°C.

Au vu des écarts de capacité entre les équipements de la ligne, le jus concentré a été accumulé dans des bacs tampon (pendant environ 2 heures, sauf pour l'essai n°7 qui a duré environ 4 heures) jusqu'à atteindre le volume nécessaire pour passer au traitement final. Avant d'être envoyé au traitement final, le jus a été réchauffé à 60°C.

Le chauffage ohmique a été fait dans le même équipement que celui utilisé pour les pulpes, avec une montée en température de 60°C à 116°C en 4 minutes et puis maintien à 118°C pendant 1 minute et 40 secondes. Ensuite, le coulis a été refroidi jusqu'à atteindre 40°C pour être envoyé vers l'équipement de remplissage aseptique.

La stérilisation tubulaire a été faite dans un stérilisateur à faisceaux (500 kg/h) à 107°C ou à 115°C pendant environ 5 minutes. Le coulis pasteurisé par remplissage à chaud a été conditionné en bouteilles en verre de 600 mL et a été passé dans un tunnel de pasteurisation pendant 12 minutes avec ruissellement d'eau à environ 95°C.

#### **4. EXPERIMENTATIONS A L'ECHELLE DU LABORATOIRE : SUIVIS CINETIQUES**

Une série de 15 suivis cinétiques, de 3 heures chacun, a été réalisée au laboratoire du CTCPA. Pour chaque température choisie, trois suivis ont été réalisés. Les cinq températures choisies sont représentatives des procédés utilisés en industrie, à savoir :

- 50°C (concentration);
- 70°C (*cold break*);
- 90°C (*hot break*) ;
- 110°C (stérilisation tubulaire) ;
- 125°C (stérilisation UHT).

Chaque suivi a été réalisé avec un sachet de jus « cold break » fabriqué au laboratoire (cf § 3.1.1. c), ce jus a été décongelé au laboratoire avant chaque expérience en bain thermostaté à 30°C pendant 10 minutes, puis conservé dans un contenant plastique fermé (usage analytique) et stocké dans une boîte en polystyrène remplie de glaçons pour le transport au CTCPA (3 km).

Le jus décongelé a été traité dans un thermorésistomètre Mastia® (Université de Carthagène, Espagne) équipé d'un bol en inox de 300 mL. Cet équipement (Figure 50) chauffe le produit avec une résistance électrique dans une enceinte sous pression et permet de faire des prélèvements au cours du traitement.

Au total, dix prélèvements de 2 mL chacun ont été réalisés par expérience : un prélèvement du jus initial (T0) et une fois la température de travail choisie atteinte : à 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 minutes, pour un total de 150 échantillons. Ces échantillons ont été stabilisés par conservation dans la glace pendant la durée de l'expérimentation, puis ramenés au laboratoire et stockés à -80°C jusqu'à l'analyse des composés volatils.



*Figure 50 : Thermoresistomètre Mastia (à gauche) et détails de sa résistance (à droite) (Photo C.P.C.C. Martins)*

## 5. METHODES ANALYTIQUES

### 5.1. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans la thèse et les fibres Supelco™ SPME ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (Darmstadt, Allemagne), sauf indication contraire. Le dichlorométhane a été acheté à Prolabo (Sion, Suisse), le méthanol à Carlo Erba (Le Vaudreuil, France) et le  $\text{CaCl}_2 (2\text{H}_2\text{O})$  à Merck™ (Darmstadt, Germany).

### 5.2. Caractérisation physico-chimique

#### 5.2.1. Détermination de la couleur

La couleur des échantillons est mesurée avec un spectrocolorimètre Minolta® Chroma-mètre CR 400 (Tokyo, Japon) dans une cuve en cristal et chaque échantillon a été mesuré 3 fois. Les résultats sont exprimés dans l'espace de couleur CIELab.



Figure 51 : Mesure de couleur d'un coulis de tomate (Photo C.P.C.C. Martins)

L'espace CIELAB, crée par la Commission Internationale de l'éclairage en 1976, permet de décrire les couleurs en trois dimensions (Figure 52, Konica-Minolta, 2017) :

- $L^*$  : correspond à la clarté, et varie de 0 pour le noir à 100 pour le blanc ;
- $a^*$  : représente l'axe de tonalité entre vert (valeurs négatives) et rouge (valeurs positives), le zéro étant déterminant de la couleur grise ;
- $b^*$  : représente l'axe de tonalité entre bleu (valeurs négatives) et jaune (valeurs positives), le zéro étant déterminant de la couleur grise.

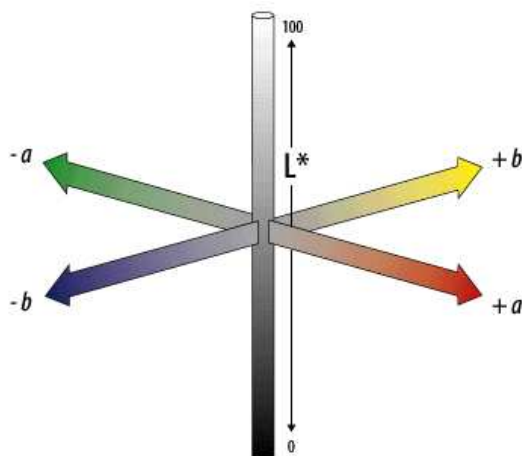


Figure 52 : Représentation du système CIE Lab (Adobe, 2000)

L'écart entre deux couleurs selon le système CIE Lab est estimé par le  $\Delta E$ , donné par l'équation 9. Pour que la différence entre deux couleurs soit perceptible par l'œil humain, le  $\Delta E$  doit être supérieur à 5 (Mokrzycki & Tatol, 2011).

$$\Delta E_{Lab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (9)$$

La tonalité rouge des tomates et des produits de la tomate sera exprimée par l'angle de teinte ou « *angle hue* », calculé par l'équation 10 :

$$Hue = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (10)$$

#### 5.2.2. Détermination de l'acidité totale titrable

L'acidité totale constitue la totalité des acides contenus dans l'échantillon sous forme non dissociée, elle est mesurée par titrage potentiométrique. Le pH initial de l'échantillon est mesuré, puis une solution de NaOH à 0,1 mol/L est versée lentement jusqu'à ce que le pH atteigne 8. Le volume de solution utilisée pour la neutralisation des acides contenus dans l'échantillon permet leur quantification, par l'équation 11 :

$$Acidité\ totale = \frac{[volume\ de\ solution\ NaOH\ (0,1\ M) * NaOH\ (0,1\ M) * 1000]}{poids\ d'échantillon} \quad (11)$$

L'acidité totale des échantillons a été mesurée dans un titreur automatique Metrohm® Titrando 88 841 (Herisau, Suisse, Figure 53). Les résultats sont donnés en milliéquivalents (millimoles) de  $H^+$  par kg de matière fraîche.



Figure 53 : Titreur automatique Metrohm (Photo C.P.C.C. Martins)

### 5.2.3. Détermination de la teneur en acides organiques et en sucres spécifiques

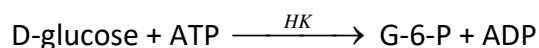
Les acides (acides malique et citrique) et les sucres (fructose, glucose et saccharose) ont été déterminés par une méthode colorimétrique en microplaques dans un spectrofluorimètre Safas FLX-Xenius (Safas®, Monaco) en utilisant des kits enzymatiques (Sigma-Aldrich®, Deisenhofen, Allemagne) sur des extraits à l'eau, préparés comme suit :

- 5 g d'échantillon ont été mélangés pendant 1 minute (Ika®, Staufen, Allemagne) avec 20 mL d'eau Milli-Q dans des tubes Falcon (25 mL), puis centrifugés pendant 10 minutes à 4° C et à 4200 g, pour récupérer 1 mL de surnageant qui ont été stockés à -20°C en attendant leur analyse. Ces extraits ont été dilués à 1:5 ou 1:10 selon la matrice analysée.

Les kits contiennent les réactifs et les enzymes nécessaires à l'analyse, ils ont été préparés conformément aux instructions du fabricant. Les solutions standards pour la détermination des sucres et de l'acide citrique ont été préparées avec des concentrations de 0,25 à 2 g/L et celle utilisée pour l'acide malique avec des concentrations de 0,2 à 1 g/L.

### 5.2.3.1. Dosage du glucose

En présence d'hexokinase (HK) et d'adénosine-5-triphosphate (ATP), le D-glucose est phosphorylé en glucose-6-phosphate (G-6-P) :



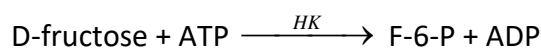
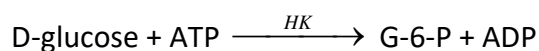
Le G-6-P est oxydé par le nicotamide-adénosine-dinucléotide (NADP<sup>+</sup>) en présence de glucose-6-phosphate déshydrogénase (G-6-P-DH)



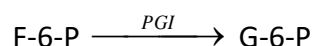
La quantité de NADPH formée au cours de la réaction est proportionnelle à celle du D-glucose. Les mesures sont effectuées à 340 nm, maximum d'absorption du NADPH.

### 5.2.3.2. Dosage du glucose-fructose

En présence d'hexokinase (HK) et d'adénosine-5-triphosphate (ATP), le D-glucose et le D-fructose sont phosphorylés en glucose-6-phosphate (G-6-P) et en fructose-6-phosphate (F-6-P) :



Le F-6-P est transformé en G-6-P par la phosphoglucose-isomérase (PGI) :



Le G-6-P est oxydé par le nicotamide-adénosine-dinucléotide (NADP<sup>+</sup>) en présence de glucose-6-phosphate déshydrogénase (G-6-P-DH)



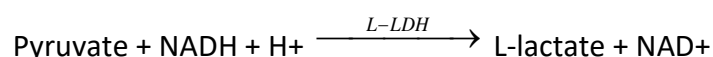
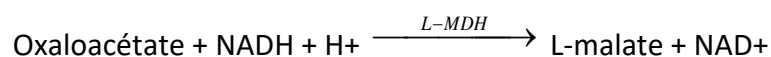
La quantité de NADPH formée au cours de la réaction est proportionnelle à celle du D-glucose et D-fructose. Les mesures sont effectuées à 340 nm, maximum d'absorption du NADPH.

### 5.2.3.3. Dosage de l'acide citrique

L'acide citrique (citrate) est transformé en oxaloacétate et acétate dans la réaction catalysée par l'enzyme citrate lyase (CL) :



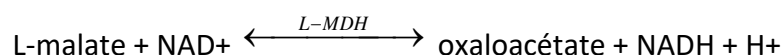
La présence des enzymes L-malate déshydrogénase (L-MDH) et L-lactate déshydrogénase (L-LDH) et du co-facteur nicotinamide adénine dinucléotide (NADH) permet la réduction de l'oxaloacétate et du pyruvate (produit de décarboxylation de l'oxaloacétate) en L-malate et L-lactate :



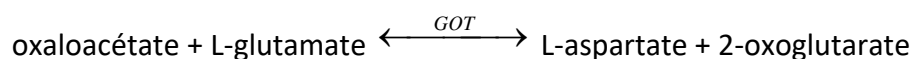
La quantité de NADH oxydée au cours des réactions est proportionnelle à celle de l'acide citrique présente dans la solution à doser. Les mesures sont effectuées à 340 nm, maximum d'absorption du NADH.

#### 5.2.3.4. Dosage de l'acide malique

En présence de L-malate déshydrogénase (L-MDH) et de nicotinamide adénine dinucléotide (NAD<sup>+</sup>), l'acide L-malique (L-malate) est oxydé en oxaloacétate :



Dans la réaction catalysée par le glutamate-oxaloacétate transaminase (GOT), l'oxaloacétate est converti en L-aspartate :



La quantité de NADH formée est proportionnelle à celle de l'acide malique présente dans la solution à doser. Les mesures sont effectuées à 340 nm, maximum d'absorption du NADH.

#### 5.2.4. Détermination de la teneur en matières sèches

La matière sèche correspond au poids du produit après l'élimination de l'eau contenue dans l'échantillon par séchage. La teneur en matières sèches a été déterminée par gravimétrie après séchage des échantillons dans une étuve Memmert® (Schwabach, Allemagne) à 75°C pendant 72 heures. Environ 3 g de chaque échantillon ont été pesées sur des coupelles, le

poids de la coupelle étant pris en compte pour calculer la différence avant et après séchage. Selon la formule :

$$\text{Teneur en matières sèches (\%)} = \frac{(\text{poids final})}{(\text{poids initial})} * 100 \quad (12)$$

Les résultats sont exprimés en pourcentage du produit frais, et permettent de mettre des échantillons très différents à un même niveau.

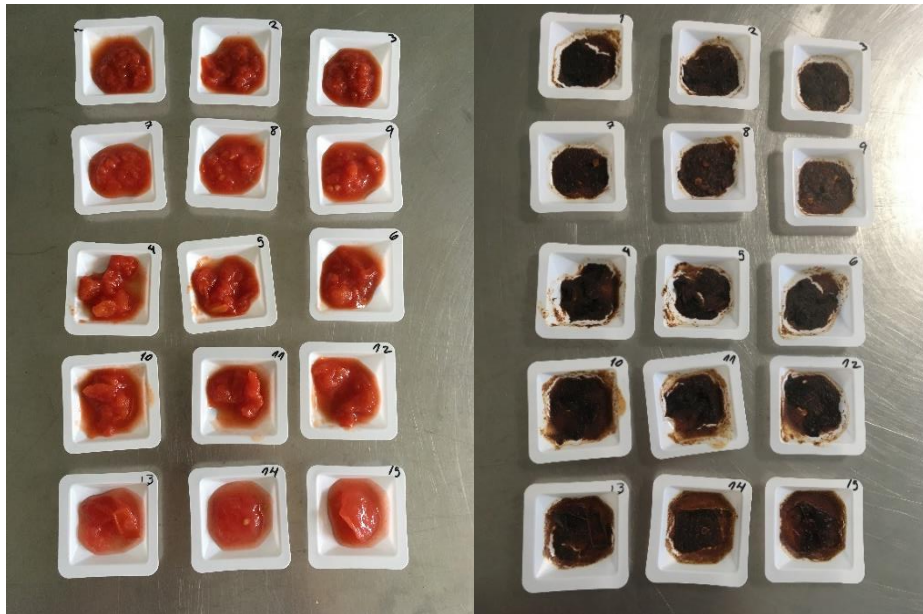


Figure 54 : Echantillons avant séchage (à gauche) et après séchage (à droite) (Photo C.P.C.C. Martins)

#### 5.2.5. Détermination de la teneur en solides solubles (°Brix)

Cette détermination utilise l'effet des solutés dissous sur l'indice réfractométrique des solutions et a l'avantage d'être peu sensible à la nature chimique des solutés. Elle est corrélée à la teneur en matière sèche (bien que ne tenant pas compte des solides insolubles telles les parois) et sa mesure est quasi instantanée avec des appareils portables bon marché. L'échelle utilisée (°Brix) a été créée par Adolf F.W. Brix en 1870, où 1° correspond à 1 g de saccharose dans 100 g de solution (Krüss, 2013). Couramment utilisé par l'industrie de la tomate, le °Brix sert à discriminer les niveaux de concentration de différentes modalités, ainsi qu'à déterminer la qualité de la matière première à leur entrée en usine.

La teneur en solides solubles des échantillons purs a été déterminée à l'aide d'un réfractomètre numérique PR-1000 Palette PR-32α (Atago®, Tokyo, Japon), avec une

compensation automatique de la température à 25°C. Pour les échantillons de triples concentrés dépassant 28°Brix une dilution au demi dans de l'eau distillée a été réalisée, et les résultats ont été rapportés à la dilution initiale pour l'expression des résultats.

#### 5.2.6. Spectroscopie moyen infra-rouge

La spectroscopie moyen infra-rouge (MIR) à transformée de Fourier (FTIR), est une technique de mesure qui, couplée à la chimimétrie, peut permettre de déterminer la composition en macronutriments des échantillons par la corrélation des données de caractérisation physico-chimique obtenues par des méthodes de référence et l'acquisition des spectres moyen infrarouge dans les longueurs d'ondes comprises entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , où il est possible de visualiser les vibrations moléculaires rotationnelles fondamentales, importante pour l'estimation des composants majeures des aliments.

La spectroscopie MIR a été réalisée sur un spectrophotomètre Bruker® Tensor 27 (Wissembourg, France, Figure 55) équipé d'un accessoire d'échantillonnage à réflectance totale atténuée (ATR) horizontale et d'un détecteur de type sulfate de triglycine deutéré avec six réflexions internes. Les spectres ont été obtenus par les moyennes de 32 scans avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ , acquis entre 4000 et 650  $\text{cm}^{-1}$  à une vitesse de 10 kHz. La zone de l'empreinte digitale (2000-900  $\text{cm}^{-1}$ ) a été sélectionnée car elle concentre les bandes caractéristiques des sucres et acides organiques des fruits. Les spectres ont été traités avec le logiciel OPUS® 5.0 et Matlab® pour l'exploitation statistique des données.



Figure 55 : Spectromètre moyen infrarouge Bruker (Photo C.P.C.C. Martins)

### 5.2.7. Rhéologie

La viscosité des coulis de tomate<sup>7</sup> a été évaluée en utilisant un rhéomètre Physica MCR 301 (Anton Paar, Graz, Autriche, Figure 56) équipé d'un module à géométrie double hélice (ST24-2HR, Anton Paar). Une mesure de viscosité pendant 90 secondes (12 points) à un gradient de cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$  a été enregistrée à  $22,5^\circ\text{C}$ . Les valeurs des répétitions ont été exprimés en moyennes ( $n=3$ ).



Figure 56 : Rhéomètre Anton Paar (Photo : C.P.C.C. Martins)

### 5.3. Analyse des composés volatils

Les composés volatils ont été extraits des échantillons par la technique de micro-extraction en phase solide, en anglais « Solid phase micro-extraction » (SPME). Leur séparation et l'identification ont été faites en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, en anglais « gas chromatography mass spectrometry » (GC-MS). Le développement de cette méthodologie fera objet d'un chapitre à part entière (Chapitre IV). Le protocole final choisi est donné ici.

---

<sup>7</sup> Mesures rhéologiques réalisés uniquement dans les échantillons de 2019.

### 5.3.1. Préparation des échantillons pour l'extraction SPME

#### 5.3.1.1. *Tomates fraîches, tomates pelées et cubes*

Ces échantillons ont été broyées à l'azote et stockées à -80°C (cf § 3.1.1), ce qui a permis d'arrêter les réactions enzymatiques et l'évolution des composés d'intérêt en attendant leur analyse. Un protocole de décongélation contrôlée a été utilisé avant chaque analyse, afin d'uniformiser les conditions de décongélation et ainsi de maîtriser l'activité enzymatique. Ces échantillons ont été décongelés dans un bain-marie à 30°C (Julabo® EHv.2, Colmar, France) pendant 10 minutes puis immédiatement placés dans un bain de glace pour éviter toute activité enzymatique supplémentaire et une possible détérioration.

#### 5.3.1.2. *Jus et mélanges avant stabilisation*

Ces produits sont plus stables que les tomates fraîches, ayant subi un traitement thermique permettant l'inactivation des enzymes pendant la fabrication. Ils ont été décongelés en chambre froide à 4°C, la veille de l'analyse. Après décongélation, ils ont été mixés dans un blender avant la pesée, pour homogénéiser les cubes de tomates dans les mélanges et réincorporer le sérum libéré lors de la décongélation.

#### 5.3.1.3. *Coulis, pulpes et concentrés commerciaux*

Ces produits ont été prélevés dans leurs conditionnements commerciaux, donc considérés stables, puis ont été conservés à 4°C. Ils ont été simplement équilibrés à température ambiante pendant deux heures avant leur analyse. Les pulpes ont été homogénéisées avant l'analyse à l'aide d'un blender. Les doubles et triples concentrés ont été dilués dans de l'eau osmosée pour atteindre une concentration d'environ 8°Brix, proche de celle des coulis. Par exemple, pour un concentré à 28°Brix une dilution au tiers a été réalisée : 10 g de concentré + 20 g d'eau distillée. Il n'y a pas eu de préparation particulière pour les coulis.

#### 5.3.1.4. *Préparation des flacons d'injection*

Les échantillons ont été stabilisés avec du CaCl<sub>2</sub> pour éviter l'activité enzymatique et la détérioration qui peuvent avoir lieu à température ambiante. L'étalon interne est mélangé au préalable avec le sel, dans un souci de répétabilité. En effet, l'ajout de sel à l'échantillon provoque une réaction exothermique susceptible d'initier la volatilisation des composés dans

l'espace de tête du flacon, or ouvrir les flacons avant l'analyse pour ajouter l'étalon interne pourrait changer la composition de l'air intérieur du flacon.

Des flacons d'injection de 10 mL munis d'un bouchon avec septum en téflon ont été préparés avec 1 g de CaCl<sub>2</sub> et 50 µL de solution standard interne (3 µg 4-nonanol/mL de méthanol), par la suite, les échantillons ont été pesés dans une balance de précision (Precisa® 321LX, Suisse) comme suit : 1 g pour les tomates et produits intermédiaires et 2 g pour les produits finis (coulis, pulpes et concentrés). Les flacons ont été homogénéisés avec un vortex pendant 30 secondes (ou plus si besoin), enfin ils ont été positionnés sur le passeur automatique du GC-MS, réfrigéré à 4°C.

### 5.3.2. Extraction par SPME

La première étape de l'extraction est le temps d'incubation. Cette étape permet créer un équilibre des composés volatils entre les phases liquide/solide (échantillon) et gazeuse (espace de tête). Les échantillons ont été incubés à 40°C pendant 20 minutes dans le four d'incubation, sous agitation à un rythme intercalant 5 secondes en marche et 2 secondes en arrêt. La température et l'agitation favorisent la volatilisation des composés contenus dans les échantillons (Pawliszyn et al., 1997).

La deuxième étape est l'extraction des composés volatils avec l'introduction d'une fibre SPME (Supelco®/Sigma Aldrich®, Allemagne) dans le flacon. Cette fibre est composée de silice fondue et d'un polymère bipolaire divinylbenzène-carboxen-polydiméthylsiloxane (DVB/Car/PDMS). Ce polymère permet l'adsorption d'une large gamme de composés volatils et semi-volatils. La porosité de ce type d'adsorbant permet à la fois un criblage en fonction de la masse et la rétention de composés de petite taille (Burgot & Pellerin, 2003). La fibre est insérée à une profondeur de 30 mm dans l'espace de tête du flacon où elle restera sous agitation, pendant 30 minutes, à une température de 40°C, dans le but d'extraire les composés qui se sont volatilisés au cours du temps d'incubation.

Ensuite, la troisième et dernière étape consiste dans la désorption des composés volatils adsorbés sur la fibre, celle-ci est insérée directement dans l'injecteur du GC-MS à une profondeur de 40 mm, pendant 5 minutes à 250°C avec un ratio de split de 1/5 et une purge de la chambre d'injection à 30 secondes, ce qui permet la désorption totale des composés.

Après l'injection, la fibre est dirigée vers un four de conditionnement, réglé à 270°C, où elle restera pendant 5 minutes pour l'élimination d'éventuels résidus avant la prochaine injection, selon les recommandations du fabricant.

### 5.3.3. Analyse par GC-MS

La séparation et l'identification des composés volatils a été réalisée dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur spectromètre de masse simple quadripolaire Trace 1300 ISQ (Thermo Scientific®, Waltham, USA) équipé d'un passeur automatique réfrigéré Triplus® RSH (Figure 57).



Figure 57 : GC-MS Thermo Scientific Trace 1300 ISQ équipé d'un passeur Triplus® RSH (Photo : C.P.C.C. Martins)

### 5.3.4. Identification des composés volatils

L'intégration et la récupération des aires des pics ont été faites avec le logiciel Chromeleon™ 7.1 (Thermo Scientific®, Waltham, USA). Les pics ont été intégrés selon la qualité de la détection du composé, soit par le signal des ions qui forment le composé (TIC, *total ion current*) soit par l'intégration d'un ion caractéristique (EIC) dans le cas où il y a eu une coélution. Dans ce cas, l'aire détectée a été rapportée à la concentration totale, en appliquant un facteur de correction obtenu par le rapport entre la somme des intensités des ions qui

forment la molécule et l'intensité de l'ion choisi pour la détection. L'identification des molécules a été réalisée par comparaison des spectres de masse des échantillons à ceux de la base de données AMDIS 2.72, 2014 (NIST® Gaithersburg, Etats Unis). La confirmation de cette identification a été faite par l'injection de solutions d'alcane (Sigma Aldrich, Allemagne) avec les temps de retentions connus.

*Tableau 21 : Temps et indices de retentions calculés pour les composés retenus pour l'interprétation des profils en composés volatils*

Composés volatils	Temps de retention (min)	Indice de retention
Diméthyl sulfide	1.91	<800
3-Méthylfurane	2.98	875
Acétate d'éthyle	3.11	889
2-Méthylfurane	3.23	901
2-Butanone	3.31	905
2-Méthylbutanal	3.44	912
3-Méthylbutanal	3.56	919
Isobutanoate de méthyle	3.65	924
Pentanal	4.69	983
Butanoate de méthyle	4.82	990
Pent-1-èn-3-one	5.71	1026
Hexanal	7.56	1093
(E)-2-Hexénal	12.71	1233
2-Pentylfurane	12.88	1237
(Z)-2-Hepténal	16.82	1329
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	17.69	1349
1-Hexanol	18.24	1361
(Z)-3-Hexèn-1-ol	19.56	1392
2-Isobutylthiazole	20.22	1407
Furfural	22.96	1472
Linalool	26.25	1553
2-Furanméthanol	30.90	1673
Acide 3-méthylbutyrique	31.40	1687
Alpha-terpinéol	31.91	1700
Alpha-Citral	33.25	1737
Bêta damascénone	36.20	1820
(E)-géranylacétone	37.77	1866
Guaiacol	37.82	1868
Acide hexanoïque	37.99	1872
Alcool benzylique	38.58	1890
2-Phényl éthanol	39.57	1923
1-nitro-2-phényléthane	44.99	2126
Pseudo ionone	45.27	2147
Eugénol	46.02	2182
Farnesyl acétone	49.95	2384

### 5.3.5. Quantification des composés volatils par la méthode de l'étalon interne

Le principe de cette méthode consiste à ajouter une quantité connue d'une molécule, l'étalon interne, aux échantillons. Il permet de s'affranchir d'un certain nombre d'aléas (quantité injectée...) au cours de l'analyse et donc de normaliser les intensités détectées pour chaque échantillon. Pour cela, les signaux des molécules à doser sont rapportés à celui de l'étalon interne, par un rapport entre l'aire du pic du composé cible et l'aire du pic d'étalon interne :

$$m_i = (A_i \times (m_{SI} \div A_{SI})) \quad (13)$$

Où :

- $m_i$  et  $A_i$  : masse et aire du composé à doser
- $m_{SI}$  et  $A_{SI}$  : masse et aire de l'étalon interne ajouté

La quantité des composés est alors obtenue en équivalent du composé utilisé comme étalon interne. Une solution de 4-nonanol (3 µg/mL de méthanol) a été utilisée comme standard interne, avec 50 µL ajoutés aux échantillons, soit 150 ng de 4-nonanol.

### 5.3.6. Gammes de calibration

Des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour chaque fibre utilisée dans la thèse. Les gammes étalons étaient constituées de 5 points, contenant de quantités variant de 0,5 à 130 ng de 14 composés mélangés (le diméthyl sulfide, le 2-méthylfurane, le 2-méthylbutanal, le 3-méthylbutanal, l'hexanal, le 2-pentylfurane, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, le 1-hexanol, le 3-hexén-1-ol, le 2-isobutylthiazole, le furfural, le benzaldéhyde, le linalool et le 2-phényléthanol), avec toujours la même concentration de 4-nonanol.

Le coefficient de réponse de chaque composé dans une fibre est donné par :

$$A_i/A_{SI} = kx + b \quad (14)$$

Où :

- $A_i/A_{SI}$  : aire du pic détecté rapportée à celle de l'étalon interne
- $x$  : quantité
- $k$  : angle de la pente
- $b$  : intersection avec l'axe des concentrations

Pour les droites de calibration, il a été considéré que à une concentration nulle l'aire du pic serait nulle. Et donc :  $A_i/A_{SI} = kx$ . Le  $r^2$  (coefficient de corrélation) de la pente sert à quantifier l'intensité de la corrélation (ici linéaire) entre concentration et réponse.

### 5.3.7. Evaluation de l'intégrité de la fibre SPME au cours du temps

Une question importante concernant la SPME est la stabilité de la fibre, et l'impact du changement des fibres au cours des analyses. Pour vérifier cela, une solution contrôle composée des 14 composés volatils couvrant les principales classes chimiques présentes dans la tomate a été injectée environ toute les 10 injections tout au long des 3 années d'analyse.

Tableau 22 : Composition de la solution contrôle

Composés volatils	n° CAS	Concentration (ng/mL methanol)
Diméthyl Sulfide	75-18-3	12,40
2-méthylfuran	534-22-5	1,96
2-méthylbutanal	96-17-3	3,79
3-méthylbutanal	590-86-3	3,59
Hexanal	66-25-1	18,65
2-Pentylfuran	3777-69-3	3,53
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	110-93-0	17,88
1-Hexanol	111-27-3	5,20
(Z)-3-Hexèn-1-ol	928-96-1	6,25
2-Isobutylthiazole	18640-74-9	3,94
Fufural	98-01-1	8,62
Benzaldéhyde	100-52-7	3,35
Linalool	78-70-6	1,79
2-phényléthanol	60-12-8	13,69

## 5.4. Analyses sensorielles

### 5.4.1. Analyses sensorielles réalisées par un prestataire extérieur

Des analyses sensorielles sur les coulis et pulpes de tomate produits en 2018 ont été réalisés par la SSICA (Parme, Italie). Les échantillons ont d'abord été comparés à l'aide de tests triangulaires pour déterminer s'il y avait des différences perceptibles entre les produits. Les tests ont été réalisés par 23 juges, dont 12 était le minimum de réponses correctes nécessaires pour affirmer une différence statistiquement significative entre les différents traitements. Les évaluations ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse Sensorielle du SSICA selon les spécifications UNI EN ISO 8589, dans des cabines équipées de lumière rouge pour masquer des éventuelles différences dans la coloration pouvant impacter la dégustation.

Des tests d'analyse quantitative descriptive (ADQ) ont été réalisés par un panel composé de 10 juges entraînés pour identifier les attributs sensoriels responsables de différences identifiées dans le test triangulaire. Ensuite, ils ont attribué des notes variant de 0 à 10 (absent, extrême) pour chacun des attributs (Tableau 23) :

*Tableau 23 : Attributs sensoriels utilisés dans les analyses quantitatives descriptives*

<b><i>Critères d'apparence</i></b>	<b><i>Critères liés au goût</i></b>
Couleur	Acidité
Intégrité des morceaux	Douceur
Synérèse	Goût de tomate fraîche
<b><i>Critères liés à l'odeur</i></b>	Intensité saveur tomate
Odeur de cuisson	Goût métallique
Mauvaises odeurs	Goût cuit
Odeur de tomate fraîche	Mauvais goûts

#### 5.4.2. Analyses sensorielles réalisées en interne

Des analyses sensorielles par Napping (Pagès, 2003) ont été réalisées sur les coulis de tomates des années 2018 et 2019, en interne, au laboratoire avec un panel de 15 juges constitués par des volontaires naïfs (équilibre entre femmes et hommes, âge entre 23 et 60 ans). Les deux panels étaient composés par le personnel du laboratoire et de l'entreprise. Les échantillons de coulis de tomate ont été conditionnés dans des flacons fermés et numérotés avec un code randomisé à trois caractères, permettant d'anonymiser les échantillons.

Le Napping est une méthode d'évaluation sensorielle discriminative, qui sert à évaluer d'une façon globale, les différences perçues par le consommateur dans un groupe de produits. Il s'agit d'une méthode spontanée où chaque juge utilise ses propres critères pour évaluer les produits. Elle consiste à demander à un jury non entraîné de positionner les échantillons sur une nappe en papier, selon leur ressemblances et/ou dissemblances (Pagès, 2003).

Les dimensions de la nappe sont préétablies, elle a une forme rectangulaire de 60 cm de largeur et 40 cm de hauteur (environ format A2), ce qui implique une influence plus importante de l'axe x dans la formation de groupes (Figure 58). Les coordonnées (x et y) des

échantillons sur chaque nappe sont mesurées avec une règle pour constituer une matrice ensuite traitée par une Analyse Factorielle Multiple (AFM), ce qui permet d'obtenir une configuration moyenne des produits analysés (Lê et al., 2015 ; Pagès, 2003).

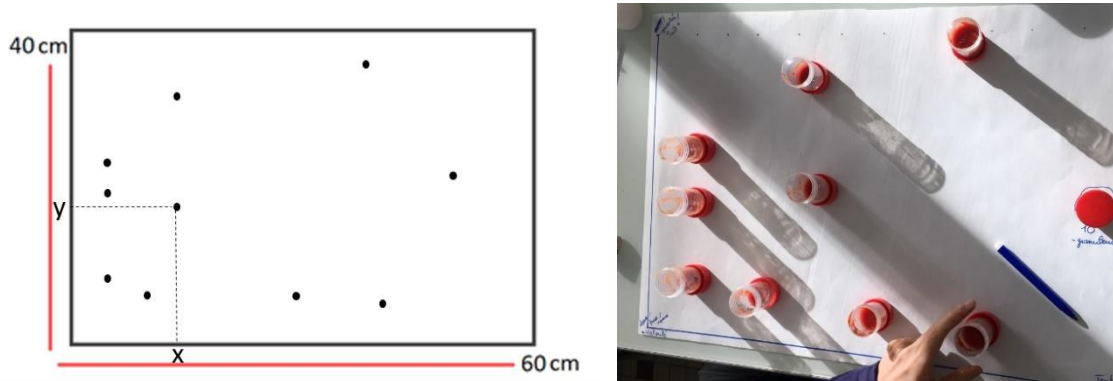


Figure 58 : Modèle de nappe utilisée avec indication de la collecte des coordonnées x et y (à gauche) et image prise pendant une séance avec les coulis de tomate (à droite) (photo : C.P.C.C. Martins)

## 5.5. Méthodes statistiques

### 5.5.1. Tests d'inférence

L'analyse de la variance (ANOVA) est une méthode statistique capable de quantifier la variance totale et de la décomposer dans les sources de variation (facteurs et interactions). Elle permet de quantifier le degré de significativité statistique ( $p$ -value). L'ANOVA a été utilisée pour déterminer si les différences observées dans les mesures étaient statistiquement significatives, par un test de Tukey HSD (comparaison de moyennes multiples) avec le logiciel XLSTAT (Addinsoft, 2020).

### 5.5.2. Analyses multivariées

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique d'analyse multivariée qui permet de représenter graphiquement les informations essentielles contenues dans un tableau de données quantitatives. L'ACP met en évidence les corrélations entre les variables et les proximités entre les individus. Les variables quantitatives sont regroupées en composantes principales, qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales

indépendantes entre eux (par construction,  $r = 0$ ) (Abdi & Williams, 2010). Ces composantes principales sont classées selon la proportion de variance expliquée. Les ACPs ont été réalisées à l'aide du logiciel « FactoMineR » (Lê, Josse, & Husson, 2008) pour le logiciel statistique R studio (R Core Team, 2018) et utilisées pour traiter les profils en composés volatils et les données de caractérisation des paramètres physico-chimiques.

Le prétraitement des spectres moyen-infrarouge et l'ACP ont été effectués avec le logiciel Matlab 7.5 (Mathworks Inc. Natick, 2019) en utilisant le package SAISIR (Bertrand, 2008).

L'analyse factorielle multiple (AFM) est une technique d'analyse multivariée qui permet d'extraire et de résumer les données issues de tableaux complexes dans lequel les individus seront structurés en groupes pré-identifiés. Le poids de chaque groupe est pris en compte dans la création de variables composites, ainsi l'information apportée par les différents juges, lors des analyses sensorielles, par exemple, peut être équilibrée (Lê et al., 2015). L'AFM a été réalisée à l'aide du logiciel « SensoMineR » (Lê & Husson, 2006) pour le logiciel statistique R studio (R Core Team, 2018). L'AFM a été utilisée pour traiter les réponses de l'analyse sensorielle par Napping.



## IV – Mise au point de la méthode d'analyse et application aux tomates et aux coulis



*Ce chapitre est basé sur l'article "Using SPME-GCMS to compare the volatile profile of raw processing tomatoes (Solanum lycopersicum L.) and tomato purees" soumis à Journal of Food Science et avec des informations supplémentaires rajoutées dans ce manuscrit, qui pour des raisons de confidentialité ne seront pas publiées. Il traite de la mise au point de la méthode d'analyse des composés volatils commune pour les produits à base de tomate ainsi que les fruits frais. Les études valorisant la comparaison entre le profil en composés volatils des tomates et des produits transformés correspondants sont assez rares, et à notre connaissance, c'est la première fois que la méthode d'extraction SPME combinée à un protocole de décongélation contrôlée ont été utilisés pour analyser le profil en composés volatils d'un nombre aussi élevé de tomates de transformation (34) et de purées de tomates (26). Ces analyses ont permis de mettre en évidence la variabilité ainsi que les tendances générales dans la composition en composés volatils des tomates et des produits de tomates. La teneur en composés volatils des tomates fraîches est apparue plus variable que celle observée sur les purées transformées, indiquant que le procédé a réduit la plupart des différences existantes dans les teneurs en volatiles des différentes cultivars de tomates utilisés. La méthode SPME combinée au protocole de décongélation est aussi bien adaptée aux analyses de composés volatils de la tomate fraîche, une matrice végétal très réactive, que des purées de tomates.*

## **1. INTRODUCTION**

In the tomato processing industry, mastering the flavour properties of the fresh fruit is a tool for assessing the final product's global quality. Tomato products characteristics are linked to the fresh tomato used and the choices of the processing parameters.

The aromatic profile of the fresh fruit is mainly composed by primary aromatic notes (fruit, green and floral) coming from the metabolism of components (amino acids, fatty acids, and terpenes) naturally present in the fruit (Siegmund, 2015). Many of the volatile molecules considered typical for tomato aroma arise from enzymatic degradation (oxidation, deglycosylation...) upon tissue breakage, and are thus generated during the early stages of processing (Farneti et al., 2013). This is notably the case of the lipoxygenase (LOX) pathway (Sanz & Perez, 2010; Boukobza, Dunphy & Taylor, 2001) which forms important typical tomato aromatic compounds such as (Z)-3-hexenal, hexanal and 2-heptenal, by degradation of fatty

acids such as linoleic (18:2) and linolenic (18:3) acids (Shen et al.,2014; Farneti et al., 2013; Amaral, Rocha-Leao, Coelho, 2010). Subsequently, these aldehydes can be transformed by the action of the alcohol dehydrogenase into 3-hexen-1-ol and 1-hexanol, respectively (Chen, 2004; Xu & Barringer, 2009). Carotenoids are also degraded into aroma-active volatiles at this stage, through the action of the carotenoid cleavage dioxygenase (Jiang & Song, 2010. Ijima, 2010). Lycopene's degradation leads to 6-methyl-5-hepten-2-one, farnesyl acetone, and *trans*-geranylacetone, while the beta-carotene degradation, produces beta-damascenone.

In tomato products, the aroma is further enhanced by the presence of volatiles arising from thermal degradation of some tomato components, while some of the original volatile molecules are lost through degradation or evaporation. Dimethyl sulfide, a major compound responsible for the cooked tomato aroma, is present only in the tomato-based products (Buttery, Teranishi, Ling, & Turnbaugh,1990; Feudo, Macchione, Naccarato, Sindona & Tagarelli, 2011), arising from the degradation of methylmethionine sulphonium ions during the heat-processing (Kim et al.,2018; Cerny,2015; Scherb, Kreissl, Haupt & Schieberle, 2009). In addition, the heat degradation of sugars forms furfural and 2-methylfuran (Ghizzoni, 2019; Marković, Vahčić, Ganić & Banović, 2007).

Over the years, various analytical approaches have allowed the extraction of the volatile compounds in the fresh tomato and more rarely in tomato products, followed by separation and identification by gas chromatography coupled to mass spectrometry for their quantification. Notably, SPME has been used for determination of the profile of volatile compounds in fresh tomato (Cortina et al., 2016; Lisanti, Piombino, Genovese, Pessina & Moio, 2008; Aganovic, 2014) tomato products (Bendini, et al. ,2017; Aguiló-Aguayo, Soliva-Fortuny & Martín-Belloso, 2010; Servili, 2000; Stingone, Gabrielli, Bandini, Bolzoni & Sandei, 2017) and less frequently for both fresh tomato and tomato products (Feudo et al., 2011; Marković, et al.,2007; Renard, Ginies, Gouble, Bureau & Causse, 2013).

While the general rules and major aromatic volatiles have been identified, there is very limited information on the levels of variability, either within the raw material (variety, pedoclimatic conditions) or the products (process alternatives) and their interactions, especially at the industrial scale. Therefore, the aim of this study was to assess volatile composition and its variability in fresh and processed tomato with the development of a volatile extraction method suitable for that purpose.

## **2. MATERIALS & METHODS**

### **2.1. Plant material for methodologies tests**

Tomatoes and commercial tomato purees used for the methodology optimization tests were purchased from a local supermarket in Avignon, France.

### **2.2. Plant material for the application of the chosen method**

Processing tomatoes and corresponding hot break tomato purees were sourced from industrial plants in Spain and in Italy in 2017 and 2018. Sampling was done in order to best represent the existing variability of industrial production during the processing season, so tomatoes and purees were collected over several weeks. Each production day, three batches of 10 tomatoes and 3 batches of tomato purees were kindly collected by processors at 3 moments of the day for a total of 34 tomato samples and 26 tomato puree samples.

Fresh tomatoes were kept at 20-25°C and brought to the laboratory within 24h after harvest; there they were cut, seeds were eliminated and the flesh and peel (together) were frozen and ground in liquid nitrogen, then stored at -80°C as it was not possible to analyze fresh samples directly after harvest, contrary to Renard et al. (2013) and Birtić, Ginies, Causse, Renard & Page (2009), to avoid any risk of bias (due to enzyme activity) between the harvest and the analysis. This protocol is in accordance with the works of Cortina et al. (2016), Wang, Bai & Zu (2017) and Farneti et al. (2017).

Tomato purees were aseptically packaged and pasteurized as per the industry's usual practices; they were stored at 4°C, at reception, to avoid possible variations of room temperature and uniformize storage conditions.

### **2.3. Chemicals**

All chemicals used in the study and the Supelco™ SPME fibers were obtained from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany), unless stated otherwise. Dichloromethane was bought from Prolabo (Sion, Swiss), methanol from Carlo Erba (Le Vaudreuil, France) and CaCl<sub>2</sub> (2H<sub>2</sub>O) from Merck™ (Darmstadt, Germany). Hydromatrix™ was sourced from Agilent Technologies™ (Santa Clara, USA).

## 2.4. Optimization of sample preparation

As the fresh tomato samples are a reactive matrix (high enzymatic activity and contents of water), it seemed evident to inactivate the endogenous enzymes in the samples. But also, several volatiles are produced upon tissue deconstruction and are further degraded (Boukobza et al., 2001), so the time of maceration between grinding and the stabilization can also impact the aromatic profile of the samples. Further, given the importance of the LOX products in tomato aroma volatiles, the sample preparation should allow their production in a reliable manner, with a standard time of enzymatic activity for all samples.

### 2.4.1. Maceration time trial

The impact of maceration time on the amounts of volatiles was verified on three independent kinetics. This trial was conducted using the accelerated solvent extraction (ASE) method developed in Renard et al. (2013). A batch of cherry tomatoes (500 g) were cut and ground for 30 s. The juice was transferred to a beaker and incubated at room temperature (25°C) under magnetic stirring. Approximately 10 g of juice were sampled at various times (up to 180 min) and mixed with Hydromatrix™ and internal standard as described in Renard et al. (2013).

### 2.4.2. Sample stabilization trial

The stabilization of tomato samples is conventionally done using salts such as CaCl<sub>2</sub> (Feudo et al., 2017; Cortina et al., 2016; Aganovic, et al., 2014; Bendini et al., 2017; Rambla, Tikunov, Monforte, Bovy & Granell, 2013). However, as some authors do not add salt to their samples for volatile analysis (Farneti, et al., 2013; Aguiló-Aguayo, et al., 2013; Servili, 2000; Renard et al., 2013), a trial was conducted in order to verify the impact of the stabilization on the repeatability of the volatile analysis using the SPME method as it implies an incubation period. A comparison between the volatile compounds found in 5 repetitions of salted and unsalted tomato samples was done using 1 g of CaCl<sub>2</sub> for 1 g of tomato powder, as Birtić et al. (2009).

### 2.4.3. Volatiles extraction methods trials

The desired method should be adapted for large batches of samples, both from raw and stabilized products. This implied that it should not require long preparation and that prepared samples should be reasonably stable during an overnight injection run.

Three different extraction methods were tested for sample preparations:

- Direct solvent extraction: the solvent used was dichloromethane. For sample stability, approximately 3 g of CaCl<sub>2</sub> was added to 3 g of ground tomato or tomato puree and 9.3 µg of 4-nonanol as internal standard was added. Then, 3 mL of dichloromethane was added to the sample and stirred for 5 minutes, prior to centrifugation at 4200 x g for 10 minutes at 10°C. The organic phase was then separated and collected after repeating three times the extraction protocol. Samples were then concentrated to 200 µL with nitrogen flux before injection on the GC-MS. However, with the tomato products, there was a major problem of formation of a resistant emulsion (see photo in additional material), therefore this method was rejected.
- Accelerated solvent extraction (ASE), carried out as described in Renard et al., (2013). Succinctly, approximately 15 g of ground tomato / tomato puree were mixed with the same weight of Hydromatrix™ and 16 µg of 4-nonanol as an internal standard. The powder was rapidly transferred to a 33 mL pressurized extraction cell for immediate extraction. The extractor was an ASE 200 system (Dionex, Sunnyvale, USA). Extraction conditions were solvent dichloromethane, 100 bars, 40°C, 5 min preheating then 5 min static incubation. The extract was concentrated to 1 mL by distillation under vacuum (300 Pa) prior to gas chromatography.
- SPME (solid phase micro extraction): Extractions were done after sample incubation (20 min at 40°C) with either a Supelco™ 1 cm DVB/Car/PDMS or a Supelco™ 1 cm Car/PDMS 75µm SPME fibers. An internal standard solution was added to the samples, that were stabilized with 1 g of CaCl<sub>2</sub> or not.

## **2.5. Retained method for analysis of volatile compounds**

### **2.5.1. Sample preparation**

Prior to the analysis, fresh tomato samples were thawed in a 30°C water bath (Julabo EHv.2, Colmar, France) for 10 min, and then placed in ice bath to avoid further enzymatic activity and deterioration until next step of the sample preparation. Tomato purees were only equilibrated at room temperature for a few hours. An aliquot of 1 g of thawed tomato, or 2 g of tomato puree, were weighed in 10 mL vials in which were previously distributed: 1 g of CaCl<sub>2</sub> and 50

μL of internal standard solution for the internal calibration (3 μg of 4-nonanol / mL of methanol).

#### 2.5.2. Extraction conditions by SPME

Samples were first incubated at 40°C for 20 minutes with intermittent stirring (5 seconds on; 2 seconds stopped), then volatile compounds were extracted from the headspace by solid phase micro-extraction (SPME) using a 1 cm DVB/Car/PDMS Supelco™ fiber was held in contact with the sample for 30 min, at 40°C in 10 mL glass vials. Fiber was conditioned at 270°C for 5 min in order to eliminate any possible residue between extractions.

#### 2.5.3. Gas Chromatography parameters

The separation and identification of volatile compounds was done by gas chromatography coupled with quadrupolar mass spectrometry using a Thermo Scientific™ (Waltham, USA) Trace 1300 ISQ GC-MS equipped with a Triplus™ RSH refrigerated automated sampler (Thermo Scientific™, Waltham, USA) and an Agilent™ (Santa Clara, USA) DB WAX Polyethylene glycol capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). Helium was used as carrier gas at 1 mL/min flow.

Following the extraction phase, the desorption of the volatile compounds was done by the insertion of the fiber at 40mm depth on the GC injector at 250°C for 5 min with a split ratio of 1/5. A chamber purge was done at 30 seconds. Oven program was isothermal: 1 min at 35°C, then constant temperature increases of 3°C/min from 40°C to 150°C, then from 150°C to 230°C at 5°C/min. Final temperature was held for 5 min for a total analysis time of 64.3 min. Mass spectrometry interface was at 250°C and ionisation source at 200°C, ionisation with 70ev electronic impact. Ion monitoring was done from 33 to 250 *m/z* with 5 scans/s.

A standard solution with 14 compounds covering the main chemical classes present in the tomato and tomato products (dimethyl sulfide, 2-methylfuran, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, hexanal, 2-pentylfuran, 6-methyl-5-hepten-2-one, 1-hexanol, (Z)-3-hexen-1-ol, 2-isobutylthiazole, furfural, benzaldehyde, linalool and 2-phenylethanol) was injected every 10 samples and was used for identification of the principal peaks and calibration using a 5 points standard curve.

The other volatile compounds were identified using the National Institute of Standards and Technology database (NIST™ AMDIS 2.72, 2014) and quantified by internal calibration using 4-

nonanol as an internal standard. Linearity of the response was verified on the series of standards.

## **2.6. Statistics**

Samples were analyzed in triplicate, and the data are presented in the PCA as the means of these three replicates. Principal component analysis was done with R studio™ (RStudio Team, 2020). ANOVA was done using the Xlstat™ 2020 extension package (Addinsoft,2020) for Microsoft Office Excel™.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

### **3.1. Accelerated solvent extraction (ASE) experiment**

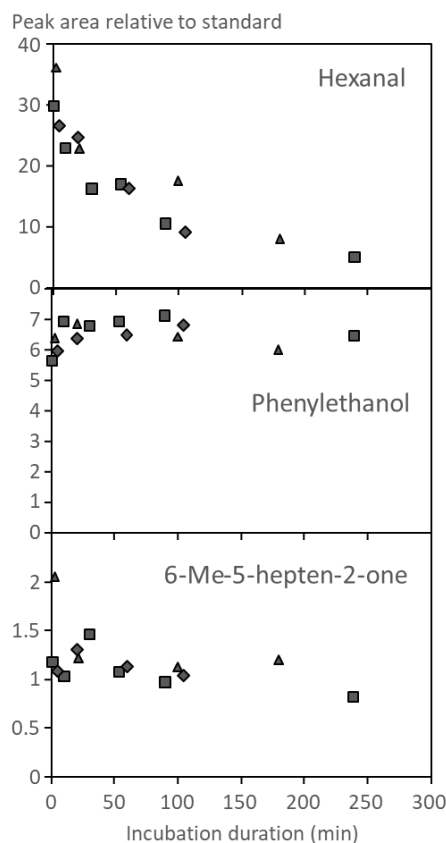
#### **3.1.1. Maceration time impact on volatile compounds**

Although mixing the tomatoes with Hydromatrix™ (a diatomaceous earth) efficiently inactivates lipoxygenase and other endogenous enzymes, due to modification of physico-chemical conditions, the Hydromatrix™ is not completely inert. Contact times with Hydromatrix™ up to 3h were tested.

Three different behaviors could be noted as a function of the duration of maceration (Figure 59). Most compounds, notably those derived from carotenoid metabolism, such as 6-methyl-5-hepten-2-one, had constant concentrations, whatever the duration of maceration (Figure 59) though they appeared more variable at short maceration times. Some, such as 2-phenylethanol (from amino acid metabolism) seemed to increase slightly at short maceration, then stabilized. A number of compounds, and notably the LOX-derived compounds such as hexanal, decreased during maceration, in agreement with Boukobza et al. (2001). Though these compounds are produced when tomatoes are ground, they are also known to be unstable and are lost during prolonged maceration (Rambla et al., 2013; Buttery & Ling, 1993; Linforth, Savary, Pattenden, & Taylor, 1994).

Considering the evolution of these three major tomato compounds representative of the main tomato aroma biosynthetic pathways, and notably the hexanal, a short incubation time appeared preferable, with controlled conditions. Therefore, an incubation of 10 minutes was

selected for the fresh tomato samples. This was further standardized by using a water bath at 30°C to defrost the samples avoiding impact of variations in ambient temperature.



*Figure 59 : Evolution of peak area relative to internal standard area for selected volatile compounds representing the main biosynthetic pathways during incubation of ground tomato.*

Furthermore, for most volatile compounds, for example hexanoic acid, higher concentrations were recovered when some time was allowed for contact. Notable variations were a decrease of the concentration of 3-hexenal while those of 2-hexenal and vinyl guaiacol increased, most of the increase occurring between 0 and 1 h of contact with Hydromatrix™ (results not shown).

As a large series of samples was expected, this would imply long waiting times on the extraction carousel, which works at ambient temperature. This would have led to systematic bias or increased variability for some molecules; therefore, the ASE extraction was rejected. In contrast, SPME allows refrigeration of the samples before and during the analysis which increases the reliability of the results.

### 3.2. Solid-phase micro-extraction (SPME) experiments

The SPME technique uses a silica fiber (Supelco™) coated with different polymers according to nature of the volatile compounds to be analysed. Two bipolar fibers were tested on the same sample of tomato puree: the DVB/Car/PDMS 50-30µm and the Car/PDMS 75µm. The first fiber performed better on both qualitative and quantitative levels, notably on major tomato aroma compounds hexanal and 6-methyl-5-hepten-2-one and therefore was selected for further experiments (See supplementary material). In order to impregnate the fiber with the volatiles, an incubation period of the fiber inside the headspace of the vial is necessary. According to the literature, several combinations of time and temperature can be used. Following the work of Aganović et al. (2014), incubation of samples was done for 20 minutes at 40°C to ensure the equilibration between the liquid and gas phases. The extraction of volatiles was done at 40°C for 30 minutes with intermittent stirring as Wang et al. (2017). This protocol was validated in an experiment using 7 repetitions of the same sample of tomato puree, in which the coefficient of variation was inferior to 10% for 16 out of 20 identified volatile compounds (Table 24).

*Table 24 : Variation coefficient of compounds detected in tomato purees on the validation test of the SPME method*

Volatile compounds	Variation coefficient (%)
2-propanone	6.7
dimethyl sulfide	5.2
2-methylfuran	5.0
3-methylbutanal	7.7
2-methylbutanal	7.5
(E, E) 2,4-hexadienal	6.3
methyl butanoate	7.9
methylbenzene	5.7
methyl 2-methylbutanoate	8.9
hexanal	4.9
<i>o</i> -xylene	8.3
6-methyl-5-hepten-2-one	7.5
2-pentylfuran	11.0
<i>p</i> -cymene	13.7
2-isobutylthiazole	8.9
linalool	9.4
beta-cyclocitral	13.9
terpinene 4-acetate	11.5
beta-damascenone	9.5
Z-geranyl acetone	15.1

### 3.2.1. Study of the effect of salt addition on the samples

As expected, the absence of salt increased the variability among repetitions (Tableau 25); therefore, 1:1 proportion was retained for tomatoes and 1:2 for tomato purees, allowing easy dissolution of the salt by vortexing and without affecting the peaks saturation. Considering the exothermic reaction that occurs when adding the salt, and the resulting volatilisation of compounds on the headspace of the vial, the internal standard was added directly on the salt, before weighting the samples. Subsequently, samples were kept refrigerated at 4°C on the GC-MS automated sampler, before incubation and on the whole duration of the volatile analysis.

*Table 25 : Variation coefficient of volatile compounds detected in tomato samples with and without CaCl<sub>2</sub>*

Volatile compounds	Variation coefficient (%) for salted samples	Variation coefficient (%) for unsalted samples
3-methylbutanal	11.6	25.5
pent-1-en-3-one	10.9	20.9
pentanal	14.9	67.1
hexanal	14.7	17.0
6-methyl-5-hepten-2-one	25.4	36.5
2-pentylfuran	29.0	40.6
2-isobutylthiazole	19.4	19.8
linalool	39.0	63.3
2-phenylethanol	24.1	49.2
(E)-geranyl acetone	22.8	40.1

### 3.2.2. Stability of the SPME detection

A major question about the SPME method concerned its stability, and in particular, the potential effect of replacement of the SPME fiber. This was verified by repeated injections of a standard solution (14 compounds) every 10 samples throughout the experiment, which allowed to follow any deviation between the 4 different SPME fibers used throughout the analyses. Figure 60 shows the response (relative to the internal standard) observed for 2-isobutylthiazole. The coefficient of variation for the response was 9.3%. This alkythiazole is

present in both fresh and cooked tomato and it was used by Aguiló-Aguayo et al., (2010) for the calculation of their calibration curves.

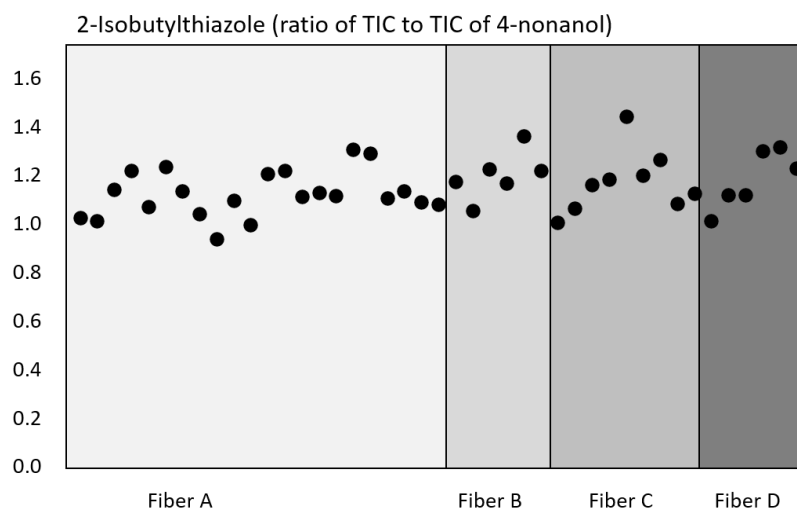


Figure 60 : Stability of the GC-MS response using different SPME fibers: the example of 2-isobutylthiazole: variation of the area relative to internal standard (4-nonanol, 150 ng) for a 2-isobutylthiazole solution at 0.0036 ng/mL.

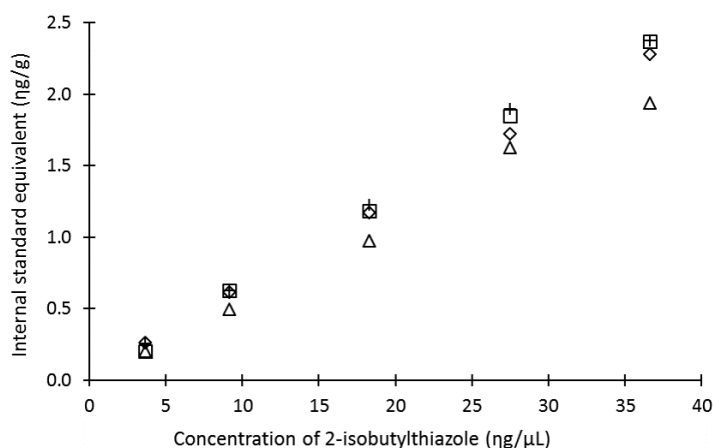


Figure 61 : Detection of different concentrations of 2-isobutylthiazole on successive solid phase micro-extraction (SPME) DVB/Car/PDMS Supelco™ fibers. Data presented relative to 4-nonanol surface area Δ Fiber A; + Fiber B; □ Fiber C; ◇ Fiber D

*Table 26 : Characteristics of the response of different calibrations curves of 2-isobutylthiazole with successive solid phase micro-extraction (SPME) DVB/Car/PDMS Supelco™ fibers (Data presented relative to 4-nonanol surface area).*

	<b>Slope of the curve</b>	<b>Intercept</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Fiber A</b>	760 +/- 42	1 +/- 10	0.990
<b>Fiber B</b>	909 +/- 34	3 +/- 8	0.996
<b>Fiber C</b>	917 +/- 22	-1 +/- 5	0.998
<b>Fiber D</b>	850 +/- 4	7 +/- 1	0.999

### **3.3. Application to comparison between the profiles of fresh tomato and tomato puree**

A case study was performed using tomatoes and tomato products from two different production years (2017 and 2018) and locations (Spain and Italy) aiming to best represent existent variability of the aromatic profile of tomato products throughout a processing season. Principal component analysis (PCA) was carried out to elucidate the differences between fresh tomato and tomato products aromatic profiles (Figures 62 and 63).

The SPME-GC-MS validated protocol allowed to detect over 30 compounds, from which 25 were chosen based on their concentration levels, contribution to the typical tomato aroma (reported in the literature) and for their variability between the 2 matrixes analysed.

The Table 27 lists the 25 volatile compounds found in the samples along with their principal aromatic notes, retention time and calculated Kovats index, as well as the method used for their identification (chemical standard or NIST database comparison) together with the codes for the PCA figure. The volatile compounds found were a combination of aldehydes, terpenes, ketones, alcohols, carbonyls, esters, and sulphur compounds, and arose from the different biosynthetic or chemical mechanisms.

Globally, volatile concentrations in fresh tomatoes were higher than in the processed products (Table 27), as expected due to evaporation, as also reported by Chung, Hayase & Kato, 1983. The sample map (Figure 62) clearly separated the fresh tomatoes from the processed products along the first principal component (PC1) and showed that the volatile profiles of fresh tomatoes were more variable than those of tomato purees. The PC1 was linked to the opposition between dimethyl sulfide (V1), and other compounds known to be formed during

the heat-treatment such as sugars dehydration products such as furfural (Ghizzoni, 2019) on the one hand, and products arising from oxidation of fatty acid by the LOX pathway such as hexanal (V7) or oxidation of carotenoids on the other hand (Figure 63).

*Table 27 : Main volatile compounds identified in tomato and tomato puree and their codes for the PCA figure, retention time (minutes), Kovats retention index and aromatic notes as reported in Burdock & Fenaroli*

Identified volatile compounds and PCA codes	Retention time (min)	Kovats retention index	Aromatic notes
<b>Originated from amino acids</b>			
V1 : dimethyl sulfide <sup>a</sup>	1.91	<800	sulfur
V4 : 3-methylbutanal <sup>a</sup>	3.55	919	aldehydic
V5 : methyl isobutyrate <sup>b</sup>	3.64	924	fruity floral
V13 : 2-isobutylthiazole <sup>a</sup>	20.21	1407	green
V16: 3-M-butyric acid <sup>b</sup>	31.40	1687	cheesy
V22: benzyl alcohol <sup>b</sup>	38.57	1890	floral
V23: 2-phenylethanol <sup>a</sup>	39.57	1923	floral
V24: eugenol <sup>b</sup>	46.01	2182	spicy
<b>Originated from fatty acids</b>			
V6: 1-penten-3-one <sup>b</sup>	5.70	1026	spicy
V7: hexanal <sup>a</sup>	7.55	1093	green
V8: (Z)-2-heptenal <sup>b</sup>	16.82	1329	green
V9: 2-pentylfuran <sup>a</sup>	12.88	1237	fruity
V11: 1-hexanol <sup>a</sup>	18.23	1361	herbal
V12: (Z)-3-hexen-1-ol <sup>a</sup>	19.56	1392	green
V21: hexanoic acid <sup>b</sup>	37.98	1872	cheesy
<b>Originated from sugars</b>			
V2: ethyl acetate <sup>b</sup>	3.11	889	fruity
V3: 2-methylfuran <sup>a</sup>	3.23	901	chocolate
V14: furfural <sup>a</sup>	22.96	1472	bready
<b>Originated from terpenoids</b>			
V10: 6-M-5-hepten-2-one <sup>a</sup>	17.69	1349	citrus
V15: linalool <sup>a</sup>	26.25	1553	floral
V17: alpha-terpineol <sup>b</sup>	31.91	1700	terpenic
V18: alpha-citral <sup>b</sup>	33.24	1737	citrus
V19: beta damascenone <sup>b</sup>	36.19	1820	floral
V20: (E)-geranylacetone <sup>b</sup>	37.77	1866	floral
V25: farnesyl acetone <sup>b</sup>	49.94	2384	fruity

*Identification methods: a: mass spectra, Kovats retention index and chemical standards  
b: mass spectra and Kovats retention index*

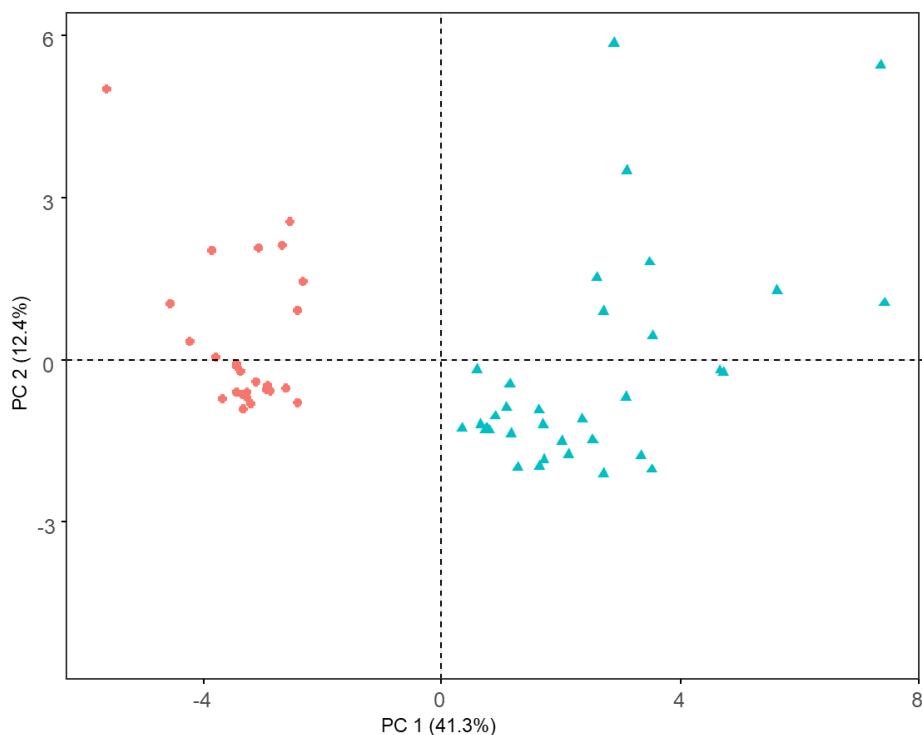


Figure 62 : Principal component analysis of the volatile compounds in tomato and tomato puree: map of individuals. ○: tomato puree; Δ : fresh tomato

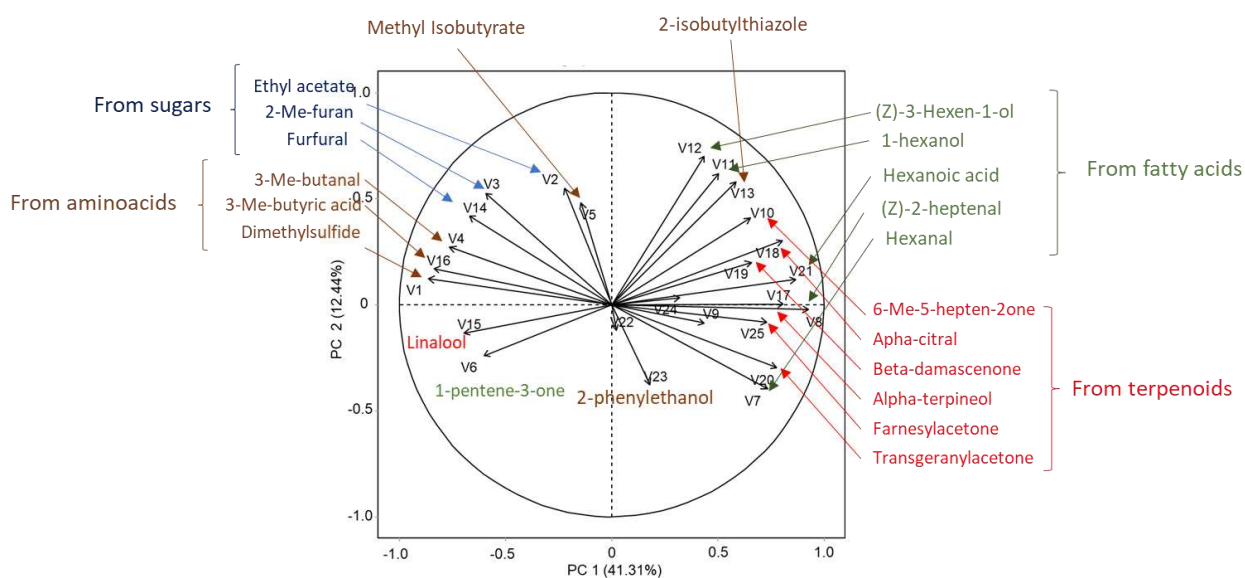


Figure 63 : Principal component analysis of the volatile compounds in tomato and tomato puree: correlation circle of variables. For volatile compounds codes, please refer to Table 1.

The heat processing markers of this study are in accordance with the results of Feudo et al. (2011) on tomato pastes. They are grouped in the left superior corner of the graph of variables and contributed to separating purees from tomatoes. Dimethyl sulfide contributes specifically to the tomato puree's aroma with sulphur notes linked to cooked tomato and cabbage odours (Bendini et al., 2017; Landy et al., 2002), and is found in juices (Servili, 2000), pastes (Feudo et al., 2017) and tomato dices (Sandeï et al., 2019). Furfural, 2-methylfuran and ethyl acetate are compounds generated from the degradation of sugars (glycolysis pathway) that is favoured by thermal processing conditions: high temperatures and high acidity levels (Ghizzoni, 2019; Amaral et al., 2010). Marković et al. (2007) also report that furfural appeared only on processed tomato products.

A major difference between the volatile profile of the fresh tomato and the puree was the partial loss of most aliphatic aldehydes, such as hexanal (V7) and (Z)-2-heptenal (V8), which are known to be unstable at the range of temperature (85°C - 105°C) used in the industrial process (Lewis, 2006). The LOX-generated volatiles were further separated in three distinct groups (namely i) hexanal (V7), ii) hexanoic acid and (Z)-2-heptenal (V21 & V8), and iii) 1-hexanol and (Z)-3-hexenol (V11 & V12) by the second principal component. Hexanal, a product of endogenous lipoxygenase, is naturally present in the fresh fruit after grinding (Boukobza et al., 2001). According to Xu & Barringer (2009), a specific hydroperoxide lyase is responsible for hexanal generation, explaining that this compound was situated far from the others in the correlation circle. Other compounds lost during processing include for example 1-penten-3-one (V6), which comes from the degradation of hydroperoxides (Xu & Barringer, 2009) detected in tomato by Kreissl & Schieberle (2017), Cortina et al. (2016), Rambla et al. (2015) and Bezman et al. (2003). The same behaviour was noted for alpha-citral (V18), formed from geranyl diphosphate (Sanz & Perez, 2010) and also detected by Marković et al. (2007), Renard et al. (2013), and Buttery, Seifert, Guadagni & Ling (1971) in fresh tomatoes.

However, other compounds can resist at high temperatures, and were found both in tomato and in the processed product, such as 6-methyl-5-hepten-2-one (V10), which is formed during the ripening of the fruits by degradation of lycopene. The second principal component (PC2) also separated the volatiles generated from the carotenoid degradation, notably (E)-geranylacetone (V20, from beta-carotene) was further from 6-methyl-5-hepten-2-one (V10, from lycopene). Remarkably, the three main volatiles originating from phenylalanine

degradation, namely benzyl alcohol (V22), 2-phenylethanol (V23) and eugenol (V24) (Tikunov et al., 2005), though all in the lower right quadrant, were not well represented on the plane defined by PC1 and PC2, indicating that they had specific variability determinants. Some differences were noted here with other articles on tomato volatiles, for example Feudo et al. (2011). This divergence might be explained by the gap between protocols of fresh fruit storage, theirs being directly frozen at -20°C where here liquid nitrogen was used for fast freezing of the fresh tomatoes, followed by storage at -80°C.

*Table 28 Volatile compounds' mean concentrations (ng eq. IS/g dry matter), standard deviations and analysis of the variance (95% confidence interval) between fresh tomatoes and tomato purees*

Volatile Compounds	Tomatoes (n= 34)		Tomato purees (n=26)		ANOVA
	Mean	Standard deviation	Mean	Standard deviation	Pr > F
dimethyl sulfide	-	-	24.00	8.53	<0.0001*
ethyl acetate	1.08	0.94	3.91	7.05	0.02*
2-methylfuran	0.25	0.31	2.28	1.83	<0.0001*
3-methylbutanal	0.33	0.36	0.41	0.42	0.00*
methyl isobutyrate	0.11	0.06	0.17	0.06	0.00*
1-penten-3-one	4.13	2.21	-	-	<0.0001*
hexanal	170.96	82.79	0.79	0.97	<0.0001*
2-pentylfuran	9.56	5.13	0.17	0.39	0.05
(Z)-2-heptenal	4.10	3.03	2.72	2.20	0.19
6-methyl-5-hepten-2-one	67.91	76.21	6.02	2.14	0.00*
1-hexanol	2.25	3.01	0.29	0.17	0.02*
(Z)-3-hexen-1-ol	3.05	5.00	0.76	0.40	0.38
2-isobutylthiazole	1.56	1.90	0.27	0.15	0.00*
furfural	-	-	2.88	2.64	<0.0001*
linalool	1.13	1.15	13.58	7.94	<0.0001*
3-methylbutyric acid	-	-	8.52	3.86	<0.0001*
alpha-terpineol	1.78	1.12	0.39	0.27	<0.0001*
alpha-citral	6.28	5.17	-	-	<0.0001*
beta damascenone	1.69	1.32	0.33	0.23	<0.0001*
(E)-geranylacetone	6.21	4.09	0.36	0.25	<0.0001*
hexanoic acid	9.31	6.84	0.71	0.47	0.01*
benzyl alcohol	0.35	0.27	0.31	0.24	<0.0001*
2-phenylethanol	3.41	2.59	2.07	1.16	0.10
eugenol	0.09	0.22	-	-	0.05*
farnesyl acetone	0.24	0.21	0.02	0.06	<0.0001*

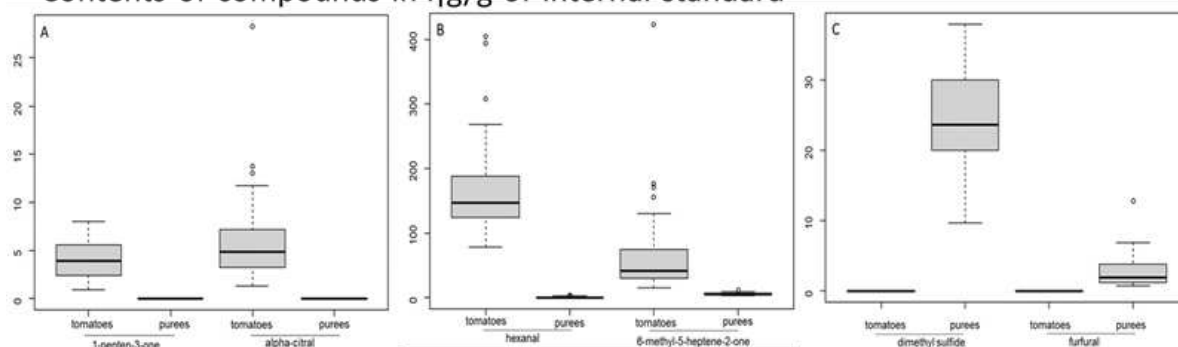
\* : Statistically significant differences

Figure 64 compares the ranges of concentrations (ng/g) of the major components present in all samples (hexanal and 6-methyl-5-hepten-2-one) and 4 volatiles that were exclusively present in one matrix (pent-1-en-3-one and alpha-citral for fresh tomatoes, dimethyl sulfide and furfural for processed products), and therefore could be used as markers for each group of samples. Hexanal, a product of endogenous lipoxygenase, is naturally present in the fresh fruit (Boukobza, et al. 2001), and 6-methyl-5-hepten-2-one is formed during the ripening of the fruits by degradation of lycopene (Christensen et al., 2007); they were partially lost by evaporation during thermal processing but were still detected in the final product.

The pent-1-en-3-one and alpha-citral were chosen as the fresh tomato markers as they were completely lost after the industrial transformation. The 1-penten-3-one (V6) comes from the degradation of hydroperoxides (Xu & Barringer, 2009) and is detected by Kreissl & Schieberle (2017), Cortina et al. (2016), Rambla et al. (2015) and Bezman et al. (2013). Alpha citral (V18) is formed from geranyl diphosphate (Sanz & Perez, 2010) and is also detected by Marković et al. (2007), Renard et al., (2013), and Buttery et al. (1971) in fresh tomatoes.

For the processed purees, chosen markers were dimethyl sulfide (V1) and furfural (V14) as they are formed only after the heat processing (Ghizzoni, 2019) and therefore are exclusively present in the tomato purees samples. Dimethyl sulfide contributes specifically to the tomato puree's aroma with sulphur notes linked to cooked tomato and cabbage odours (Bendini et al., 2017; Landy et al., 2002), and is found in juices (Servili, 2000), pastes (Feudo et al., 2011) and tomato dices (Sandeï et al., 2019). Furfural was only detected in tomato purees, in agreement with being produced from sugars at elevated temperatures. Marković et al. (2007) also report that furfural appeared only in processed tomato products. The heat processing markers of this study are in accordance with the results of Feudo et al. (2011) on tomato pastes; however, it is not the case for the fresh tomato markers. This divergence might be explained by the gap between protocols of fresh fruit storage, theirs being directly frozen at -20°C while here liquid nitrogen was used for fast freezing of the fresh tomatoes, followed by storage at -80°C.

### Contents of compounds in ng/g of internal standard



*Figure 64 : Ranges of concentration for the characteristic volatiles products detected in fresh tomato (34 samples) and on the tomato puree (19 samples) A : volatiles present in fresh tomatoes; B : volatiles present in fresh and processed tomatoes; C : volatiles present in processed tomatoes.*

Globally these results conformed to the expected volatile compositions for fresh or processed tomatoes; however, they also highlighted the great variability found in the samples set. For the tomatoes, 6-methyl-5-heptene-2-one and hexanal concentrations varied up to >28 and > 5 folds respectively. This variation was observed in spite of the fact that all these tomatoes are processing varieties, i.e. coming from a narrow genetic background, were all harvested at commercial ripeness, and the method was designed to avoid artefactual variations (triples were repeatable, even for the fresh fruit samples). In tomato purees, all with the same commercial product typology, furfural concentration for example could vary by a factor > 10 and dimethyl sulfide by a factor 3. Though the tomato purees presented less variability than the fresh tomatoes, as also seen on Figure 62, this could still mean perceivable differences.

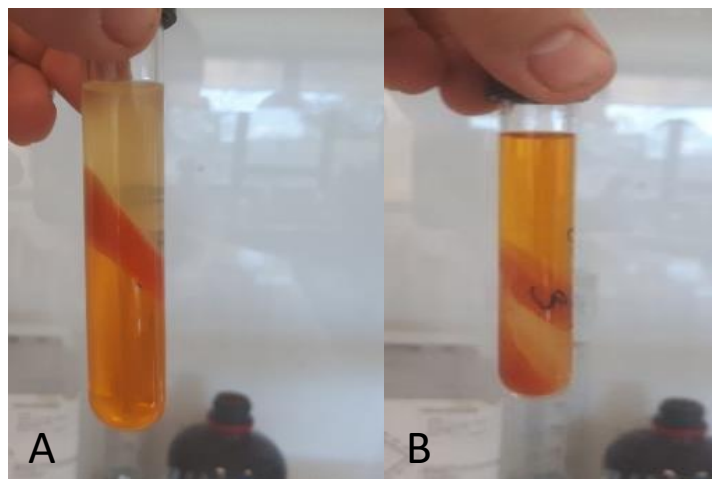
#### 4. CONCLUSION

Because of its simple set up, and short sample preparation, SPME allows to analyse large sets of samples. For tomatoes, the method required the existence of a defined step for expression of endogenous enzymes, to represent the events taking place in the initial steps of tomato processing and which have a large influence on processed products volatiles. Reliable analysis of a large number of samples from different production seasons and origins confirmed the expected major differences between fresh and processed tomatoes. It also highlighted the large variability within each type of samples.

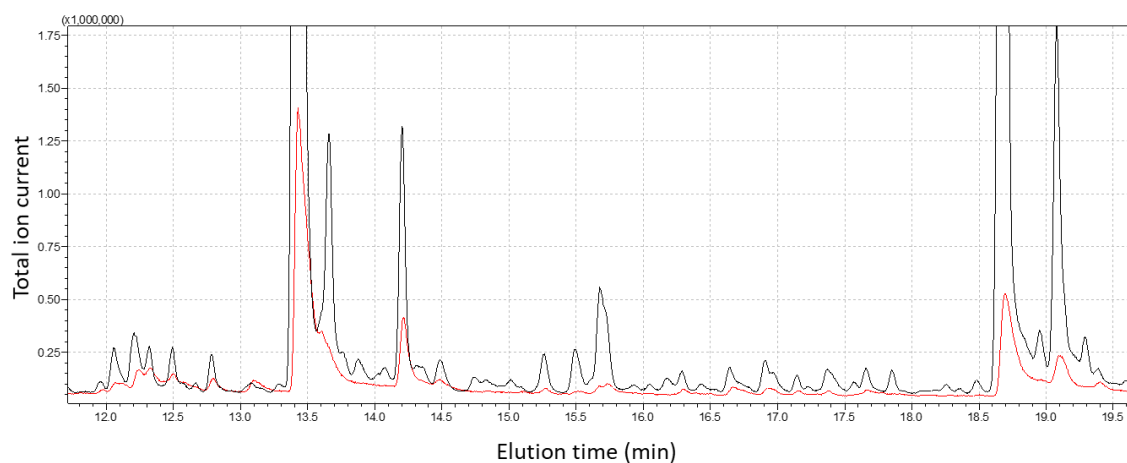
The volatile composition of fresh tomatoes appeared more variable than that of the processed purees, indicating that the process reduced most of the differences in the volatile contents of

different tomato varieties. To our knowledge, this is the first time that volatiles were analyzed in such a high number of processing tomatoes and tomato purees, allowing to highlight the variability as well as general trends in volatile composition.

Supplementary Figure 1: Thick emulsion formation between aqueous and solvent phase on volatile extraction on tomato purees A: dichloromethane B: dichloromethane/pentane



Supplementary Figure 2: Comparison between extraction performance of two SPME fibers: DVB/Car/PDMS (black chromatogram) Car/PDMS (red chromatogram)





## V – Résultats et discussion



Le Tableau 29 liste les composés volatils utilisés dans les analyses en composantes principales, ainsi que leurs notes aromatiques principales.

*Tableau 29 : Les 35 composés volatils utilisés dans l'analyse des profils aromatiques*

<b>Code ACP</b>	<b>Composé Volatil</b>	<b>Notes aromatiques</b>
V1	Diméthyl sulfide	<i>Souffre, oignon, chou</i>
V2	3-Méthylfurane	<i>Éthéré, chocolat, cétone</i>
V3	Acétate d'éthyle	<i>Éthéré, fruité, ananas</i>
V4	2-Méthylfurane	<i>Éthéré, chocolat, cétone</i>
V5	2-Butanone	<i>Sucré, abricot</i>
V6	2-Méthylbutanal	<i>Chocolat, café</i>
V7	3-Méthylbutanal	<i>Chocolat, pêche</i>
V8	Isobutanoate de méthyle	<i>Fruité</i>
V9	Pentanal	<i>Amandes, malt, fruité</i>
V10	Butanoate de méthyle	<i>Ether, fruité, sucré</i>
V11	Pent-1-èn-3-one	<i>Epicé, poisson, âcre</i>
V12	Hexanal	<i>Vert, gras, herbe coupée</i>
V13	(E)-2-Hexéнал	<i>Vert, gras, banane</i>
V14	2-Pentylfurane	<i>Fruité, haricot vert, caramel</i>
V15	(Z)-2-Heptéнал	<i>Vert</i>
V16	6-Méthyl-5-heptèn-2-one	<i>Fruité, pomme, banane</i>
V17	1-Hexanol	<i>Éthéré, herbacé, âcre</i>
V18	(Z)-3-Hexèn-1-ol	<i>Vert, Herbe coupée</i>
V19	2-Isobutylthiazole	<i>Vert, feuilles, wasabi</i>
V20	Furfural	<i>Pain, amandes, sucré</i>
V21	Linalool	<i>Floral, lavande, boisé</i>
V22	2-Furanméthanol	<i>brulé, sucre cuit</i>
V23	Acide 3-méthylbutyrique	<i>Fromage, crème</i>
V24	Alpha-terpinéol	<i>Huile, anis, menthe</i>
V25	Alpha-citral	<i>citron, amer</i>
V26	Bêta-damascénone	<i>Floral, rose, miel</i>
V27	(E)-géranyl acétone	<i>Magnolia, vert</i>
V28	Guaiacol	<i>Fumée, boisé, médicament</i>
V29	Acide Hexanoïque	<i>Fromage, résine, floral</i>
V30	Alcool benzylique	<i>Sucré, floral</i>
V31	2-Phényléthanol	<i>Floral, roses séchée, miel</i>
V32	1-Nitro-2-phényléthane	<i>Floral, épices</i>
V33	Pseudo-ionone	<i>Balsamique, floral</i>
V34	Eugéноl	<i>Clou de girofle, miel</i>
V35	Farnesyl acétone	<i>Floral, cireux, éther</i>

## 1. QUELLE EST L'INFLUENCE DE LA MATIERE PREMIERE SUR LE PRODUIT TRANSFORME ?

### 1.1. Constat de la variabilité dans la production

Dans le but d'évaluer la variabilité existante dans une campagne de production, des tomates et des produits transformés (coulis, pulpes et doubles concentrés) ont été prélevés une fois par semaine, pendant la campagne 2017 (semaines 30 à 37).

#### 1.1.1. Variabilité des tomates au cours d'une campagne en Espagne (2017)

Comme les propriétés organoleptiques des produits transformés sont dépendantes de celles des tomates fraîches, il est important de connaître leur variabilité, d'autant plus que les produits de première transformation sont constitués intégralement par des tomates, sans ajout d'eau, de sel ou d'additifs.

Dans la littérature, le composé aromatique le plus souvent associé à la tomate est l'hexanal (notes d'herbe coupée, issu de la voie de la LOX) et celui-ci est un des composés majoritaires retrouvés dans nos échantillons de tomates espagnoles (Iwasaki et al., 2020 ; Ghizzoni, 2019 ; Cortina et al., 2017 ; Stingone et al., 2017 ; Wang et al., 2017 ; Renard et al., 2013 ; Feudo et al., 2011 ; Krumbein et al., 2003 ; Birtic et al., 2002 ; Saliba-Colombani et al., 2001 ; Langlois et al., 1999 ; Buttery et al., 1990). L'hexanal est présent dans les échantillons avec une teneur moyenne de 138 ng/g de matière sèche (MS) (*Tableau 30*), valeur proche de ce qui a été retrouvée par Birtic et al. (2009) dans des tomates d'industrie (159 ng/g). La teneur moyenne en 1-hexanol (1,43 ng/g MS) est également en accord avec ce qui a été trouvé par Feudo et al. (2011), soit 1,9 ng/g.

Les composés issus de la dégradation des acides aminés sont également retrouvés à des teneurs élevées mais celles-ci varient beaucoup au cours de la saison, notamment pour le 2-phényléthanol (notes florales) présent à la teneur moyenne de 172 ng/g MS, mais avec une variation de 0 à 507 ng/g MS. Cette grande variation est en accord avec celle observée aussi dans la littérature, par exemple : 10,4 ng/g (Ghizzoni, 2019), 52 ng/g (Renard et al., 2013) et 1900 ng/g (Buttery et al., 1990).

Issue de la voie des terpènes, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one (notes fruités) est le 3<sup>ème</sup> composé le plus abondant dans la série, avec une teneur moyenne de 30 ng/g MS, proche de celle retrouvée par Birtic et al. (2009), soit 35 ng/g.

Tableau 30 : Teneur moyenne en composés volatils des tomates prélevées en Espagne en 2017

Composés volatils	MOYENNE	ECARTYPE
Diméthyl sulfide <sup>a</sup>	-	-
3-Méthylfurane <sup>b</sup>	-	-
Acétate d'éthyle <sup>b</sup>	0,87	0,92
2-Méthylfurane <sup>a</sup>	0,04	0,03
2-Butanone <sup>b</sup>	-	-
2-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-
3-Méthylbutanal <sup>a</sup>	3,35	3,28
Isobutanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,12	0,06
Pentanal <sup>b</sup>	-	-
Butanoate de méthyle <sup>b</sup>	-	-
Pent-1-èn-3-one <sup>b</sup>	5,00	1,97
Hexanal <sup>a</sup>	138	48,4
(E)-2-Hexénal <sup>b</sup>	-	-
2-Pentylfurane <sup>a</sup>	0,15	0,09
(Z)-2-Hepténal <sup>b</sup>	10,38	5,19
6-Méthyl-5-heptèn-2-one <sup>a</sup>	30,3	12,6
1-Hexanol <sup>a</sup>	1,43	1,57
(Z)-3-Hexèn-1-ol <sup>a</sup>	3,05	5,06
2-Isobutylthiazole <sup>a</sup>	0,19	0,27
Furfural <sup>a</sup>	-	-
Linalool <sup>a</sup>	0,43	0,27
2-Furanméthanol <sup>b</sup>	-	-
Acide 3-méthylbutyrique <sup>b</sup>	-	-
Alpha-terpinéol <sup>b</sup>	1,86	1,23
Alpha-citral <sup>b</sup>	4,80	2,29
Bêta-damascénone <sup>b</sup>	1,73	1,02
(E)-géranyl acétone <sup>b</sup>	7,30	3,87
Guaiacol <sup>b</sup>	-	-
Acide Hexanoïque <sup>b</sup>	8,14	5,35
Alcool benzylique <sup>b</sup>	0,36	0,26
2-Phényléthanol <sup>a</sup>	172	113
1-Nitro-2-phényléthane <sup>b</sup>	-	-
Pseudo-ionone <sup>b</sup>	-	-
Eugénol <sup>b</sup>	0,09	0,26
Farnesyl acétone <sup>b</sup>	0,23	0,17

<sup>a</sup> Teneur en ng/g MS ; <sup>b</sup> Teneur en ng Eq. SI/ g MS

La cartographie du profil aromatique de la matière première est représentée dans l'analyse en composantes principales (*Figure 65*). Le plan formé par les axes 1 et 2 représente 60,2% de la variabilité des échantillons de tomates, identifiés par leurs semaines de récolte et leurs cultivars dans la carte des individus. La composante principale 1 (PC 1) explique 48,7% de la variabilité observée au long de la campagne, pourtant, aucune tendance claire n'a pu être observée en lien avec la date de récolte ou le choix variétal. Des écarts importants ont été observés au sein des groupes de tomates issus des cultivars « Encomienda » (jaune) et « La Malva » (violet), tandis que les écarts sont moins importants dans les groupes « H1015 » (vert) et « H9997 » (bleu).

Le cercle de corrélations (*Figure 65*) montre un regroupement de la plupart des composés le long du PC1. L'hexanal (V12), l'acide hexanoïque (V29) et le (Z)-2-heptéanal (V15), composés de la voie de la LOX, sont présents dans tous les échantillons et sont fortement corrélés entre eux et également avec le PC 1 (0,93, 0,93 et 0,91, respectivement), tandis que l'isobutanoate de méthyle (V8) s'oppose à ce groupe. Ce PC1 semble essentiellement déterminé par les échantillons de la semaine 36, sans qu'il y ait de logique « cultivar », puisqu'en semaine 34 et 37 « La Malva » est présente nettement plus à gauche de la carte. Le PC 2 est principalement lié aux teneurs en 3-méthylbutanal, alcool benzylique et 2-phényléthanol, composés dérivés des acides aminés, avec des corrélations de 0,85, 0,78 et 0,72, respectivement. Ces composés formés à partir des acides aminés affichent une grande variabilité inter-échantillon, notamment les teneurs en 2-phényléthanol montrées précédemment.

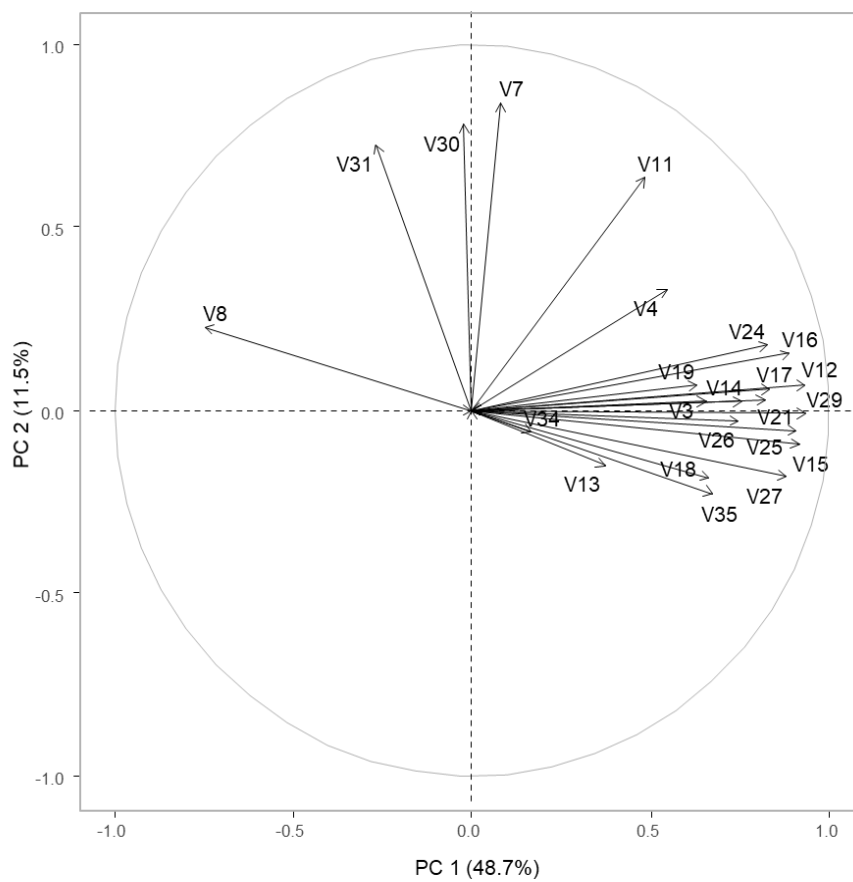
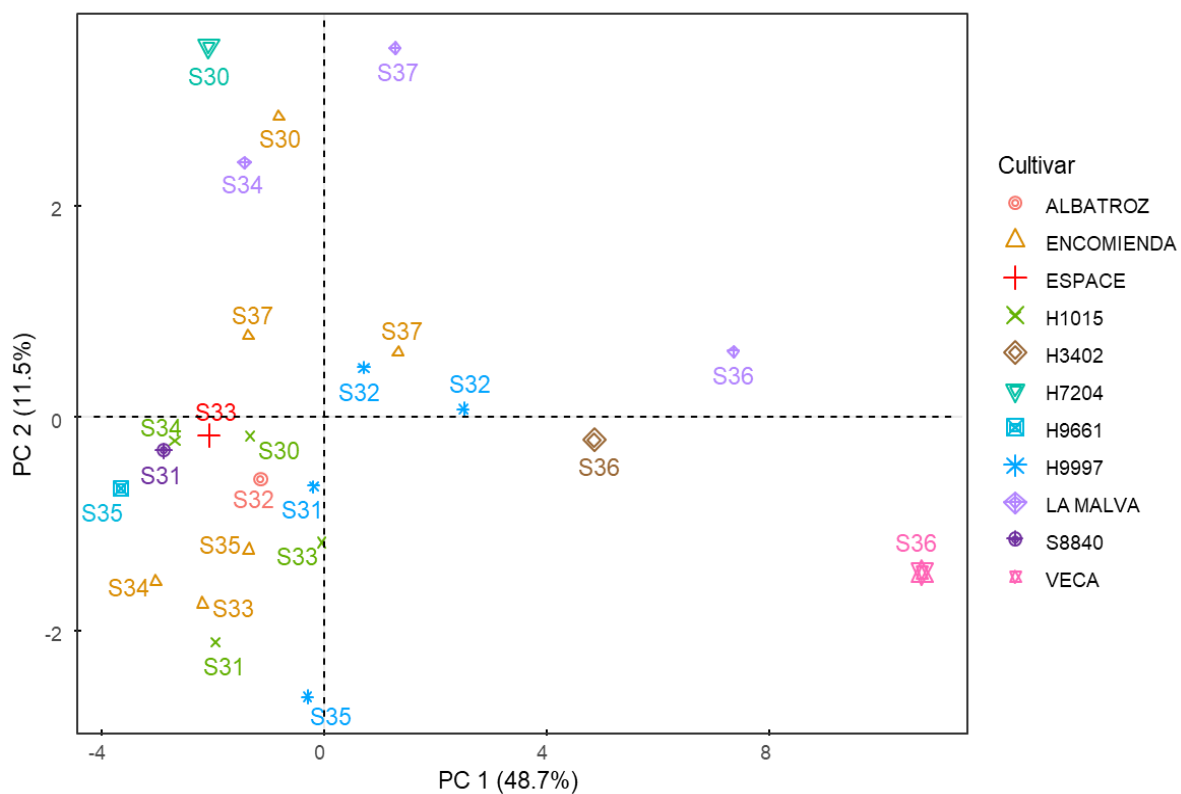
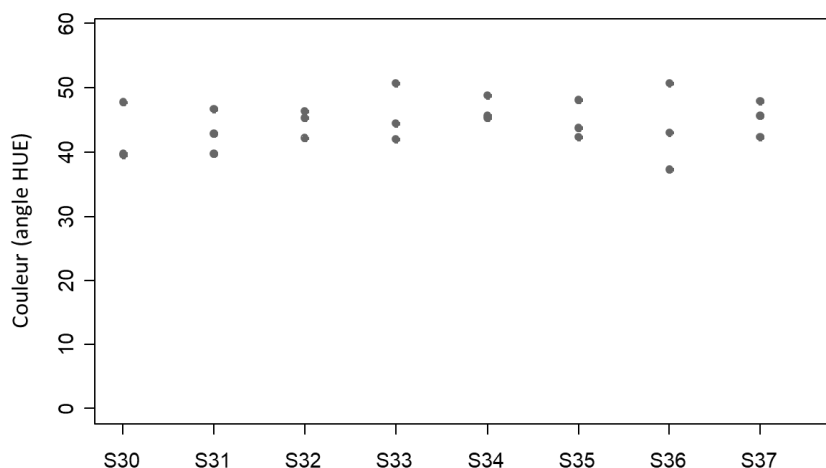


Figure 65 : Analyse en composantes principales des composés volatils des tomates prélevées en Espagne en 2017

Concernant les autres paramètres physico-chimiques étudiés, peu d'évolution a été observée au long de la campagne de production. La couleur des tomates selon la tonalité ou angle Hue (*Figure 66*) est stable au long de la saison, avec des légères variations entre les cultivars pour une même semaine. Ceci était attendu, puisqu'il s'agit d'un critère indicateur de la maturité des fruits, généralement bien maîtrisé à la récolte.



*Figure 66 : Couleur (tonalité Hue) des tomates prélevées en Espagne en 2017*

L'analyse de l'évolution de l'acidité totale titrable au cours de la saison (*Figure 67*) montre des variations importantes inter répétitions dans les semaines 33, 34 et 36 sans présenter une tendance claire en lien avec la date de récolte. La teneur en acidité totale titrable moyenne des tomates a été de 52 mmol H<sup>+</sup>/kg MF, en accord avec ce qui a été trouvé dans des tomates destinées à la transformation industrielle par Bureau et al. (2020) : 55-59 mmol H<sup>+</sup>/kg. L'acidité des tomates d'industrie est généralement inférieure à celle des tomates destinées au marché du frais, 85 mmol H<sup>+</sup>/kg de MF en moyenne dans des tomates cerise (Gauthier et al., 2008) ou encore 110 mmol H<sup>+</sup>/kg de MF en moyenne dans des tomates cerise (Saliba-Colombani et al., 2001).

L'analyse individuelle des teneurs en acides citrique et malique (*Figure 67*) affiche des différences statistiquement significatives ( $Pr > F$  0,008) selon les semaines. Les tomates présentent en moyenne 3,3 g/kg d'acide citrique et 0,3 g/kg d'acide malique, valeurs proches de celles trouvées par Gomez et al. (2001) dans des tomates espagnoles (3,9 et 0,66 g/kg

d'acide citrique et malique respectivement). En revanche, ces valeurs sont plus basses que celles retrouvées par Scibisz et al. (2011) : 5 g/kg et 0,8 g/kg respectivement, peut-être parce que cette dernière étude a utilisé des cultivars contrastés, notamment avec des tomates destinées au marché frais, généralement plus acides que les tomates d'industrie.

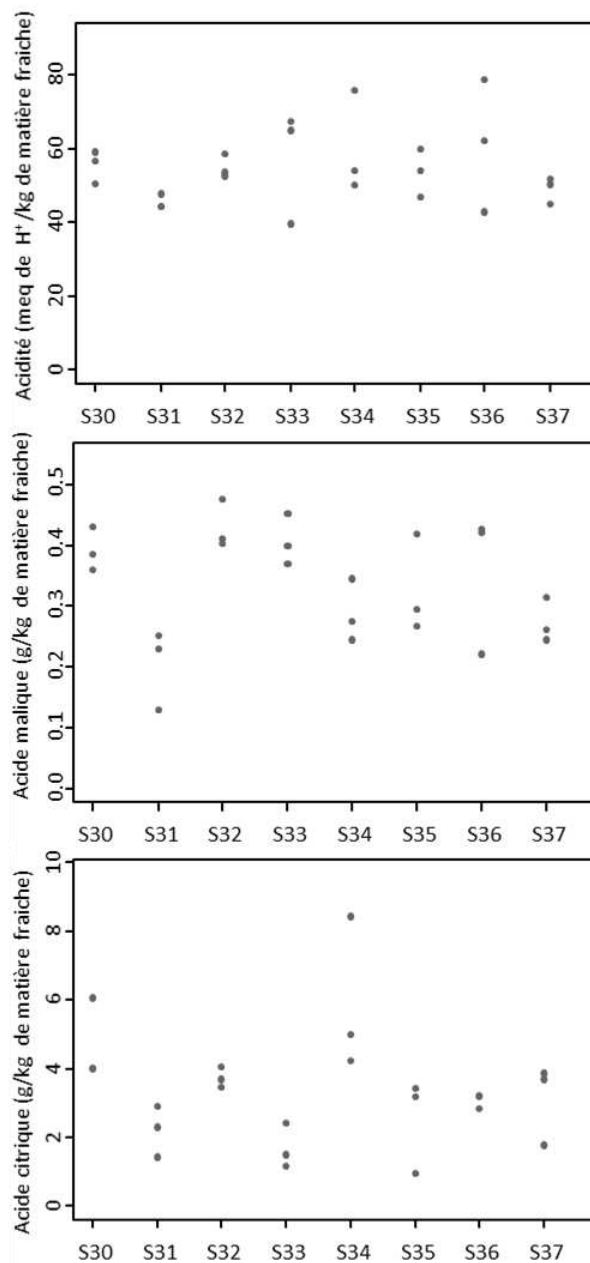


Figure 67 : Evolution de l'acidité totale titrable et des teneurs en acide malique et en acide citrique des tomates prélevées en Espagne en 2017

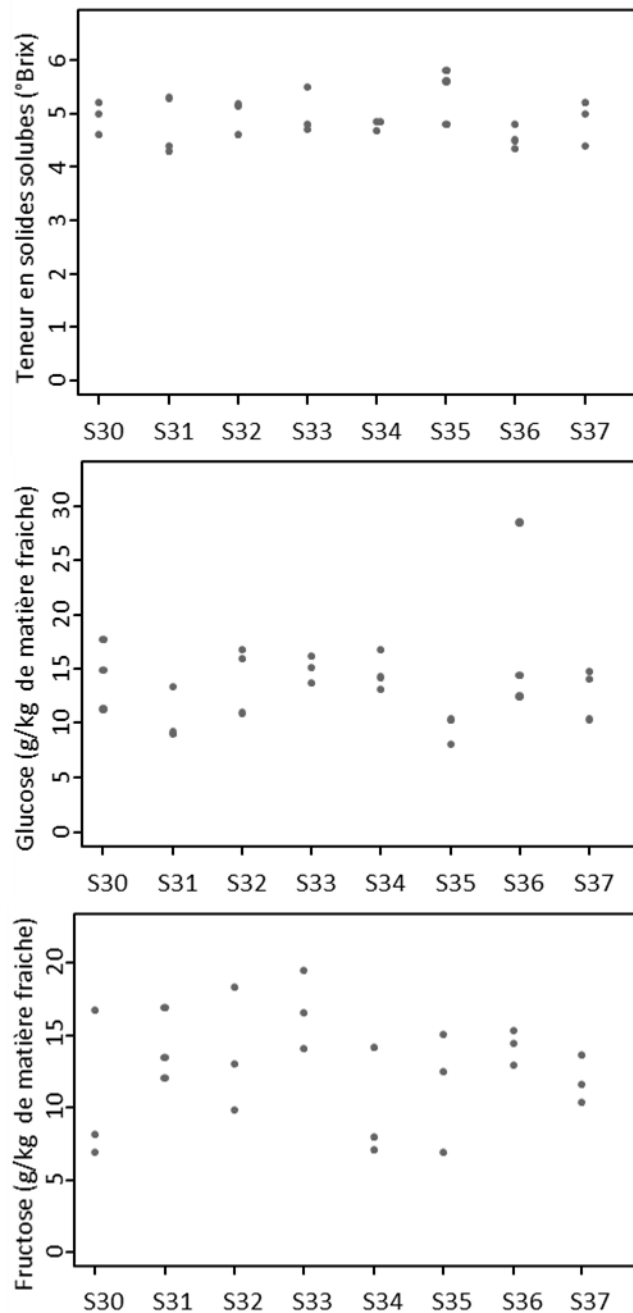


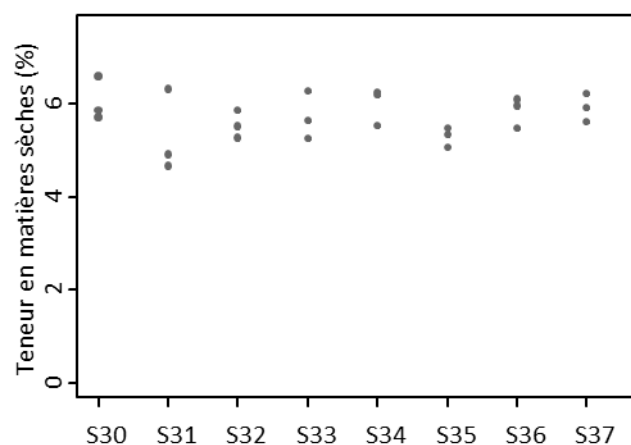
Figure 68 : Teneurs en solides solubles (°Brix), en glucose et en fructose des tomates prélevées en Espagne en 2017

Concernant la teneur en solides solubles ou °Brix (Figure 68), une homogénéité est observée au long de la campagne de production avec une moyenne de 5°Brix, en accord avec Bureau et al. (2020) et Scibisz et al. (2001), qui ont trouvé 5,3 et 5,5°Brix respectivement. Encore une fois, il s’agit d’un critère bien maîtrisé dans l’industrie qui indique le taux de maturité des fruits. En revanche, l’analyse individuelle des teneurs en glucose et fructose (Figure 68)

montre une variation plus importante entre les répétitions, sans pour autant que ne soit observée une tendance liée à la date de récolte pour les teneurs en glucose.

Les teneurs moyennes en sucres dans les tomates (14 g/kg de glucose et 13 g/kg de fructose) correspondent aux gammes de concentration trouvés par Wilkerson et al. (2013) dans des tomates d'industrie : 10-21 g/kg de glucose et 11-20 g/kg de fructose. En revanche, elles sont légèrement inférieures aux valeurs trouvées par Scibisz et al. (2001) : 16 g/kg de glucose et 15 g/kg de fructose, et supérieures aux teneurs moyennes en glucose (9,3 g/kg) et fructose (10,2 g/kg) trouvées dans des cultivars de tomates originaires des îles Canaries (Hernandez-Suárez et al., 2008).

De même, la teneur en matières sèches (*Figure 69*), critère de qualité indicateur du rendement du produit transformé, ne présente pas d'évolution importante au long de la campagne. Les tomates ont présenté des teneurs moyennes de 5,7% ce qui est en accord avec Bureau et al. (2020) et Saliba-Colombani et al. (2001) qui ont trouvé 6 -7,9 % et 5,35 -10,59 %, respectivement.



*Figure 69 : Teneurs en matières sèches des tomates prélevées en Espagne en 2017*

De façon générale, peu de variations des paramètres biochimiques ont pu être observées au long de la campagne de production. Dans l'analyse en composantes principales réalisée à partir de ces données (*Figure 70*), le nuage de points est différent de celui de l'analyse en composantes principales avec les composés volatils (*Figure 65*, page 149), avec un individu *outlyer* du cultivar H3402 prélevé en semaine 36 avec les valeurs d'acidité et de teneur en glucose les plus élevées de la série. Il s'agit d'ailleurs de la semaine de prélèvement qui a porté le PC1 de l'analyse des volatils. Mais à part ça, il n'y a pas un effet clair de la date de récolte,

ni du choix variétal sur la composition biochimique. Les variables °Brix, et matières sèches (MS) sont corrélées entre elles, tandis que l'acide citrique (CIT), l'acide malique (MAL) sont peu corrélés à l'acidité totale titrable (ACID).

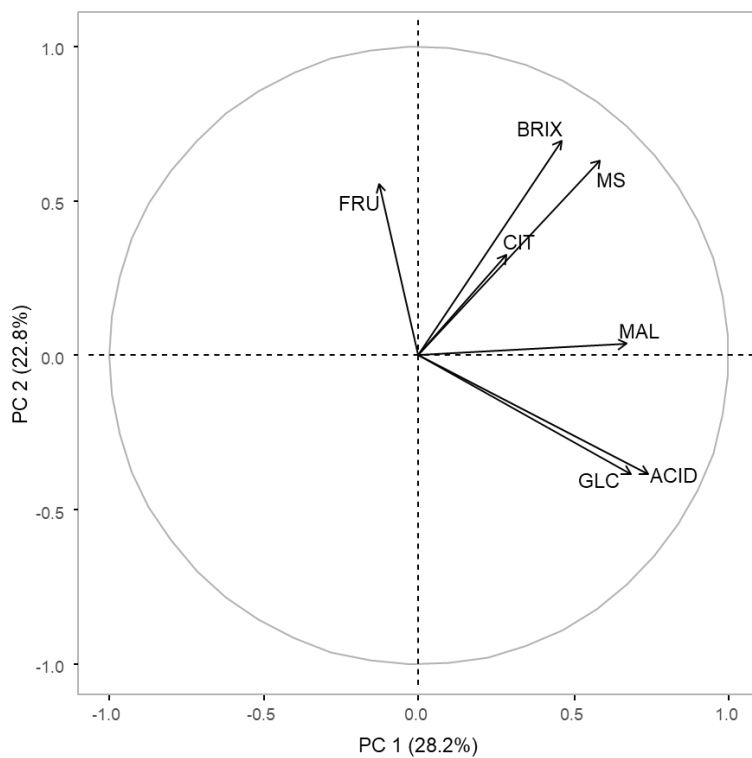
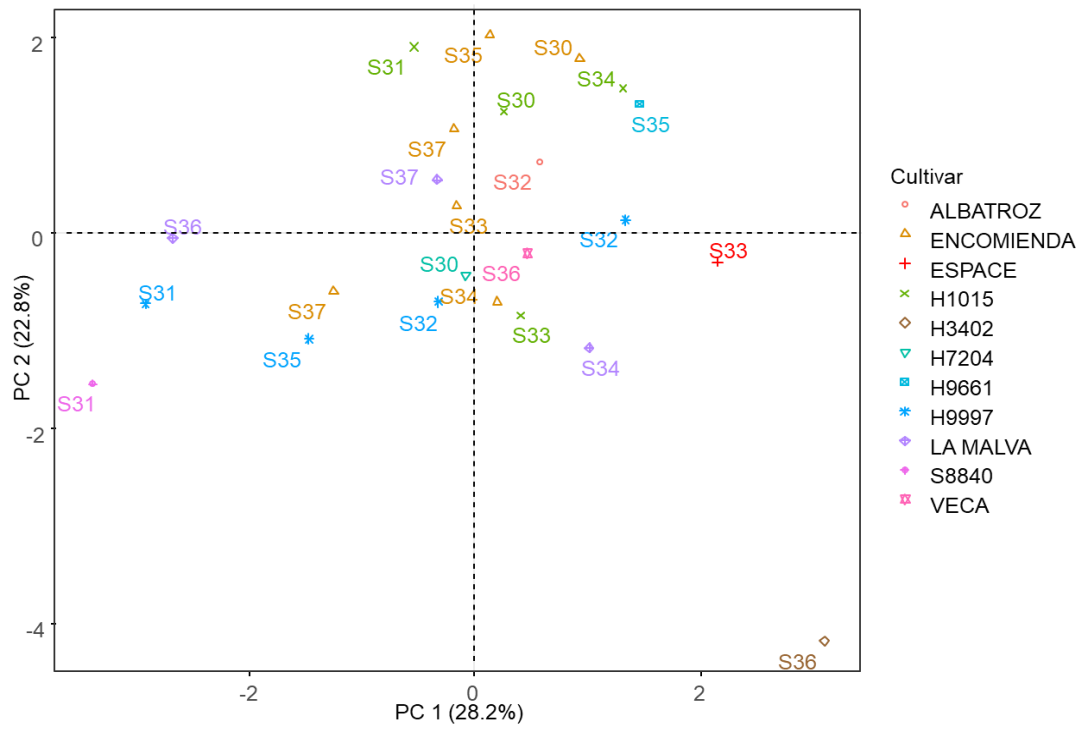


Figure 70 : Analyse en composantes principales avec les paramètres physico-chimiques des tomates prélevées en 2017

La production des tomates destinées à la transformation industrielle est bien maîtrisée, leur composition est stable au long de la saison. Il ne va pas de même pour le profil en composés volatils, qui n'est pas régi par les mêmes facteurs, il est dépendant des mécanismes de biosynthèse dans le fruit frais, et il est susceptible à des changements à la suite de chocs et de la rupture des tissus, en contraste avec la composition en sucres et acides, les principaux traits de qualité recherchés lors de la sélection de cultivars adaptés à la transformation industrielle au cours des années.

Les tomates forment un groupe assez homogène dans l'analyse en composantes principales (Figure 71) réalisée avec les spectres moyen-infrarouge (MIR), le plan formé par les composantes principales 1 et 3 explique 69% de la variabilité des échantillons. Il n'y a pas de distinction entre les semaines de prélèvement, ni les cultivars, ce qui confirme ce qui a été démontré par les analyses de caractérisation biochimique de référence et par l'analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils.

Les vecteurs propres montrent la zone comprenant les longueurs d'onde entre 2000 et 900  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à « l'empreinte digitale » des échantillons car elle regroupe les informations plus pertinentes (Bureau et al., 2009) : les pics correspondants au glucose et au fructose dans la tomate sont situés à 1034  $\text{cm}^{-1}$  et 1062  $\text{cm}^{-1}$  respectivement (Scibisz et al., 2011) visible dans le vecteur propre 1 (Figure 71B). Les pics situés à 1560  $\text{cm}^{-1}$  et 1592  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux acides malique et citrique (Scibisz et al., 2011) dans la tomate, respectivement, et sont présents à la fois sur les vecteurs propres 1 et 2.

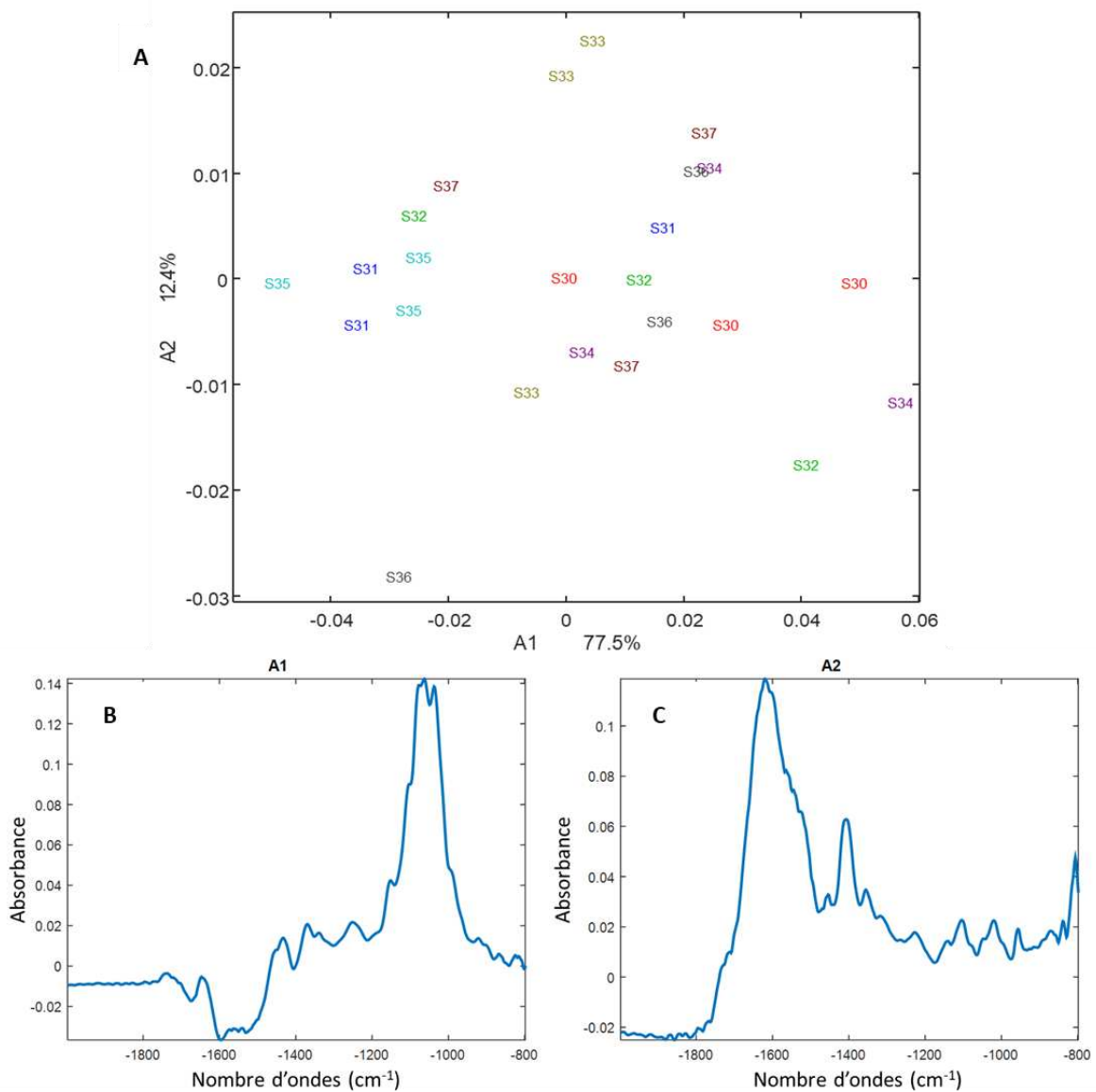


Figure 71 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des tomates récoltées en Espagne en 2017.

A : carte des individus, B et C : vecteurs propres pour les composantes principales 1 et 2.

### 1.1.2. Variabilité du Tomacouli™ pendant une campagne de production en Espagne (2017)

Après l'analyse de la variabilité existante dans la matière première au long d'une campagne, il est nécessaire de vérifier si ces variations peuvent être transmises au produit transformé. Pour faire cela, le coulis de tomate de la Société : Tomacouli™, fabriqué avec un procédé standard (hot break, 8°Brix et stérilisation tubulaire) a été prélevé pendant 7 semaines. A

chaque jour de prélèvement, 3 échantillons ont été collectés, sauf pour les semaines S34 et S36 où seulement 2 prélèvements de coulis ont pu être réalisés.

Les lots des tomates représentatifs des journées de production ont été prélevés dans les mêmes moments de la journée que les produits finis. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un suivi direct de la tomate en transformation, tout a été mis en œuvre pour que les produits et les tomates soient corrélables.

Le composé le plus abondant dans la série de Tomacouli™ prélevés en 2017 (*Tableau 31*) est le diméthyl sulfide (notes soufrées), présent à hauteur de 460 ng/g MS en moyenne. Ce composé est absent dans les tomates fraîches, car il se forme à partir de la dégradation thermique de la S-méthylméthionine (Kim et al., 2018 ; Scherb et al., 2009) qui a lieu lors de la transformation industrielle. Il s'agit donc d'un marqueur de cuisson, tout comme le furfural (notes de panification), présent uniquement dans les coulis à hauteur de 14,5 ng/g MS. Ces deux composés ont été identifiés aussi comme marqueurs de la transformation industrielle dans les études de Feudo et al (2011) et Buttery et al., (1990) qui ont analysé simultanément des tomates et produits transformés. Un autre marqueur de la transformation est l'acide 3-méthylbutyrique présent à hauteur de 9 ng SI /g MS en moyenne et absent dans la série des tomates.

Les coulis contiennent en moyenne 0,34 ng/g MS d'hexanal, le composé caractéristique des tomates fraîches qui est perdu en partie par évaporation lors de la transformation industrielle. C'est aussi le cas d'autres composés de la LOX qui affichent tous des concentrations plus basses dans les coulis que dans les fruits frais. Ceci est vrai surtout pour la pent-1-èn-3-one et le (Z)-2-hepténal, absents ici, et qui n'ont pas été retrouvés dans les produits de la tomate analysés par Bendini et al. (2016), Feudo et al. (2011), Markovic et al., (2007), Landy et al., (2002) et Buttery et al., (1990), ce qui permet de les considérer comme composés marqueurs de la tomate fraîche. Le composé majeur retrouvé dans les tomates, le 2-phényléthanol, est le 2<sup>ème</sup> composé plus abondant dans les coulis à hauteur de 100,6 ng/g MS en moyenne.

Concernant les dérivés des caroténoïdes, le linalool (notes florales) est le plus abondant avec une teneur moyenne de 4,35 ng/g MS, valeur 10 fois supérieures à la teneur des tomates, ce qui indique une influence des procédés thermiques dans sa formation. En revanche, les teneurs en 6-méthyl-5-heptèn-2-one et en bêta-damascénone ont diminué 10 et 7 fois

respectivement par rapport à celles des tomates. De plus, l'alpha-citral et la farnésyl acétone n'ont pas été détectés dans les échantillons de coulis.

Tableau 31 : Teneurs moyennes en composés volatils des Tomacoulis™ prélevées en 2017

Composés volatils	MOYENNE	ECARTYPE
Diméthyl sulfide <sup>a</sup>	460,2	125
3-Méthylfurane <sup>b</sup>	0,68	0,18
Acétate d'éthyle <sup>b</sup>	0,18	0,10
2-Méthylfurane <sup>a</sup>	0,78	0,18
2-Butanone <sup>b</sup>	0,75	0,17
2-Méthylbutanal <sup>a</sup>	2,58	1,76
3-Méthylbutanal <sup>a</sup>	2,2	1,91
Isobutanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,18	0,04
Pentanal <sup>b</sup>	-	-
Butanoate de méthyle <sup>b</sup>	-	-
Pent-1-èn-3-one <sup>b</sup>	-	-
Hexanal <sup>a</sup>	0,34	0,31
(E)-2-Hexéнал <sup>b</sup>	-	-
2-Pentylfurane <sup>a</sup>	0,1	0,07
(Z)-2-Heptéнал <sup>b</sup>	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one <sup>a</sup>	3,94	1,64
1-Hexanol <sup>a</sup>	0,32	0,23
(Z)-3-Hexèn-1-ol <sup>a</sup>	2,46	1,34
2-Isobutylthiazole <sup>a</sup>	0,05	0,01
Furfural <sup>a</sup>	14,49	9,5
Linalool <sup>a</sup>	4,35	1,65
2-Furanméthanol <sup>b</sup>	0,26	0,01
Acide 3-méthylbutyrique <sup>b</sup>	9,16	2,07
Alpha-terpinéol <sup>b</sup>	0,53	0,16
Alpha-citral <sup>b</sup>	-	-
Bêta-damascénone <sup>b</sup>	0,22	0,09
(E)-géranyl acétone <sup>b</sup>	0,25	0,06
Guaiacol <sup>b</sup>	-	-
Acide. Hexanoïque <sup>b</sup>	0,48	0,13
Alcool benzylique <sup>b</sup>	0,34	0,21
2-Phényléthanol <sup>a</sup>	100,6	49,76
1-Nitro-2-phényléthane <sup>b</sup>	-	-
Pseudo-ionone <sup>b</sup>	-	-
Eugénoл <sup>b</sup>	-	-
Farnésyl acétone <sup>b</sup>	-	-

<sup>a</sup> Teneur en ng/g MS ; <sup>b</sup> Teneur en ng Eq. SI/ g MS

La cartographie du profil aromatique des coulis de tomates est représentée dans l'analyse de composantes principales (Figure 72). Le plan formé par les axes 1 et 2 représente 57% de la

variabilité des coulis, identifiés par les semaines de production dans la carte des individus. La composante principale 1 explique 40 % de la variabilité observée au long de la campagne, avec un écart remarquable observé pour les coulis produits dans la semaine 31. Contrairement à ce qui a été observé dans l'analyse des fruits frais, les coulis produits dans une même journée forment des groupes, ce qui indique que le procédé et peut-être un mélange de cultivars entrants est capable de lisser les différences observées dans les fruits frais.

A partir du cercle de corrélations (*Figure 72*) il est possible d'inférer que les coulis de la semaine 31 sont plutôt riches en 2-méthylbutanal (V6), en 3-méthylbutanal (V7), en furfural (V20) et en 2-furanméthanol (V22) (corrélations de 0,95, 0,94, 0,91 et 0,93 avec l'axe 1). Comme il s'agit de composés formés après la dégradation thermique, l'écart des échantillons de la semaine 31 pourrait s'expliquer par une différence dans le réglage des équipements de traitement thermique, d'autant plus qu'un tel écart n'a pas pu être observé dans l'analyse des tomates fraîches. Les produits de la semaine S31 sont donc plus riches en notes aromatiques liés à la cuisson, comme le chocolat, le pain et le sucre cuit (Burdock, 2010) que les autres produits.

La composante principale 2 oppose les deux semaines extrêmes (S30 et S36), avec étalement en trois groupes (début de saison, milieu de saison, fin de saison), même si la répartition n'est pas parfaite. Il semble y avoir un effet date de production alors que celui-ci est absent pour les tomates. Cet effet pourrait être dû à l'évolution des réglages fins des procédés dans l'usine au cours de la saison. Les composés volatils mieux corrélés à l'axe 2 sont le 2-méthylfurane (V4), la 2-butanone (V5) (issus de la dégradation de sucres) et l'alcool benzylique (V30) (issu des acides aminés) avec des corrélations positives de 0,7, 0,6 et 0,6 respectivement. Les alcools formés dans la phase finale de la voie de la LOX (1-hexanol (V17) et 3-hexène-1-ol (V18)) sont corrélés négativement à la composante principale 2 (-0,6 et -0,7 respectivement), ce qui indique que les échantillons des semaines S30 et S32 se différencient en étant plus riches en notes sucrées (2-méthylfurane, 2-butanone et alcool benzylique) et plus pauvres en notes vertes (1-hexanol et (Z)-3-hexène-1-ol) (Burdock, 2010). Ces différences analytiques sont un indicateur d'une possible variabilité organoleptique d'un lot à autre. Cependant, des études complémentaires doivent être réalisées pour vérifier si ces différences sont perceptibles par le consommateur.

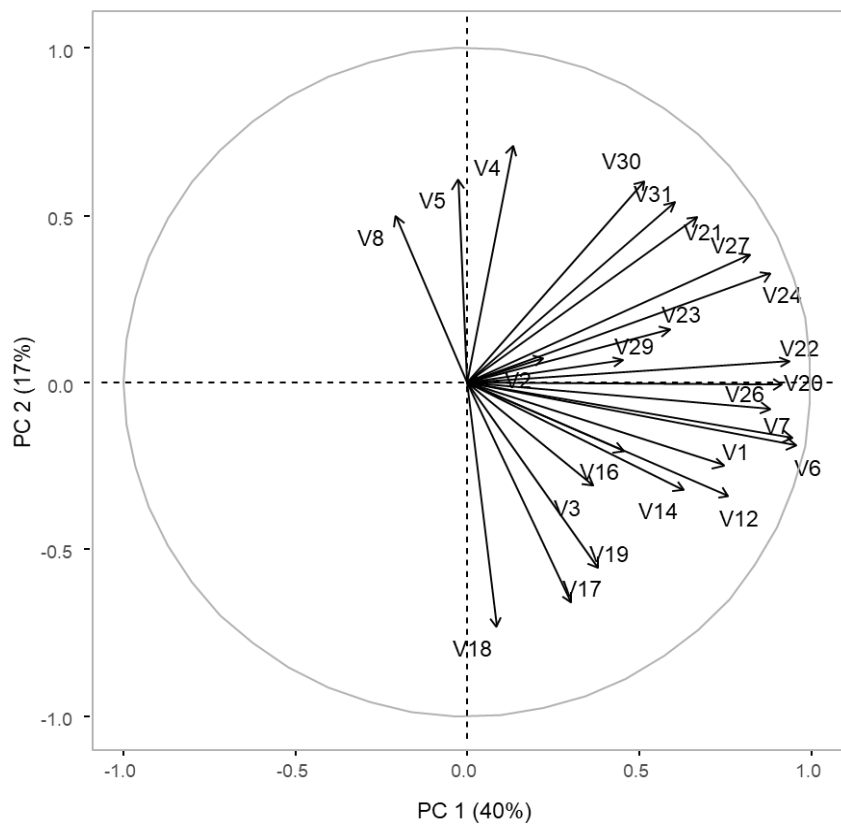
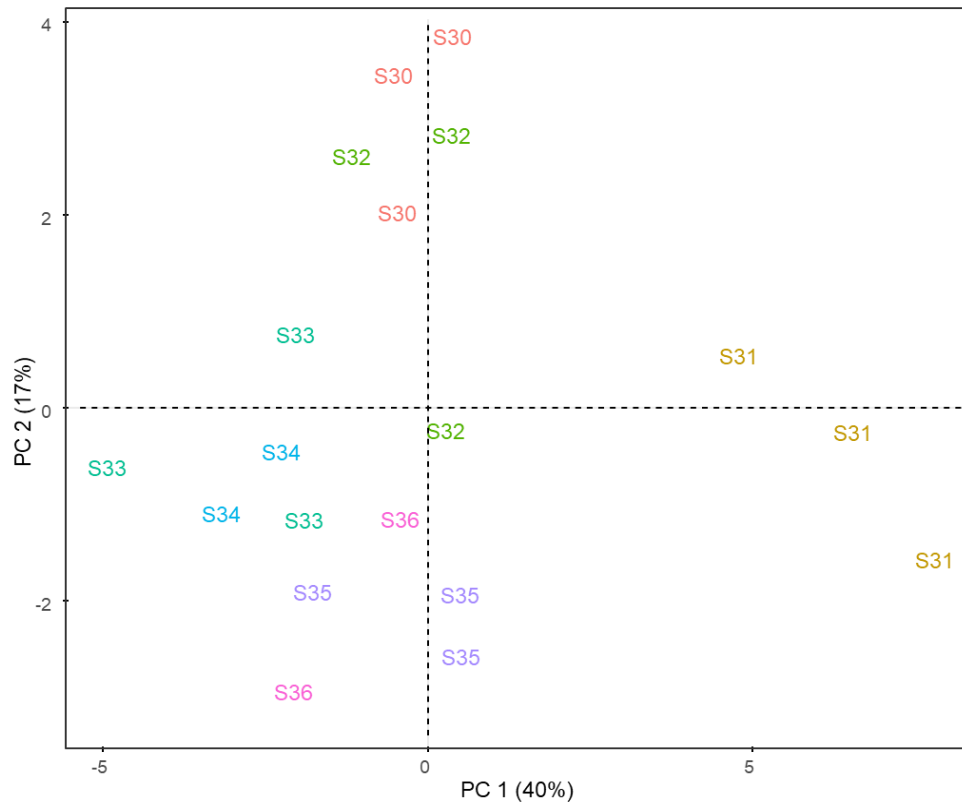
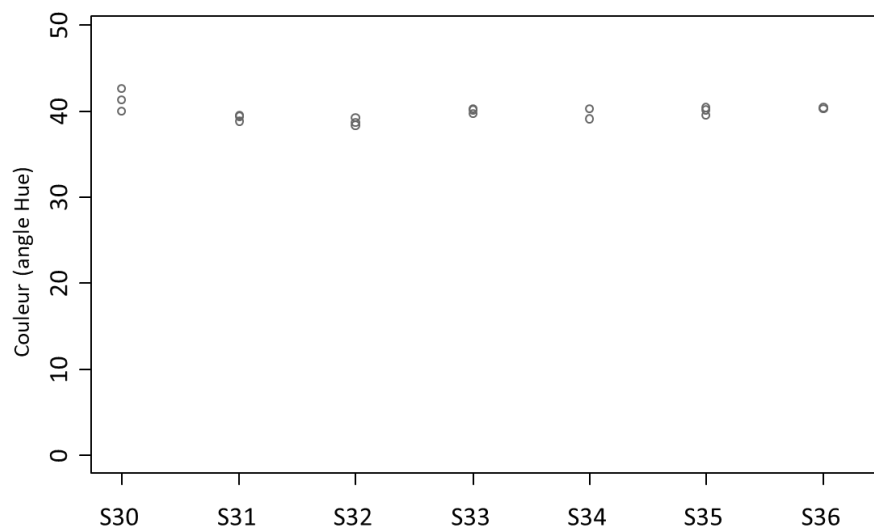


Figure 72 : Analyse en composantes principales avec les composés volatils des coulis prélevées en Espagne en 2017

La couleur des coulis (*Figure 73*), contrairement aux tomates, a présenté des différences statistiquement significatives ( $Pr > F 0,014$ ) entre les tonalités Hue. Selon les semaines de prélèvement les valeurs ont varié entre  $38^\circ$  et  $42^\circ$ , angles correspondants à une tonalité rouge orangé. Ces valeurs sont supérieures à ce qui a été trouvé par Apaiah et al. (2001) dans des sauces du commerce, et donc les coulis ont présenté une couleur plus rouge qu'une sauce cuisinée. Ces variations d'angle Hue observées dans les coulis de tomate atteignent  $4^\circ$  et seraient perceptibles par le consommateur. Selon Goodman et al. (2002), la limite de perception des différences de couleur dans du jus de tomate par un panel entraîné variait entre  $0,57^\circ$  et  $1,32^\circ$ . Comme il s'agit d'un produit sans additifs, ces différences participent à la perception de la naturalité du produit, concept exploité par le marketing de la Société.



*Figure 73 : Couleur (angle Hue) des coulis prélevées en Espagne en 2017*

L'acidité totale titrable est stable au long de la campagne (*Figure 74*), même si elle a varié de 98 à 75 mmol  $H^+$ /kg entre la première et la dernière semaine de prélèvement, respectivement. Il n'y a pas de différence statistiquement significative, et aucune tendance temporelle a pu être observée. L'acidité moyenne des coulis est proche de ce qui a été mesuré par Sherkat & Luh (1976) : 88 mmol  $H^+$ /kg, dans des sauces préparées à partir de concentrés, et supérieures aux valeurs trouvées par Garcia & Barrett (2006) et Stingone et al. (2017) dans des purées (49 mmol  $H^+$ /kg et 68 mmol  $H^+$ /kg, respectivement). Concernant les teneurs en acides malique et citrique, aucune différence significative n'a été constatée au long de la campagne, avec des variabilités assez marquées pour chaque journée de prélèvement.

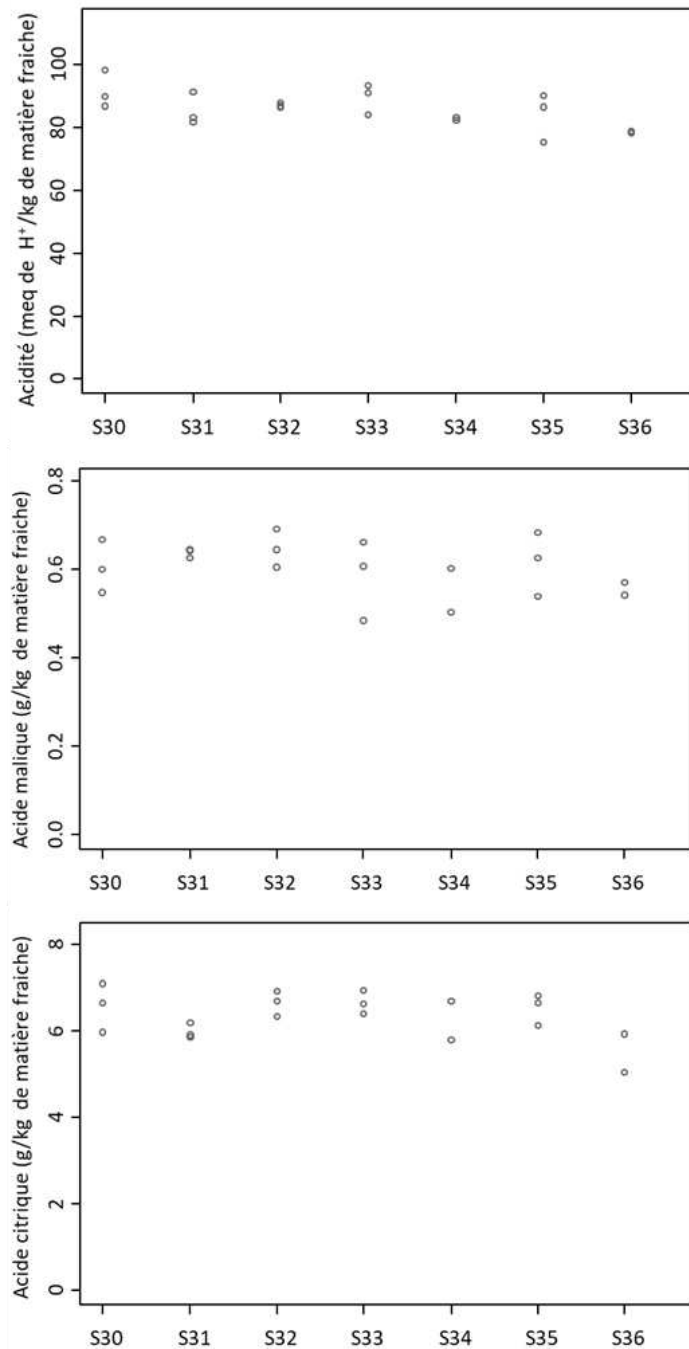


Figure 74 : Evolution de l'acidité totale titrable et des teneurs en acide malique et en acide citrique des coulis prélevées en Espagne en 2017

Les teneurs en solides solubles et en matières sèches (Figure 75) restent aussi stables au long de la saison, avec des valeurs variant autour de 7,7° Brix et 8,2%, respectivement. Il s'agit des principaux paramètres contrôlés dans l'industrie, puisqu'ils font partie du cahier des charges entre l'entreprise et ses sous-traitants. Les valeurs de solides solubles sont supérieures à ceux trouvés par Garcia & Barrett (2006) dans des purées de tomate (4,7°Brix en moyenne) et inférieures aux valeurs moyennes (12°Brix) retrouvés dans des sauces par Apaiah et al. (2001).

Les teneurs en solides solubles sont modulables dans la production, notamment par le temps de concentration du jus, selon la modalité de produit souhaité. Il est donc attendu qu'elles soient stables pour un même produit et assez variables parmi toutes les modalités de produits à base de tomate. Il va de même pour la teneur en matières sèches, ici inférieure à ce qui a été trouvé par Stingone et al. (2017) dans des purées italiennes, où la teneur moyenne de matières sèches est de 10%.

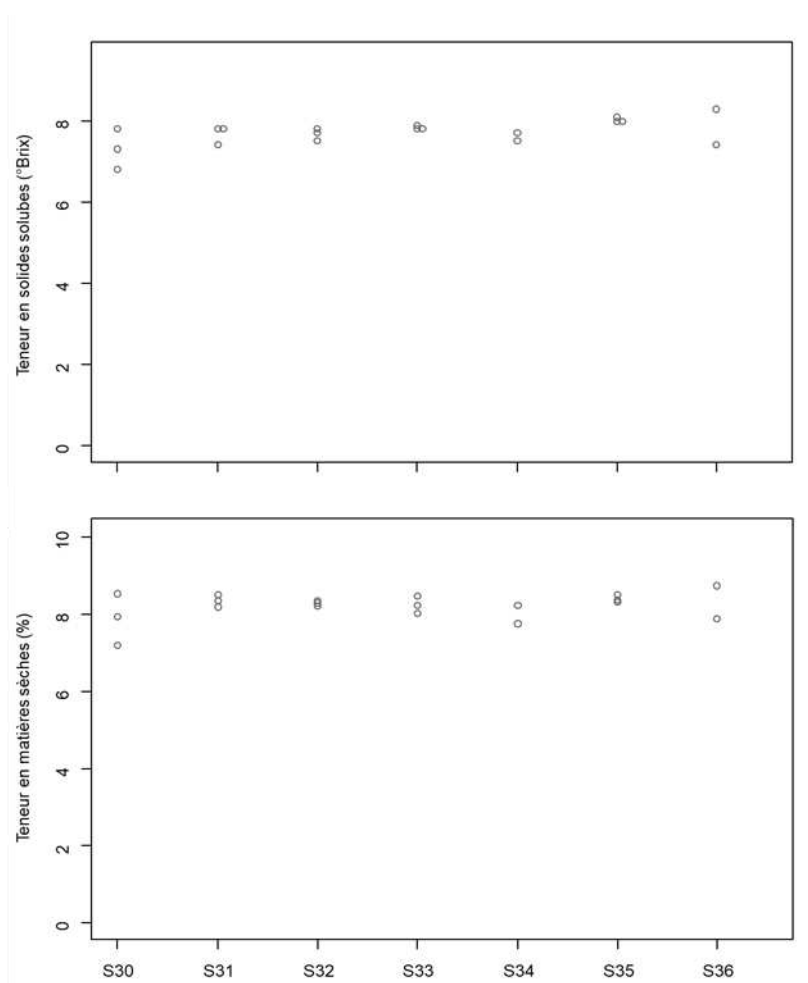


Figure 75 : Teneurs en solides solubles (°Brix) et en matières sèches (%) des coulis prélevées en Espagne en 2017

Les teneurs en glucose sont stables au long de la saison de production, en revanche, les teneurs en fructose (Figure 76) baissent en fin de campagne et présentent des différences statistiquement significatives ( $Pr > F 0,012$ ) selon la semaine de prélèvement, contrairement à ce qui a pu être observée dans les tomates.

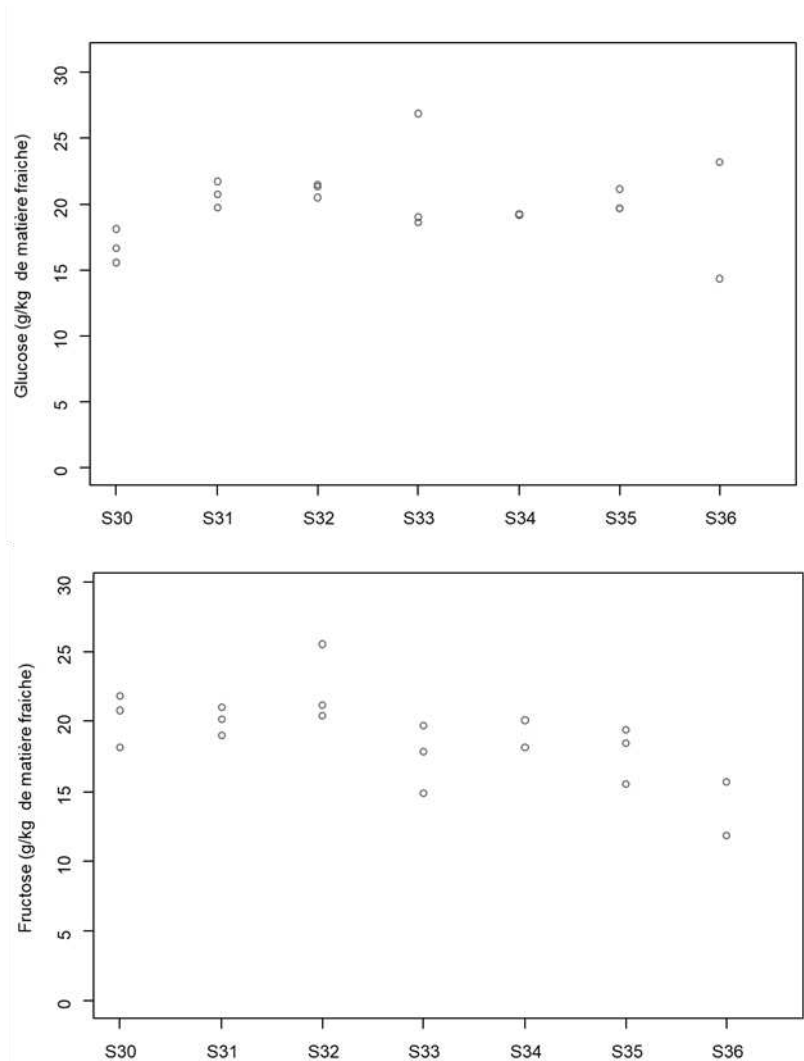


Figure 76 : Teneurs en glucose et fructose des coulis prélevées en Espagne en 2017

Les coulis sont bien séparés dans l'analyse en composantes principales réalisée avec les spectres MIR (Figure 77), deux groupes sont formés avec les individus d'une même semaine rapprochés (sauf S31), un avec les premières semaines (S30-S33) en bas à droite et les dernières semaines (S34-S36) en haut à droite. Cette disposition confirme la tendance temporelle démontrée par l'analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils, avec une séparation claire entre le début et la fin de la campagne, et une représentativité de 87% du plan formé par les deux premières composantes principales. Les vecteurs propres affichent deux pics dans la zone des acides correspondant aux acides citrique et malique autour de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (Figure X b et c) et un pic moins défini qui se réfère aux teneurs en sucres autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Bureau et al., 2009 ; Scibisz et al., 2011).

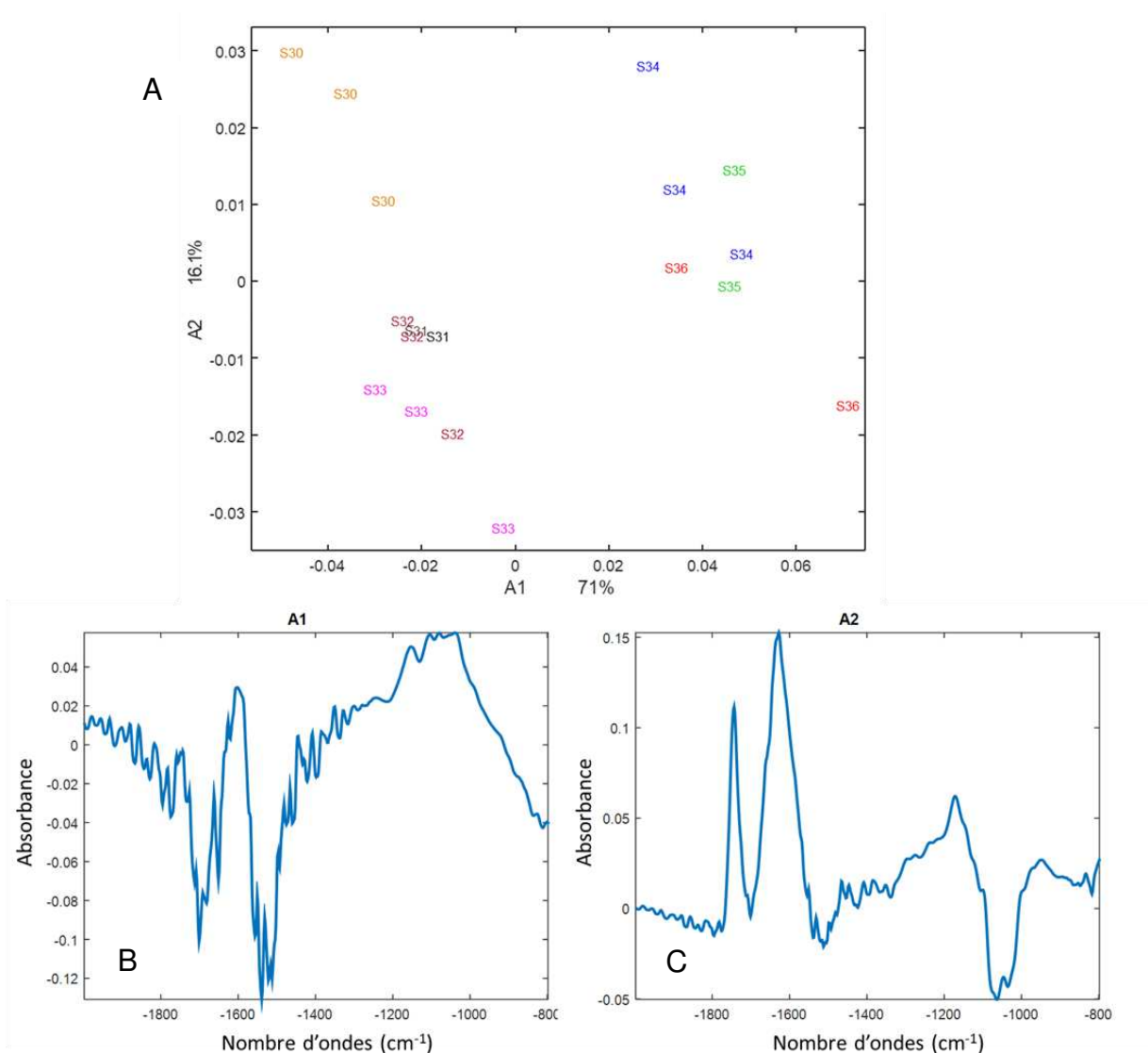


Figure 77 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des coulis récoltés en Espagne en 2017.

A : carte des individus, B et C : vecteurs propres pour les composantes principales 1 et 2.

### 1.1.3. Variabilité des pulpes et concentrés

Les paramètres physico-chimiques des pulpes de tomate prélevées au cours de la campagne ont été utilisés pour construire une cartographie (Figure 78). Ce produit constitué d'un mélange des cubes de tomate avec du jus récupéré de la ligne de concentré peut présenter une forte variabilité entre les prélèvements réalisés dans une même journée, à l'exception des

semaines S33 et S37. Les trois échantillons de la semaine S32 affichent la variabilité la plus marquée parmi tous les échantillons.

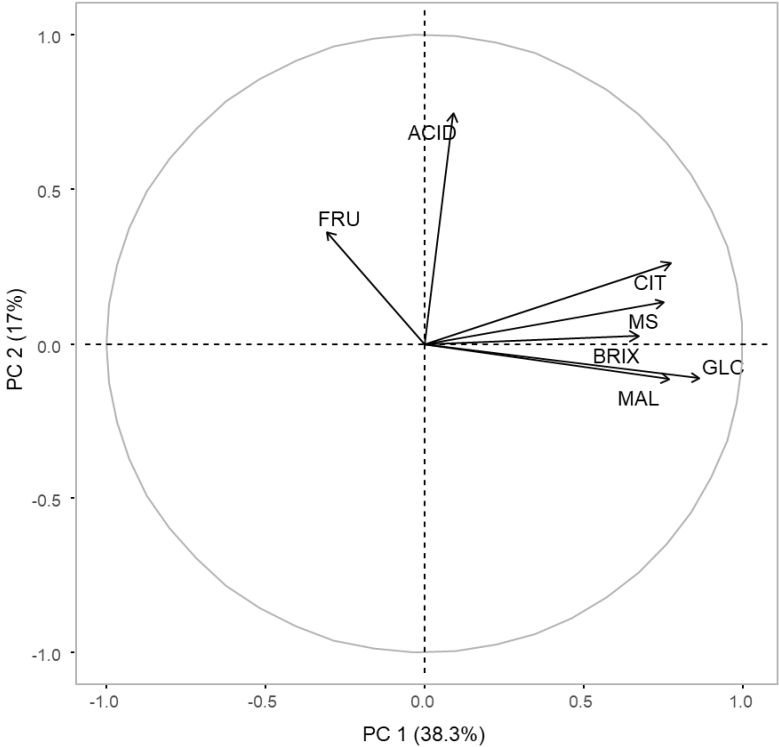
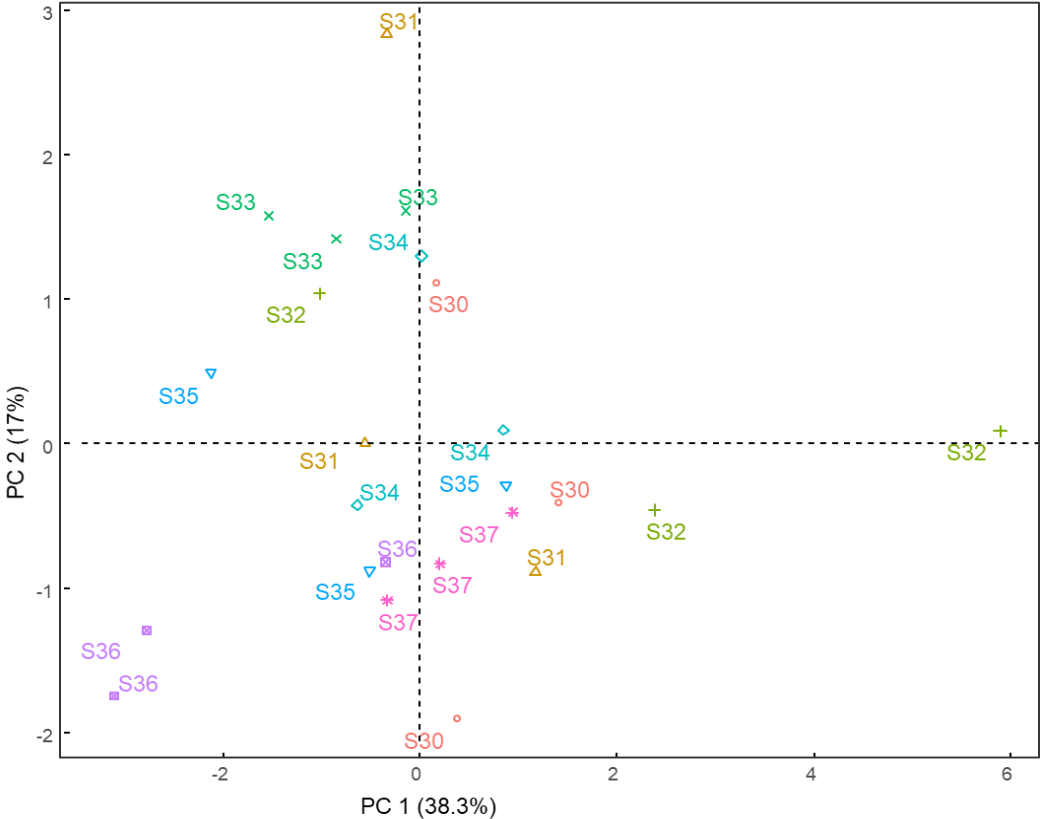
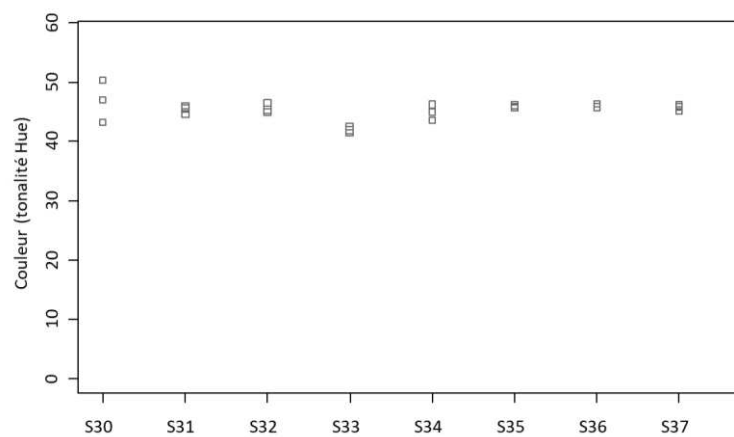


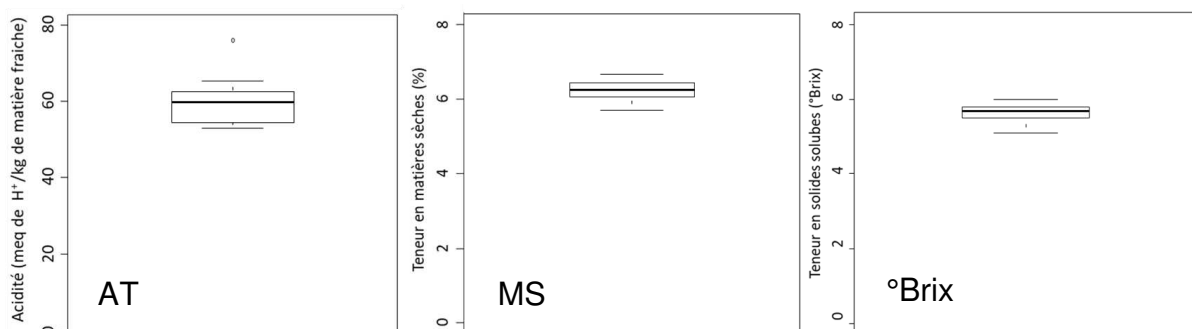
Figure 78 : Analyse en composantes principales avec les paramètres de qualité biochimique des pulpes de tomate prélevées en Espagne en 2017

Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 explique 55,3% de la variabilité existante, ce sont les teneurs d'acides citrique et malique, de glucose, de solides solubles et de matières sèches qui portent la composante principale 1. Encore une fois il est difficile de visualiser un effet clair du temps au cours de la campagne, en revanche, deux individus de la semaine S36 se retrouvent écartés dans la carte, comme ce qui a été observé dans les tomates et coulis. Ce qui pourrait indiquer l'existence d'un lien réel entre les tomates prélevées et les cubes de tomate de la même journée.

La couleur des pulpes (*Figure 79*) a varié de 41 à 50° d'angle de teinte (Hue), de façon significative ( $Pr > F 0,029$ ) entre les semaines, sans qu'une tendance claire liée au temps puisse être dégagée.



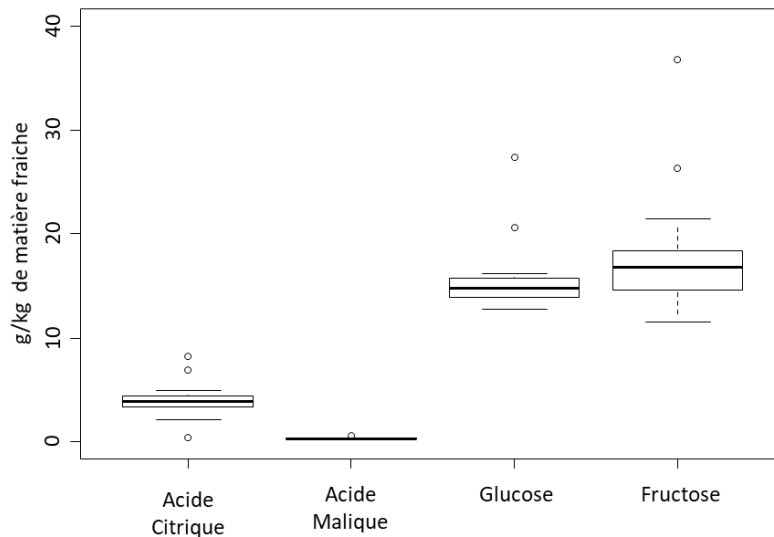
*Figure 79 : Couleur (angle de teinte) des pulpes de tomates prélevées en Espagne en 2017*



*Figure 80 : Acidité et teneurs en matières sèches et en solides solubles des pulpes de tomates prélevées en Espagne en 2017*

L'acidité des pulpes (*Figure 80*) a varié (sans différences significatives) entre 52 et 76 mmol H<sup>+</sup>/kg de matière fraîche au cours de la campagne. Elle est légèrement supérieure à l'acidité des tomates fraîches (54 mmol H<sup>+</sup>/kg) et en accord avec les valeurs trouvées par Sandei et al., (2019) dans des cubes de tomate.

Comme les teneurs en matières sèches (6,2% en moyenne) et en solides solubles (5,6 °Brix en moyenne) sont des paramètres bien maîtrisés dans l'industrie, ils ne varient pas au cours de la saison. En ce qui concerne les teneurs en sucres et en acides (*Figure 81*), même si un écart peut être observé dans les teneurs en fructose et en glucose, aucune différence statistiquement significative entre les semaines a été observée, contrairement aux tomates, où les teneurs en acides ont présenté des différences significatives.



*Figure 81 : Teneurs en sucres et acides des pulpes de tomates prélevées en Espagne en 2017*

Les pulpes sont bien séparées dans l'analyse en composantes principales réalisée avec les spectres MIR (*Figure 82*), le plan formé par les composantes principales 1 et 2 représente 79% de la variabilité des échantillons. Les individus d'une même semaine sont proches, différemment de ce qui a pu être observée dans l'analyse en composantes principales réalisée avec les données de caractérisation biochimique de référence. Ceci suggère que la spectroscopie MIR apporte d'autres d'informations, et il y aurait d'autres facteurs importants à prendre en compte dans l'analyse comme la proportion de cubes et jus dans le mélange.

Il est possible de visualiser 3 groupes de pulpes, la première semaine au centre de la carte et un groupe formé par les semaines S31-S33 à gauche et par les semaines S34-S36 à droite. Les vecteurs propres montrent les pics correspondant aux acides ( $1560 - 1583 \text{ cm}^{-1}$ ) qui semblent plus importants que ceux liés aux sucres ( $1034 - 1062 \text{ cm}^{-1}$ ), comme vu pour les tomates.

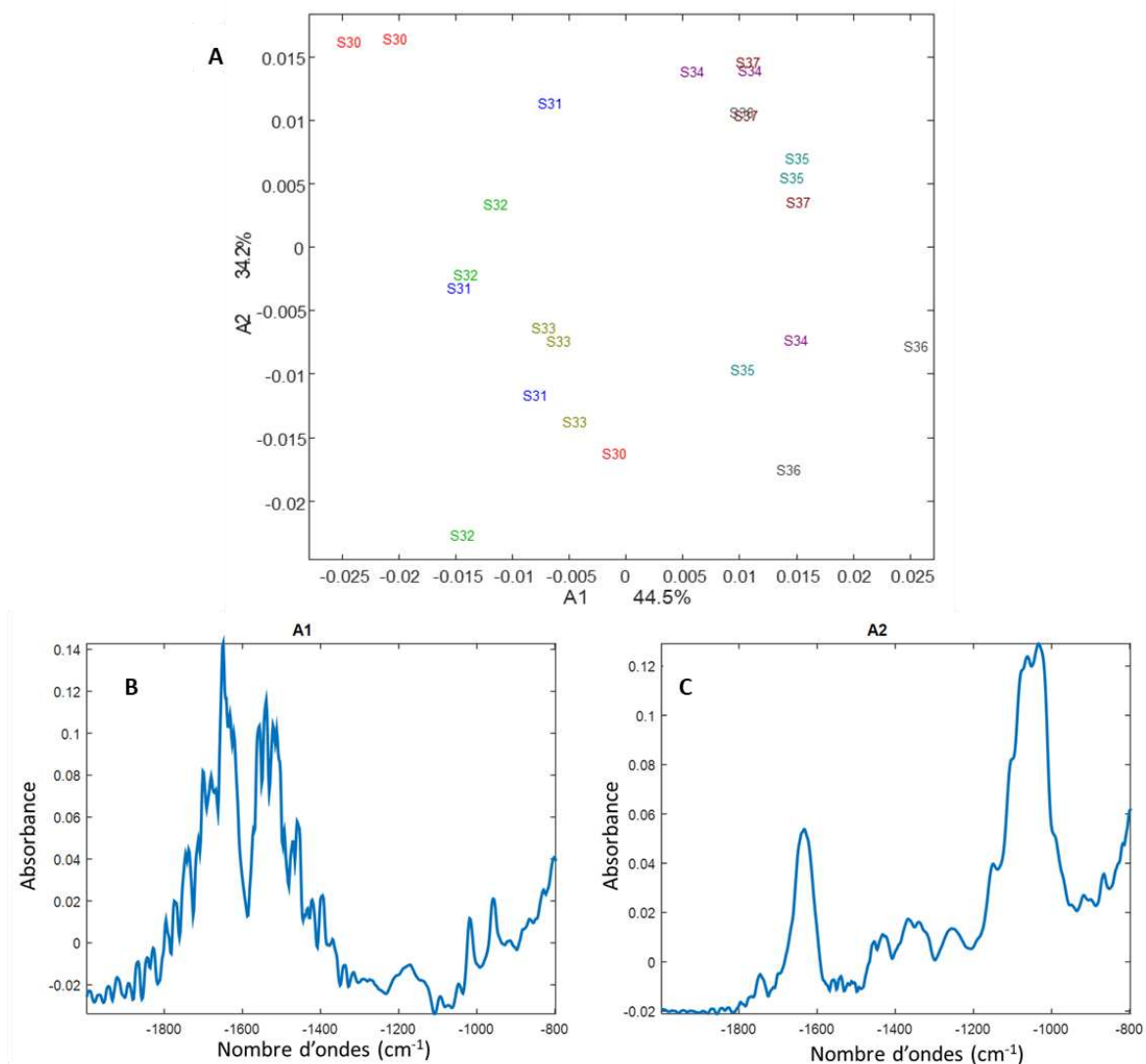


Figure 82 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des pulpes de tomates prélevées en Espagne en 2017.

A : carte des individus, B et C : vecteurs propres pour les composantes principales 1 et 2.

Les concentrés de tomates prélevés au long de la campagne ne possèdent pas tous le même niveau de concentration : l'usine a produit des doubles concentrés de la semaine S32 à S35, et à partir de la semaine S36 l'usine a fabriqué du triple concentré, mais dû au faible nombre de chaque modalité, ils seront présentés ensemble. L'analyse des deux modalités ensemble permet de visualiser des différences significatives pour tous les critères que ce soit entre les produits d'une même modalité (sauf pour la teneur en fructose) et entre les différentes modalités (sauf pour les teneurs en acides citrique et malique).

La séparation des échantillons par le niveau de concentration est notable dans l'analyse en composantes principales réalisée avec les paramètres physico-chimiques (Figure 83).

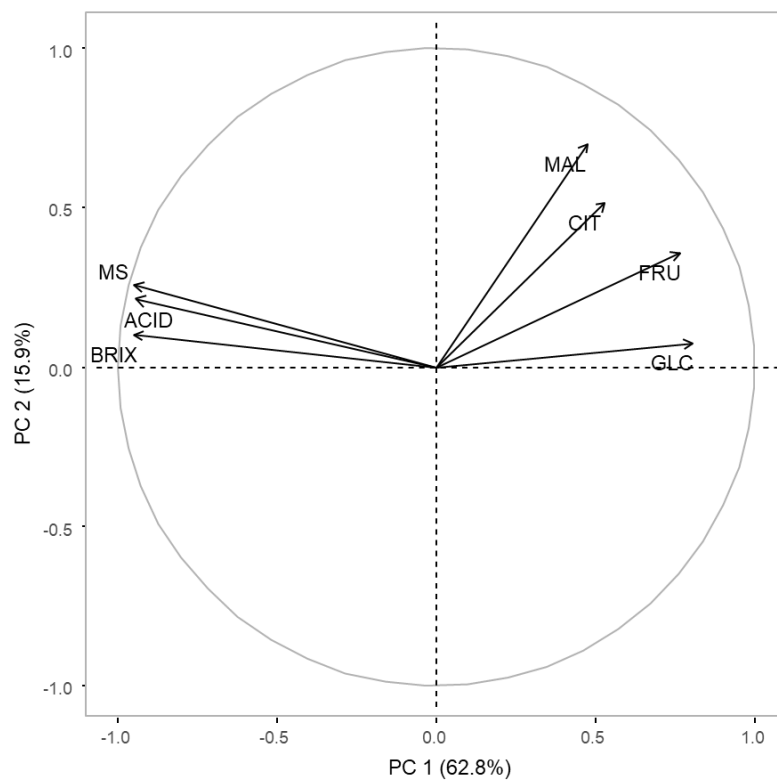
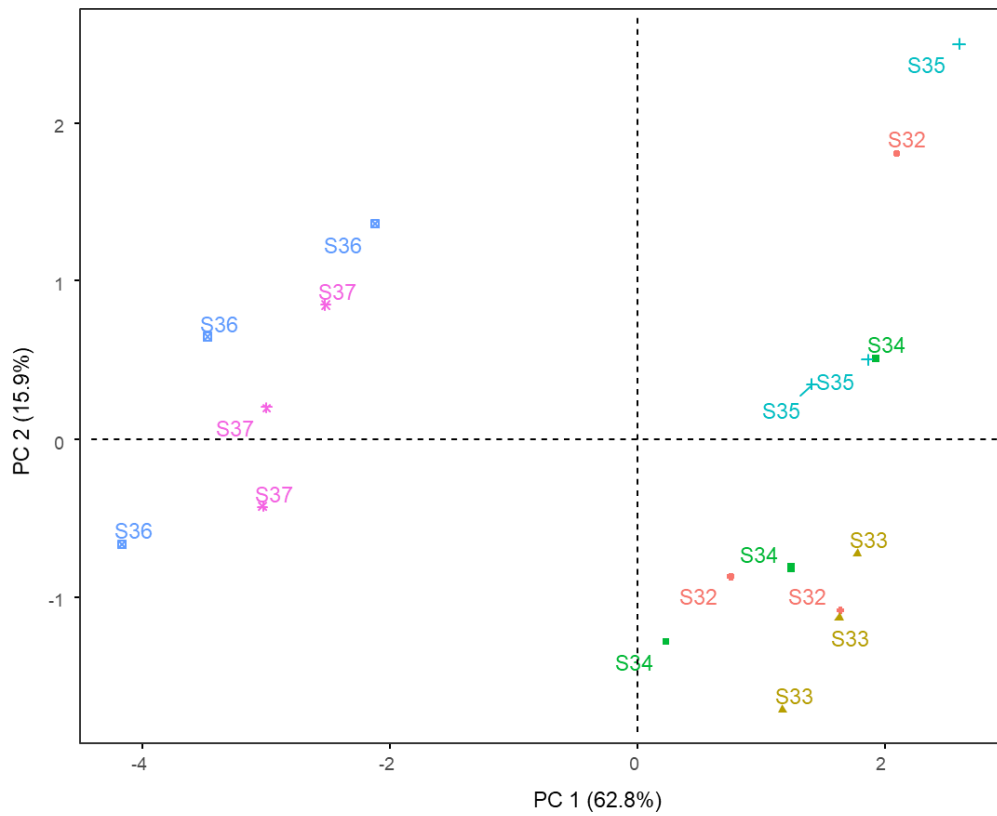


Figure 83 : Analyse en composantes principales avec les paramètres physico-chimiques des concentrés de tomate prélevées en 2017

Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 est très représentatif et explique 78,7% de la variabilité des échantillons. La composante principale 1 sépare les doubles concentrés (à droite) des triples concentrés (à gauche), et montre une opposition entre les critères globaux de contrôle (teneurs en matières sèches et solides solubles et l'acidité), et les teneurs individuelles en sucres et en acides. Cela démontre l'indépendance entre les critères de qualité contrôlés par le réglage des équipements (pour le respect du cahier de charges) et ceux liés aux caractéristiques initiales de la matière première (composition en sucres et en acides).

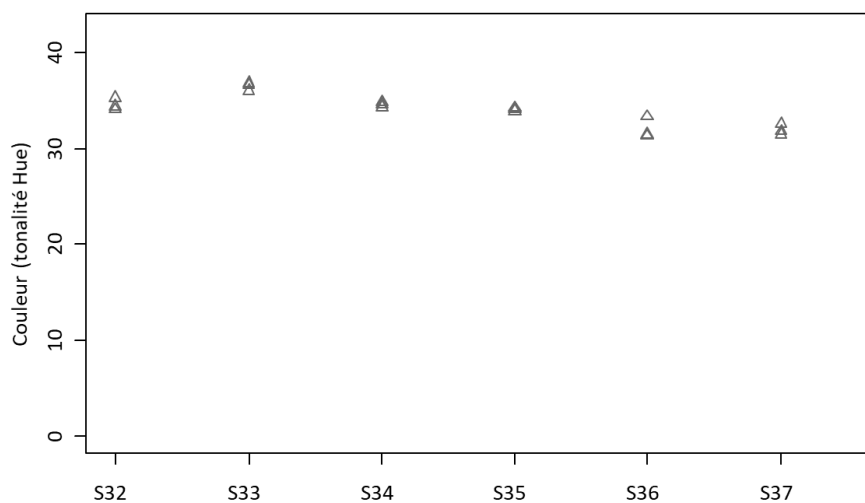


Figure 84 : Couleur (angle de teinte) des concentrés prélevés en Espagne en 2017

Une différence significative ( $P > F < 0,0001$ ) a été vérifiée dans la couleur des concentrés (Figure 84), que ce soit entre les différentes semaines d'une même modalité, ou entre les deux niveaux de concentration. La différence dans les valeurs à partir de la semaine S36 s'explique par la concentration (plus de concentration implique plus de traitement thermique et plus d'évolution des réactions), en revanche les différences perçues entre les individus d'une même modalité doivent s'expliquer par différences dans la matière première ou dans les réglages des équipements pour un jour donné.

L'acidité totale (Figure 85) a varié de 245 à 350 mmol H<sup>+</sup>/kg, des valeurs plus élevées à cause de l'élimination de l'eau, et plus variables que pour les pulpes et les coulis, notamment dans les triples concentrés (semaines S35 et S36). L'acidité des concentrés est similaire à celle mesuré par Devseren et al. (2021) dans plusieurs modalités de concentrés de tomate : 117 à 362 mmol H<sup>+</sup>/kg.

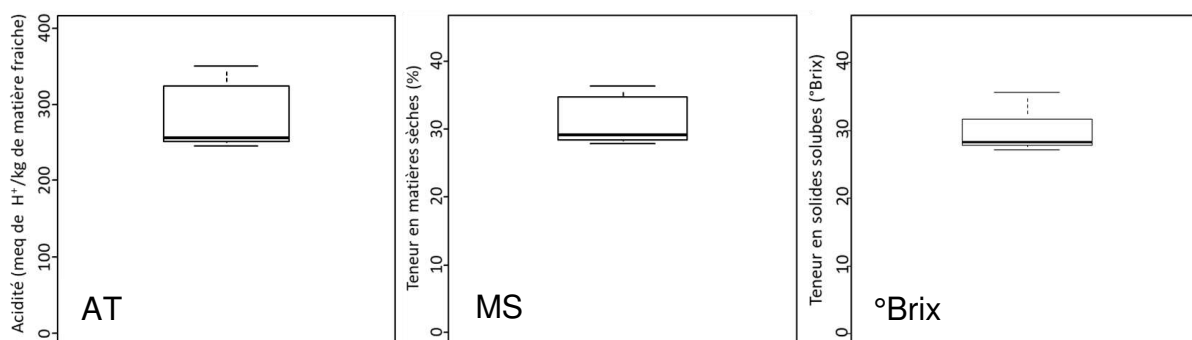


Figure 85 : Acidité et teneurs en solides solubles et en matières sèches des concentrés prélevés en Espagne en 2017

Les niveaux de concentration ont varié de 27° à 35 °Brix tandis que les matières sèches ont varié de 27 à 36% ce qui correspond aux double et triple concentrés, respectivement. Malgré le constat de différences significatives dans les valeurs d'acidité totale, les valeurs d'acides malique et citrique n'ont pas présenté des différences significatives (Figure 86) entre les deux niveaux de concentration. En revanche, les teneurs en glucose et en fructose se sont avérées significativement différentes (  $P > F$  0,001 et 0,004, respectivement).

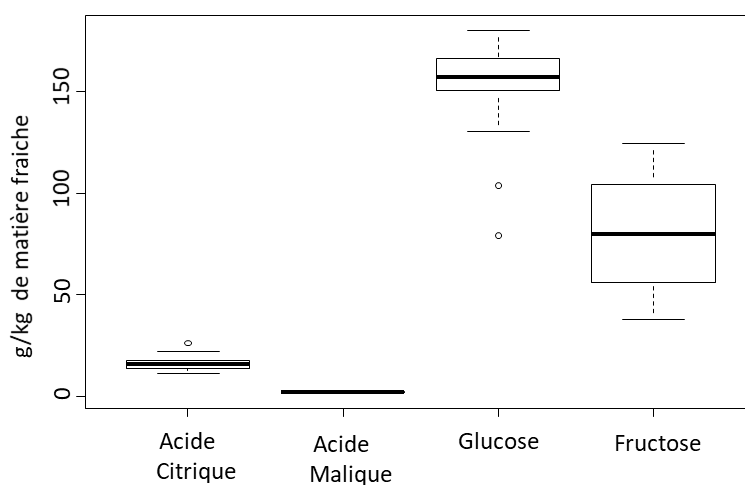


Figure 86 : Teneurs en sucres et en acides des concentrés prélevés en Espagne en 2017

Les concentrés sont bien représentés dans l'analyse en composantes principales réalisée avec les spectres MIR (Figure 87), le plan formé par les composantes principales 1 et 2 est extrêmement représentatif de la variabilité des échantillons avec 99,5%. Comme pour l'analyse en composantes principales avec les paramètres physico-chimiques, la séparation entre les deux modalités de produit est remarquable : les triples concentrés (S36 et S37) se retrouvent à droite et les doubles concentrés à gauche (S32-S35). Le vecteur propre montre un pic majeur entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 87B), correspondant aux sucres solubles,

comme observé par Ayvaz et al., (2016) dans des jus de tomate. Malgré l'influence de l'écart de concentration dans l'analyse, la variabilité au sein d'une même modalité reste visible, comme ce qui a pu être inféré à partir des données de caractérisation biochimique de référence. En outre, les produits d'une même journée restent proches, contrairement à ce qui a été observée dans les pulpes. Les vecteurs propres affichent un grand pic lié aux sucres autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , qui porte la variabilité des échantillons exprimés par la composante principale 1 (Figure 87A). L'analyse de la composante principale 2 montre les pics bien définis autour de  $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$ , zone bien corrélée à la présence d'acides dans les tomates par Scibisz et al. (2001).

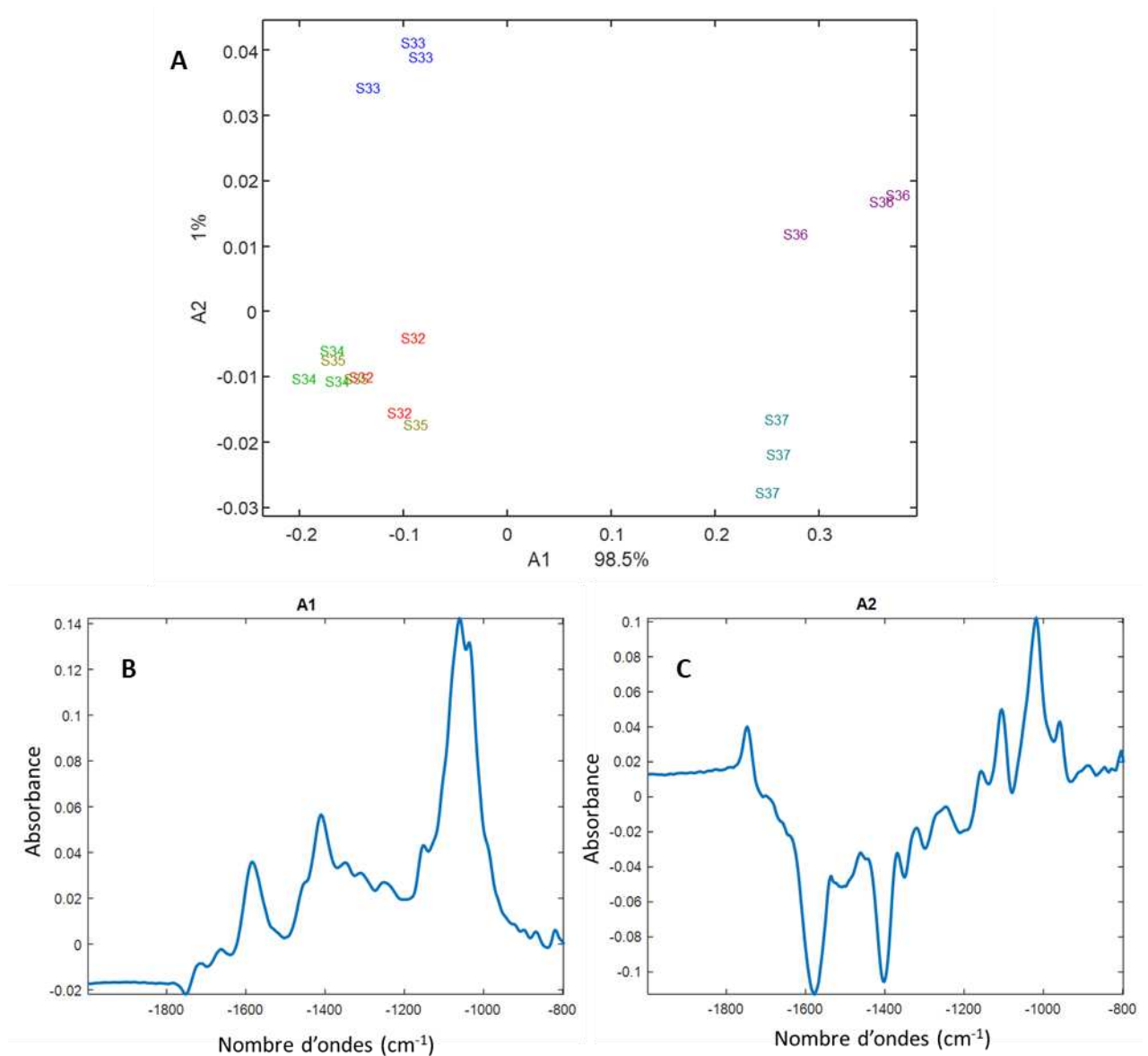


Figure 87 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des concentrés prélevés en Espagne en 2017.

A : carte des individus, B et C : vecteurs propres pour les composantes principales 1 et 2.

*En conclusion, la variabilité au cours d'une campagne est évidente dans l'analyse des tomates, que ce soit pour le profil en composés volatils, ou pour les paramètres physico-chimiques. Il n'y a pas une tendance claire liée à la date de récolte ou aux choix variétal. Quand la tomate est transformée, cette variabilité semble diminuer, et cela semble être dépendant de la modalité de produit transformé. Par exemple, d'après l'analyse des composés volatils des coulis, il est possible de voir des groupements selon le jour de prélèvement, et c'est aussi vrai pour l'analyse des spectres MIR. Mais quand il s'agit de l'analyse de composition des pulpes, les groupes ne sont pas systématiquement formés selon la journée de prélèvement, contrairement à ce qui est observé dans l'analyse des concentrés, où les individus d'une même semaine sont groupés dans l'analyse de composition et des spectres MIR. Comme il s'agit du procédé plus radical, les différences existantes dans la matière première très variable sont gommées, à l'inverse de ce qui est observé dans le procédé des pulpes, où la présence des morceaux de tomate impacte considérablement la variabilité.*

## **1.2. Variabilité globale**

Après avoir suivi la variabilité de la matière première et des 3 modalités de produits à base de tomate au cours d'une campagne de production dans une même usine, cette section discutera de la variabilité des tomates et produits issus de deux localisations (usines en Espagne et en Italie) et deux années de récolte (2017 et 2018).

### **1.2.1. Variabilité des tomates**

Les teneurs moyennes en composés volatils des tomates espagnoles récoltées en 2017 et italiennes récoltées en 2018 ne sont pas tout à fait similaires (*Tableau 32*). En effet, les teneurs moyennes en 16 composés volatils (sur 30 identifiés) ont présenté des différences statistiquement significatives entre les deux origines géographiques.

Certains composés volatils se trouvent uniquement dans les tomates italiennes comme le pentanal, le butanoate de méthyle, le (*E*)-2-hexénal, le guaiacol, le 1-nitro-2-phényléthane et la pseudo-ionone tandis que le linalool est présent exclusivement dans les tomates espagnoles de l'étude. Pourtant le linalool a été retrouvé dans des tomates issues de 4 régions italiennes par Feudo et al., (2011) mais il est aussi absent des tomates italiennes analysées par Stingone

et al., (2017). Dans les trois études, les analyses ont été effectuée avec la même méthode d'extraction (SPME) et le même type de colonne GCMS (polaire). La variabilité de ce composé ne serait pas liée au mode d'analyse, mais sa présence serait dépendante de la qualité aromatique du fruit.

D'autres différences importantes sont observées, notamment entre les teneurs en 6-méthyl-5-heptèn-2-one, composé qui présente une différence significative entre les deux séries ( $P > F 0,006$ ), avec une teneur presque trois fois plus importante dans les tomates italiennes. Le 2-isobutylthiazole et l'alpha-citral sont également trois fois et deux fois plus abondants dans les tomates italiennes, respectivement alors qu'en revanche, les tomates espagnoles ont une teneur deux fois plus élevée en (*E*)-géranyl acétone.

La cartographie du profil des composés volatils des tomates des deux origines est représentée dans l'analyse en composantes principales (*Figure 88*). Le plan forme par les composantes principales 1 et 2 explique plus de 55% de la variabilité existante dans les échantillons et la composante principale 1 sépare les échantillons espagnols (à gauche) des italiens (à droite), grâce principalement aux teneurs en butanoate de méthyle (V10), guaiacol (V28) des tomates italiennes, et aux teneurs en linalool (V21) et de (*E*)-géranyl acétone (V27) des tomates espagnoles.

La composante principale 2 est fortement corrélée aux teneurs en acide hexanoïque (V29), en alpha-citral (V25) et en 6-méthyl-5-heptèn-2-one (V16) avec des corrélations de 0,9, 0,86 et 0,80 respectivement. C'est la composante principale 2 qui explique la variabilité au sein du groupe de tomates espagnoles, tandis que le groupe formé par les tomates italiennes se retrouve dispersé dans la carte au long de la composante principale 1. La grande variabilité parmi les tomates italiennes est surprenante car elles ont été récoltées pendant deux semaines, dans un même champ. En contraste les tomates espagnoles qui ont été récoltées au long de deux mois se retrouvent plus regroupées sur la cartographie.

Tableau 32 : Teneurs moyennes en composés volatils dans des tomates espagnoles et italiennes et ANOVA (à intervalle de confiance 95%).

Composés volatils	Tomates Espagne (n=24)		Tomates Italie (n=10)		ANOVA
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Pr > F
Diméthyl sulfide	-	-	-	-	-
3-Méthylfurane	-	-	-	-	-
Acétate d'éthyle	0.87	0.92	1.57	0.81	<b>0,047</b>
2-Méthylfurane	0.08	0.06	0.66	0.28	<b>&lt;0,0001</b>
2-Butanone	-	-	-	-	-
2-Méthylbutanal	-	-	-	-	-
3-Méthylbutanal	0.36	0.36	0.27	0.34	0,511
Isobutanoate de méthyle	0.12	0.06	0.09	0.04	0,125
Pentanal	-	-	2.36	1.27	<b>&lt;0,0001</b>
Butanoate de méthyle	-	-	0.71	0.28	<b>&lt;0,0001</b>
Pent-1-èn-3-one	5.00	1.97	2.02	0.97	<b>&lt;0,0001</b>
Hexanal	162.05	60.48	192.35	117.81	0,311
(E)-2-Hexénal	-	-	21.96	13.73	<b>&lt;0,0001</b>
2-Pentylfurane	4.39	2.99	3.43	3.03	0,384
(Z)-2-Hepténal	10.38	5.19	7.60	4.39	0,106
6-Méthyl-5-heptène-2-one	45.74	19.67	121.10	121.69	<b>0,006</b>
1-Hexanol	1.05	1.17	5.13	3.97	<b>&lt;0,0001</b>
(Z)-3-Hexèn-1-ol	0.80	1.35	8.45	6.29	<b>&lt;0,0001</b>
2-Isobutylthiazole	0.99	1.43	2.91	2.18	<b>0,005</b>
Furfural	-	-	-	-	-
Linalool	1.60	1.06	-	-	<b>&lt;0,0001</b>
2-Furanméthanol	-	-	-	-	-
Acide 3-méthylbutyrique	-	-	-	-	-
Alpha-terpinéol	1.86	1.23	1.59	0.77	0,502
Alpha-citral	4.80	2.29	9.83	7.77	<b>0,006</b>
Bêta-damascénone	1.73	1.02	1.59	1.85	0,770
(E)-géranyl acétone	7.30	3.87	3.61	3.34	<b>0,010</b>
Guaiacol	-	-	6.16	4.24	<b>&lt;0,0001</b>
Acide. Hexanoïque	8.14	5.35	12.12	8.89	0,100
Alcool benzylique	0.36	0.26	0.32	0.30	0,700
2-Phényléthanol	3.86	2.76	2.32	1.67	0,094
1-nitro-2-phényléthane	-	-	4.00	3.23	<b>&lt;0,0001</b>
Pseudo-ionone	-	-	0.48	0.47	<b>&lt;0,0001</b>
Eugénol	0.09	0.26	0.09	0.09	0,966
Farnesyl acétone	0.23	0.17	0.27	0.27	0,571

Teneur en ng Eq. SI/ g MS ; Différences significatives en gras

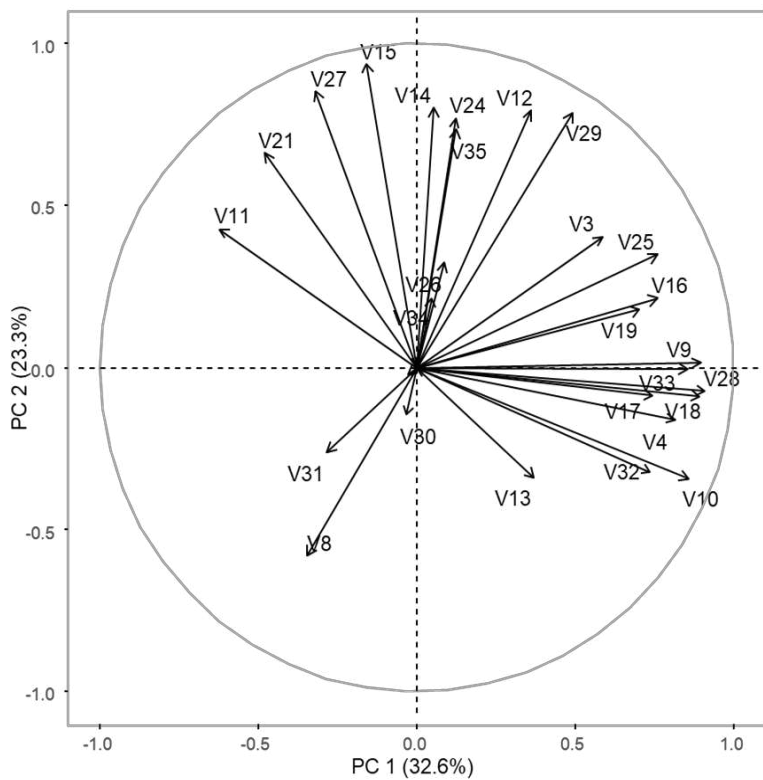
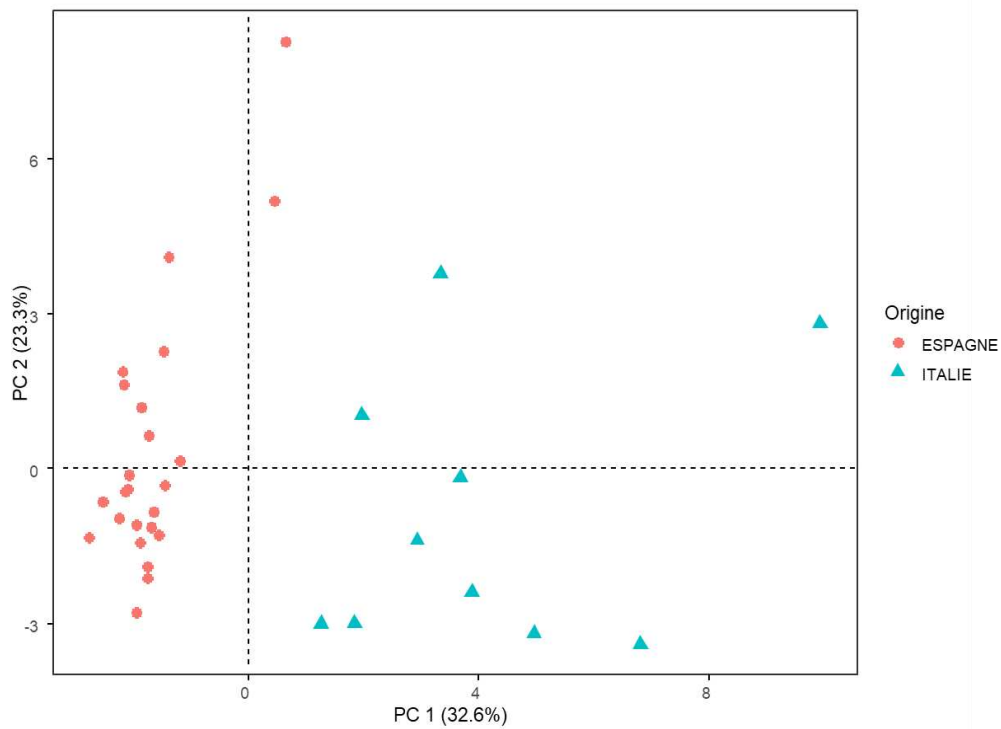


Figure 88 : Analyse en composantes principales avec les composés volatils montrant la variabilité globale des tomates selon l'origine géographique

Les principales différences dans les paramètres physico-chimiques entre les tomates espagnoles et italiennes sont la teneur en fructose ( $P_{r>F} 0,025$ ), en acide malique ( $P_{r>F} <0,0001$ ) (Figure 89), l'acidité ( $P_{r>F} 0,026$ ) et la teneur en solides solubles ( $P_{r>F} 0,030$ ) (Figure 90). Les tomates espagnoles sont plus acides et plus riches en acide citrique et en fructose tandis que les tomates italiennes contiennent plus de solides solubles, de matières sèches et d'acide malique. Les teneurs en solides solubles des tomates espagnoles sont en accord avec Gómez et al. (2001) qui ont aussi analysé des tomates provenant d'Espagne, en revanche les tomates italiennes présentent une teneur en solides solubles plus faible que les tomates d'industrie provenant d'Italie analysés par Sandei et al., (2019) et Stingone et al., (2017).

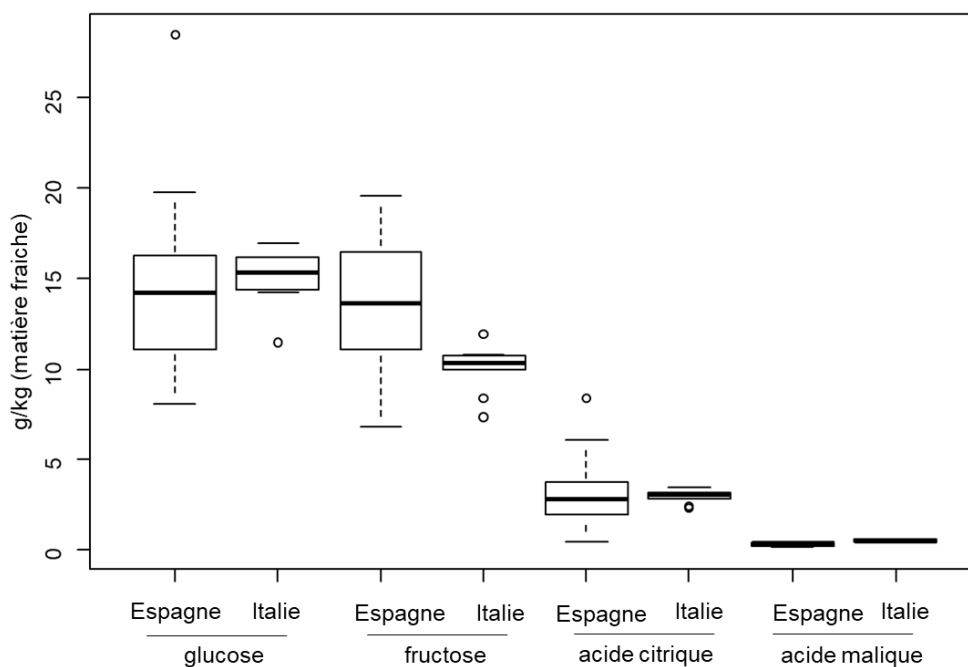
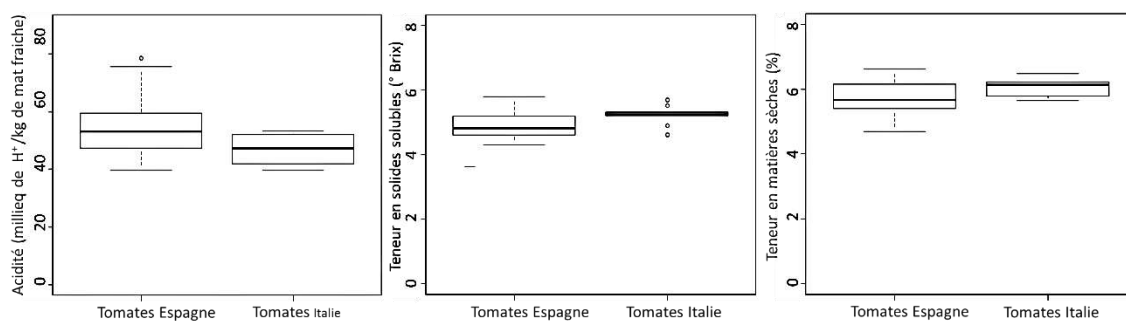


Figure 89 : Teneurs en sucres et en acides des tomates espagnoles et italiennes

Contrairement à ce qui a été observé pour le profil en composés volatils, les paramètres physico-chimiques des tomates italiennes sont plus homogènes que ceux des tomates espagnoles. Ceci s'explique probablement par le nombre plus important d'échantillons prélevés dans un intervalle de temps plus large et avec des variétés différentes en Espagne.



*Figure 90 : Acidité et teneurs en solides solubles et en matières sèches des tomates espagnoles et italiennes*

Si l'analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils montre une séparation claire entre les origines géographiques, il n'en va pas de même pour l'analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen-infra rouge (*Figure 91*). Les tomates des deux origines se retrouvent mélangées. L'importante variabilité observée dans les teneurs en sucres dans les tomates espagnoles (*Figure 25*) se traduit par l'étendue des échantillons espagnols dans la carte des individus contrairement aux tomates italiennes qui sont moins éparpillées (*Figure 91A*). Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 explique 85,9% de la variabilité des échantillons.

Les vecteurs propres affichent la zone des longueurs d'onde entre 2000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à « l'empreinte digitale » des échantillons car elle regroupe les informations plus pertinentes (Bureau et al., 2009) : les pics situés entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$  dans le vecteur propre 1 (*Figure 91B*) correspondent aux sucres (Scibisz et al., 2011), composants majeurs dans les tomates, dont la teneur en fructose (1062  $\text{cm}^{-1}$ ) a présenté des différences significatives entre les échantillons. La zone entre 1600  $\text{cm}^{-1}$  et 1400  $\text{cm}^{-1}$  contient les pics correspondant aux acides (Scibisz et al., 2011), dont l'acide malique (1560  $\text{cm}^{-1}$ ) qui a présenté des différences significatives, mais qui, à cause de sa faible teneur, joue un rôle secondaire dans la différenciation des tomates, et donc est représenté par le vecteur propre 2 (*Figure 91C*).

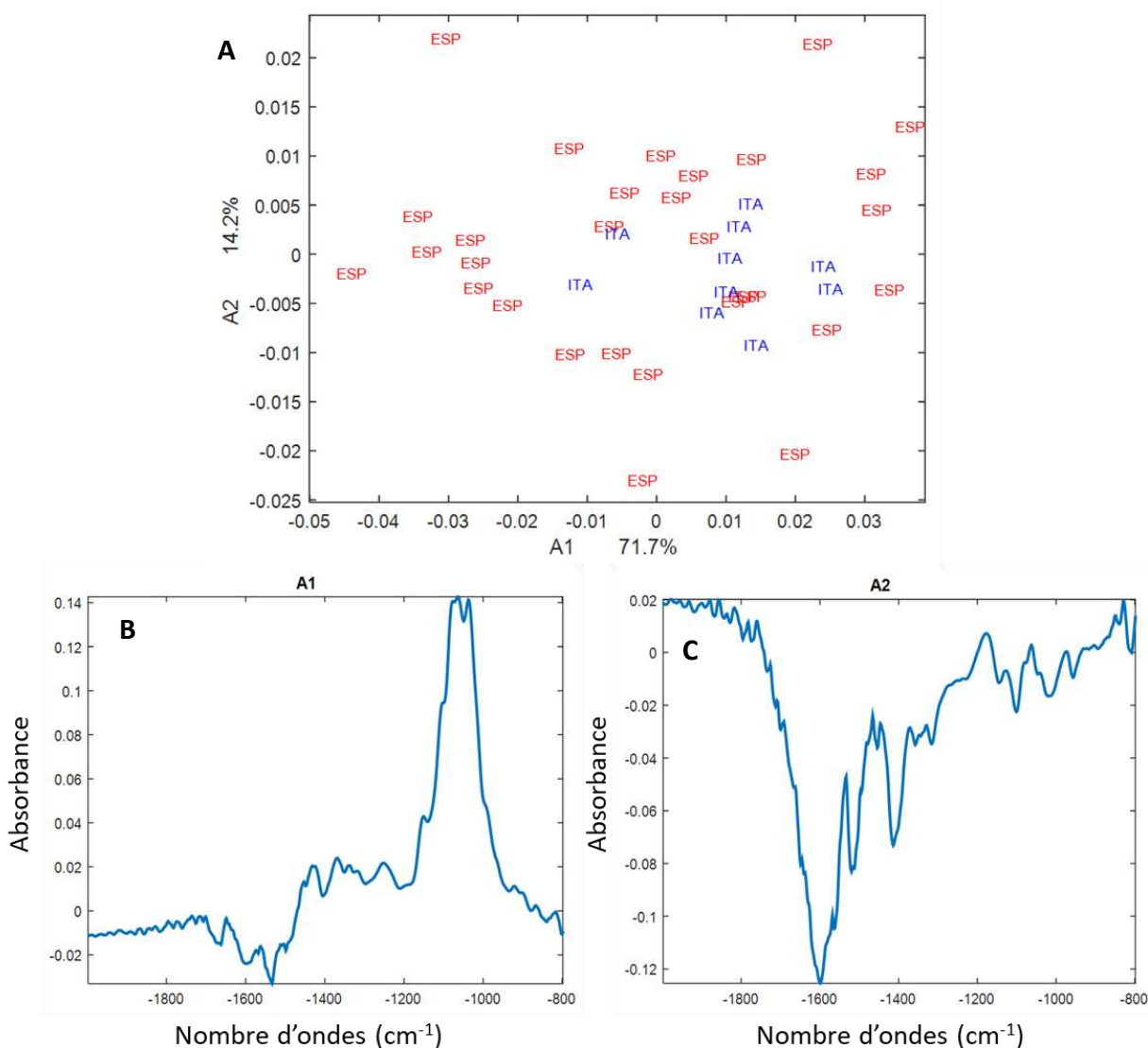


Figure 91 : Analyse en composantes principales réalisée avec les spectres moyen infra-rouge des tomates espagnoles et italiennes.  
A carte des individus, B et C : vecteurs propres pour les composantes principales 1 et 2.

### 1.2.2. Variabilité globale des Tomacouli™

Au long de la thèse, le produit phare de la Société a été prélevé en Espagne en 2017 (n=19) (§1.1.2) et en 2019 (n=2), et en Italie en 2019 (n=3). Malgré un procédé standard (hot break, 8°Brix et stérilisation tubulaire) employé dans sa production, presque tous les composés volatils analysés dans les Tomacouli™ produits en Espagne et en Italie ont présenté des différences statistiquement significatives, soit 23 sur les 26 composés identifiés (Tableau 33).

Le composé majeur des coulis est le diméthyl sulfide (notes soufrées) en accord avec ce qui a été trouvé dans les purées de tomate d'origine espagnole par Landy et al. (2002) et dans des concentrés de tomate d'origine italienne analysés par Feudo et al., (2011). Les produits italiens en contiennent presque 3 fois plus que les Espagnols, de même pour le furfural, le 2-méthylfurane, le 3-méthylfurane et la 2-butanone, retrouvés à des concentrations jusqu'à 3 fois plus élevées que dans les Tomacouli™ espagnols. Ces composés sont générés après la dégradation thermique, ce qui indique que les différences entre les produits peuvent s'expliquer plutôt par des écarts dans les barèmes de traitement thermique employés par les usines que par la variabilité apportée par la matière première. En outre, sept composés sont présents uniquement dans les échantillons espagnols : 2-pentylfurane, 1-hexanol, (*Z*)-3-hexène-1-ol, 2-isobutylthiazole, linalool, alpha-terpinéol et géranylacétone.

L'analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils (Figure 92) montre une séparation nette entre les trois séries d'échantillons, les deux premières composantes principales expliquent 66,1% de la variabilité du profil aromatique des échantillons. La composante principale 1 oppose les deux origines géographiques et est portée principalement par les teneurs plus élevées dans les tomates italiennes de 1-nitro-2-phénylthane (V32), d'acide hexanoïque (V29), de bêta-damascénone (V26), et de diméthyl sulfide (V1) avec des corrélations de 0,98, 0,93, 0,92 et 0,92, respectivement. La composante principale 2 est corrélée aux teneurs en 2-méthylbutanal (V6), en acide 3-méthylbutyrique (V23) et en furfural avec des corrélations de 0,83, 0,77 et 0,71, respectivement. Les deux échantillons dans le cercle noir dans la Figure 92, correspondent aux Tomacouli™ prélevés en Espagne en 2019, ils s'écartent du groupe des échantillons espagnols car, comme les échantillons italiens, ils ne contiennent pas de 1-hexanol, de (*Z*)-3-hexène-1-ol, de 2-isobutylthiazole, de linalool, d'alpha-terpinéol et de (*E*)-géranylacétone.

Tableau 33 : Teneurs moyennes en composés volatils dans des Tomacouli™ espagnols et italiens et ANOVA (à intervalle de confiance 95%).

Composés volatils	Tomacouli™ Espagne (n=21)		Tomacouli™ Italie (n=3)		ANOVA
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Pr > F
Diméthyl sulfide	27,75	9,15	91,19	20,09	<0,0001
3-Méthylfurane	0,71	0,19	1,35	0,39	<0,0001
Acétate d'éthyle	0,20	0,14	0,10	0,02	0,034
2-Méthylfurane	1,40	0,38	4,85	1,67	<0,0001
2-Butanone	0,78	0,19	1,62	0,20	<0,0001
2-Méthylbutanal	0,73	0,45	0,55	0,09	0,231
3-Méthylbutanal	0,28	0,21	0,54	0,09	0,000
Isobutanoate de méthyle	0,20	0,06	0,08	0,02	<0,0001
Pentanal	-	-	-	-	-
Butanoate de méthyle	0,07	0,22	0,53	0,09	<0,0001
Pent-1-èn-3-one	-	-	-	-	-
Hexanal	0,30	0,14	0,15	0,03	0,002
(E)-2-Hexénal	-	-	-	-	-
2-Pentylfurane	3,11	2,17	-	-	<0,0001
(Z)-2-Hepténal	-	-	-	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	5,41	1,38	6,19	1,36	0,123
1-Hexanol	0,23	0,17	-	-	0,000
(Z)-3-Hexèn-1-ol	0,64	0,37	-	-	<0,0001
2-Isobutylthiazole	0,21	0,11	-	-	<0,0001
Furfural	2,34	1,54	4,80	2,04	<0,0001
Linalool	16,22	6,48	-	-	<0,0001
2-Furanméthanol	0,25	0,14	0,58	0,11	<0,0001
Acide 3-méthylbutyrique	8,90	2,17	9,11	1,51	0,792
Alpha-terpinéol	0,48	0,22	-	-	<0,0001
Alpha-citral	-	-	-	-	-
Bêta-damascénone	0,23	0,10	0,89	0,15	<0,0001
(E)-géranyl acétone	0,22	0,09	-	-	<0,0001
Guaiacol	-	-	-	-	-
Acide. Hexanoïque	0,53	0,23	3,69	1,18	<0,0001
Alcool benzylique	0,31	0,22	1,17	0,18	<0,0001
2-Phényléthanol	2,32	1,08	6,43	1,18	<0,0001
1-Nitro-2-phényléthane	0,03	0,09	0,74	0,15	<0,0001
Pseudo-ionone	-	-	-	-	-
Eugénol	-	-	-	-	-
Farnesyl acétone	-	-	-	-	-

Teneur en ng Eq. SI/ g MS ; Différences significatives en gras

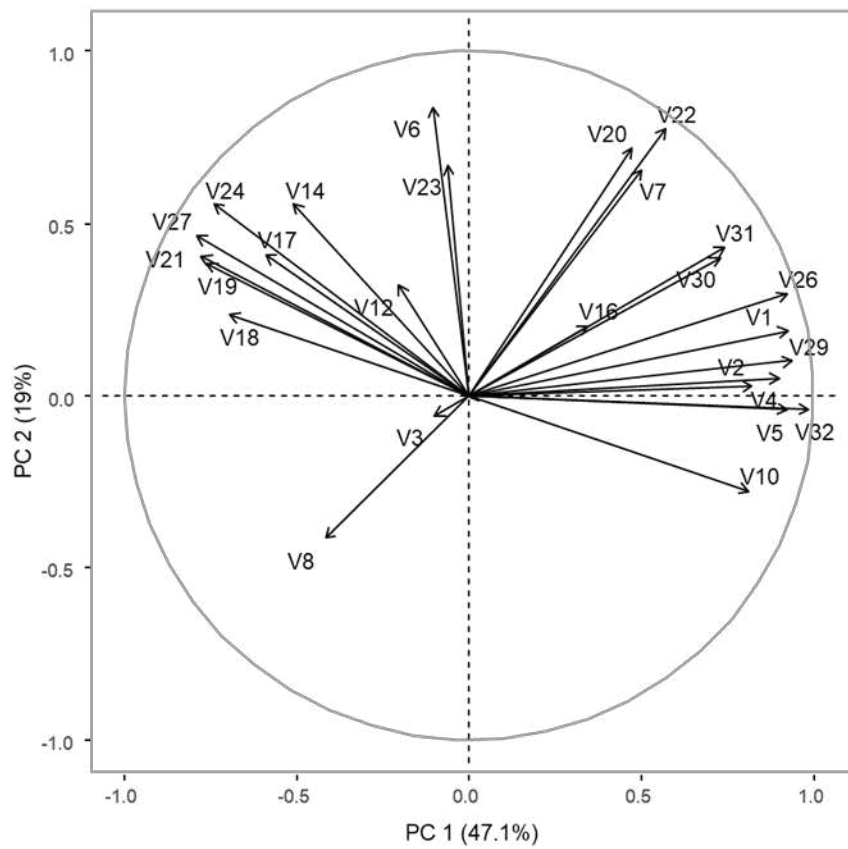
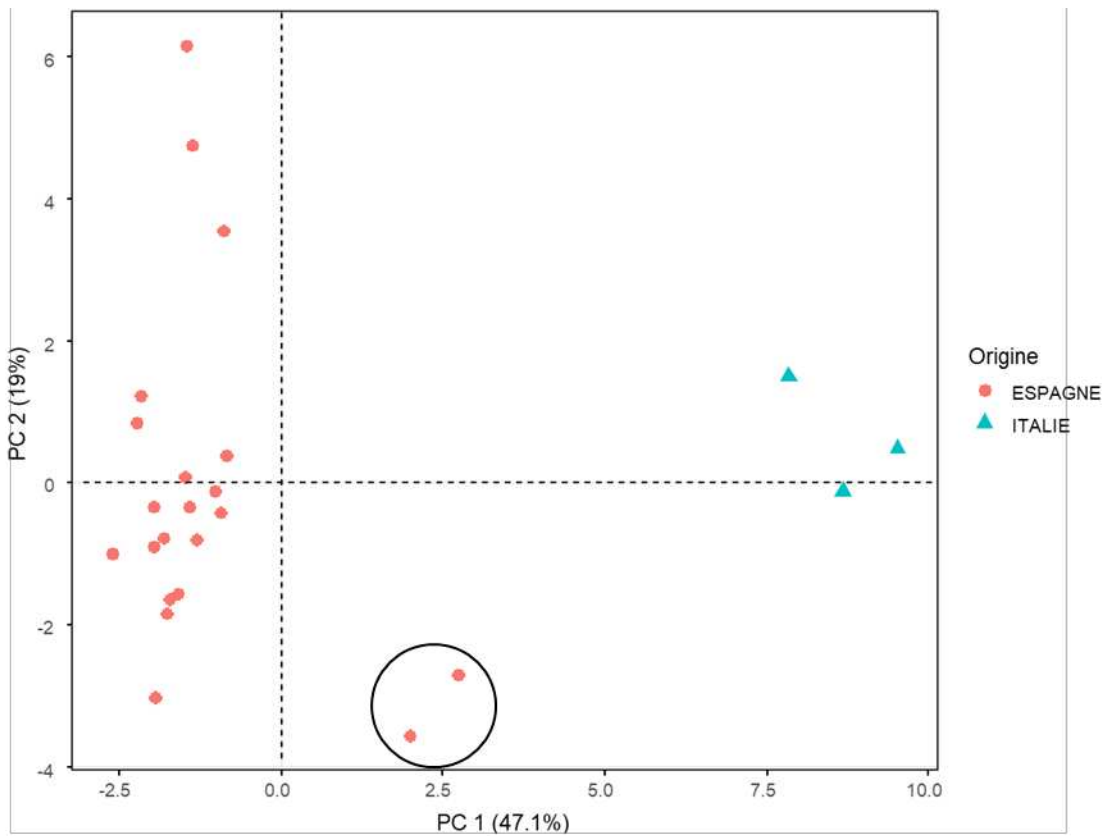
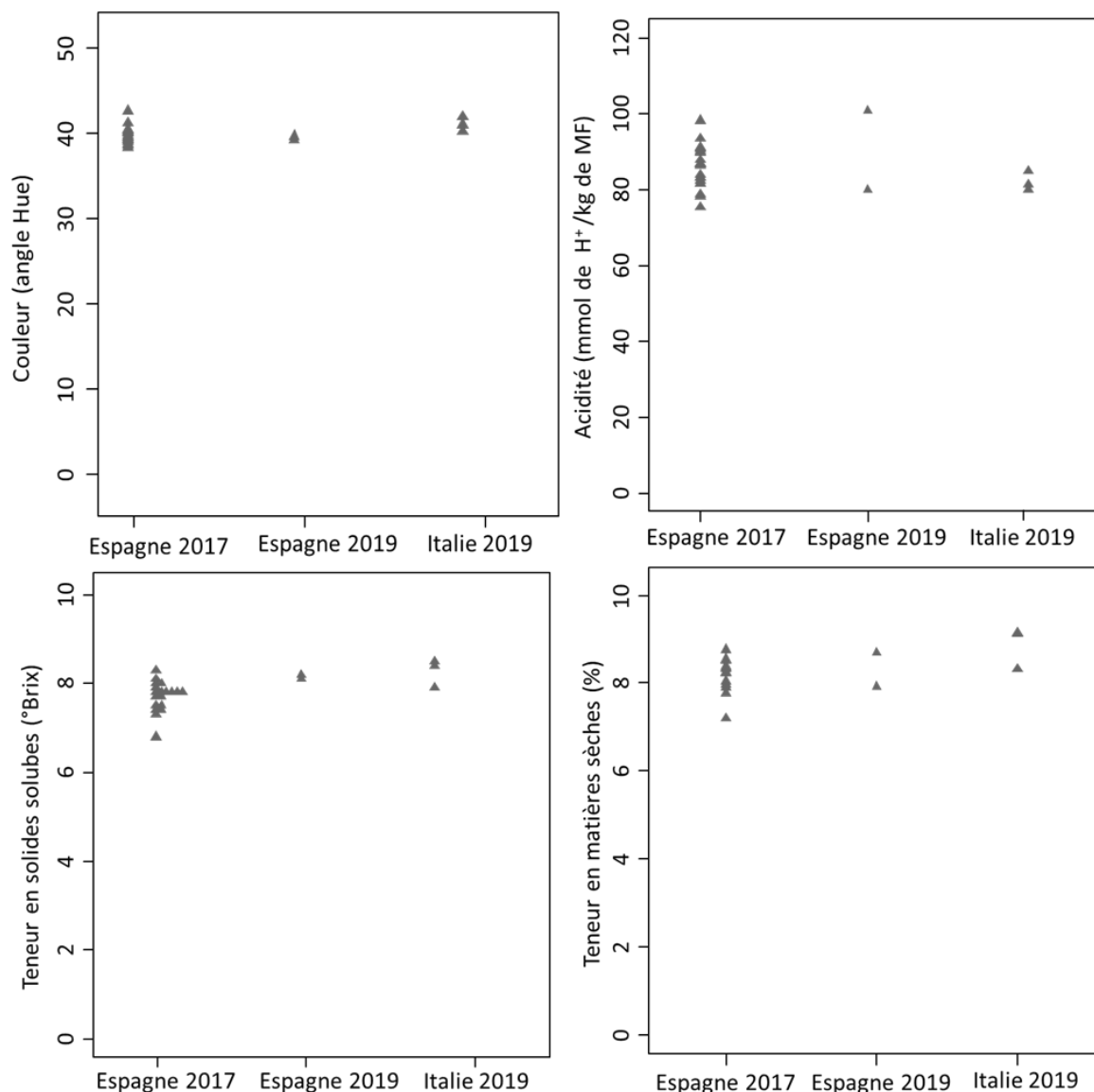


Figure 92 : Analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils retrouvés dans les Tomacouli™

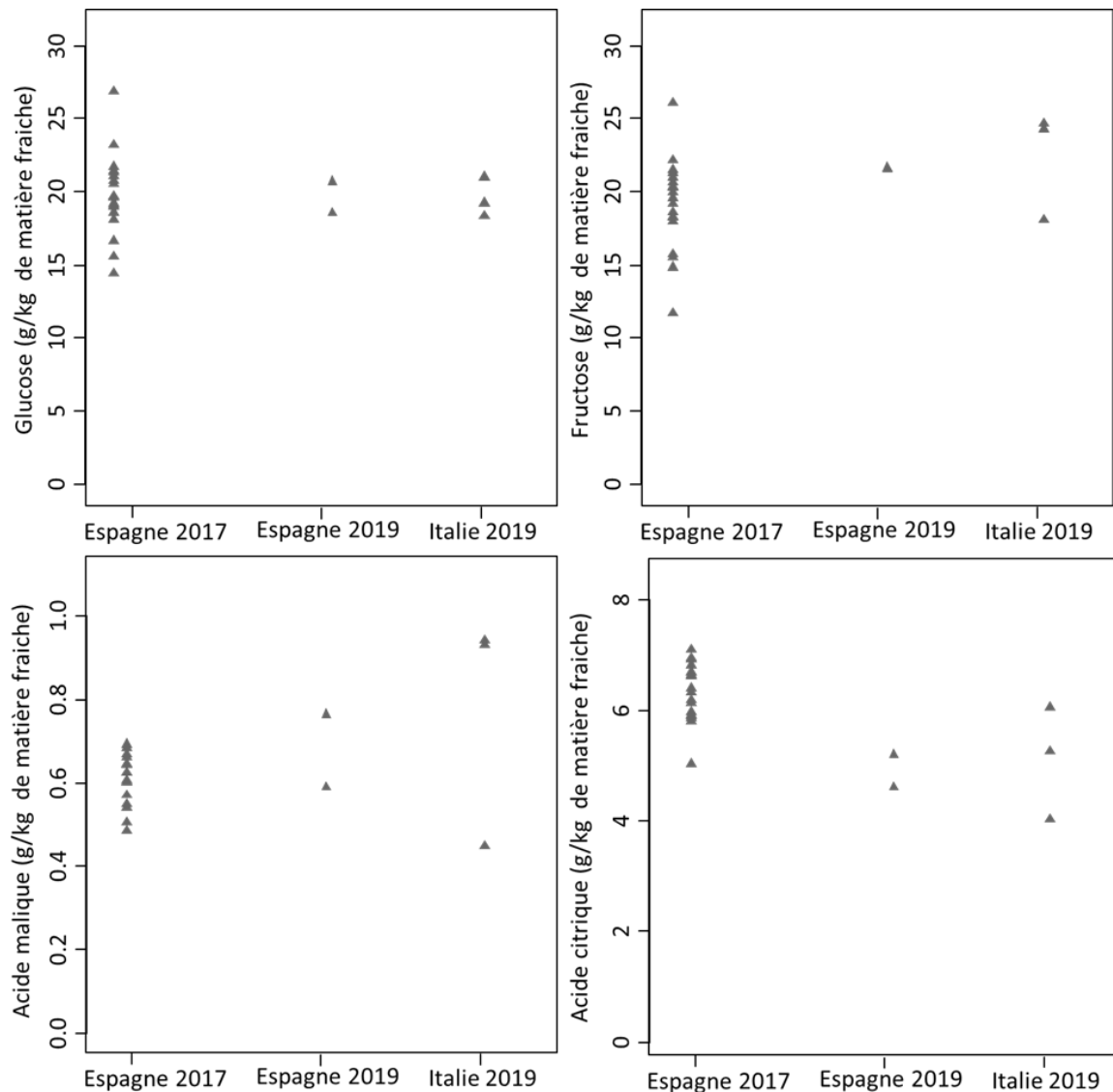
La couleur, représentée par la tonalité Hue (*Figure 93*), des coulis ne présente pas de différences significatives entre les différents groupes de produits. En revanche, des différences significatives ont été vérifiées dans les teneurs en solides solubles ( $Pr > F 0,023$ ) et en matières sèches ( $Pr > F 0,001$ ), les Tomacouli™ produits en Italie présentent des teneurs en solides solubles et en matières sèches supérieures à la moyenne globale des Tomacouli™ produits en Espagne.



*Figure 93 : Couleur, acidité totale titrable et teneurs en solides solubles et en matières sèches des Tomacouli™*

Des différences statistiquement significatives ont aussi été observées entre les teneurs en acides citrique ( $Pr > F 0,019$ ) et malique ( $Pr > F 0,021$ ), avec des teneurs plus élevées d'acide

citrique (6,21 g/kg) dans les produits espagnols et d'acide malique (0,77 g/kg) dans les produits italiens. Cependant, contrairement à ce qui a été observé dans les tomates, les teneurs en sucres n'ont pas varié significativement (*Figure 94*).



*Figure 94 : Teneurs en glucose, en fructose, en acide malique et en acide citrique des Tomacouli™*

Malgré des cahiers de charges fixés, des différences significatives ont été constatées entre les Tomacouli™ espagnols et italiens. En revanche, puisqu'il y a eu très peu de prélèvements en Italie en 2018 et Espagne en 2019, de plus concentrés sur des périodes de 2 à 3 jours, il n'est pas judicieux de conclure que ces différences représentent la réalité d'une campagne de production entière. En revanche, ces observations nous montrent l'existence d'une possible

variabilité causé par des différences dans les barèmes de traitement thermique appliqués. Il reste à évaluer si les différences marquées dans le profil en composés volatils seraient perceptibles par le consommateur, par une analyse sensorielle équilibrée réalisée avec des échantillons prélevés tout le long de la saison pour bien représenter la réalité de la campagne.

*Pour conclure, l'origine géographique a un impact considérable dans les profils en composés volatils des tomates avec des composés présents exclusivement dans une des deux origines géographiques. Mais aussi des différences significatives dans certains paramètres de qualité physico-chimiques, malgré qu'il s'agisse des cultivars de tomates d'industrie, sélectionnés au cours de années pour leurs caractéristiques proches, mieux adaptées à la transformation. Ces différences se répètent dans les profils en composés volatils des produits finis, au niveau qualitatif et au niveau quantitatif, et dans les paramètres de qualité physico-chimique, qui causent une séparation significative entre les produits issus des deux origines, malgré un procédé de transformation standard.*

### 1.3. Impact du choix variétal

#### 1.3.1. Comparaison des tomates de différents cultivars

Les 5 cultivars les plus fréquents dans les échantillons de tomates fraîches sont : Encomienda (n=6), H1015 (n=10), H1307 (n=4), H9997 (n=4) et La Malva (n=3). Les cultivars représentés par un seul échantillon ou deux n'ont pas été pris en compte ici. Certains cultivars, à savoir : Encomienda, La Malva, H9997 n'étaient disponibles qu'en Espagne, et le H1307 uniquement en Italie. Un seul cultivar est disponible dans les deux origines géographiques, le H1015.

L'analyse en composantes principales réalisée avec les composés volatils (*Figure 95*) montre les échantillons de tomate identifiés par l'origine géographique et le cultivar. L'analyse de la répartition des individus de H1015 permet de visualiser un effet origine plus important que l'effet cultivar sur le plan défini par les deux premières composantes, et en particulier selon la composante principale 1 qui sépare les origines par les teneurs supérieures en (Z)-3-hexène-1-ol (V18) des tomates italiennes et par l'absence de guaiacol (V28), de pentanal (V9) et de butanoate de méthyle (V10) dans les tomates espagnoles, quel que soit le cultivar analysé ( $P > F < 0,0001$  pour les trois composés).

Les échantillons espagnols semblent très groupés sur l'axe 1 et variables, selon la composante principale 2, y compris au sein d'un même cultivar. Ceci est dû aux teneurs moyennes plus élevées en (Z)-2-heptéanal (V15) dans H9997, et à des teneurs moyennes plus élevées en acide hexanoïque (V29) dans les tomates H1307 italiennes et dans le H9997 et La Malva espagnoles mais sans différences significatives.

La principale différence entre les deux groupes de tomates H1015 selon l'origine géographique, est la teneur en 6-méthyl-5-heptène-2-one (V16), presque 4 fois plus élevée dans les H1015 italiennes. Ces tomates contiennent aussi des teneurs plus hautes en 1-hexanol (V12), en (Z)-3-hexène-1-ol (V18), en 2-isobutylthiazole (V19) et en alpha-citral (V25). En revanche les échantillons espagnols de H1015 contiennent plus de 1-pentène-3-one (V11) et (E)-géranylacétone (V27).



Une ANOVA avec un test de Tukey (intervalle de confiance de 95%) a été réalisée avec les principaux paramètres physico-chimiques utilisés par l'industrie. La couleur (Figure 96) des tomates ne présente pas de différences statistiquement significatives selon les cultivars.

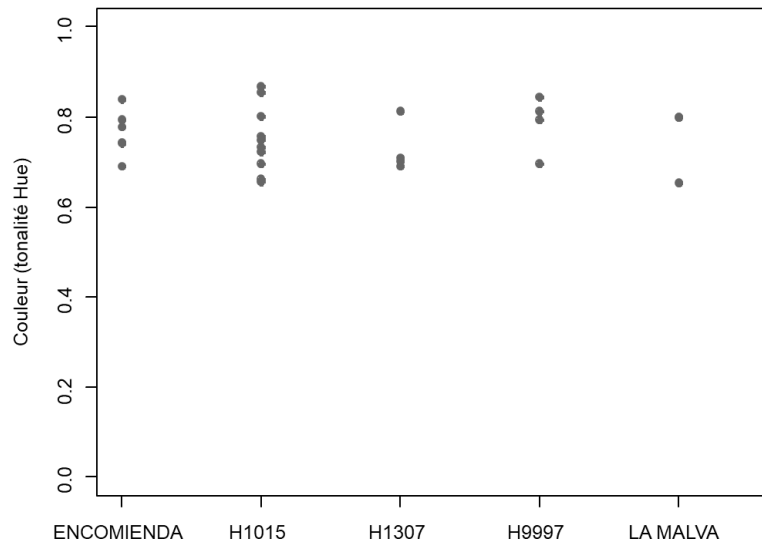


Figure 96 : Comparaison de la couleur des tomates de différents cultivars

La teneur en matières sèches (Figure 97), en revanche, a présenté des différences significatives ( $P > F$ ) 0,047) entre les échantillons de H997 et H1015 ( $P=0,081$ ), mais pas entre les autres cultivars. Aucune différence significative entre les cultivars n'est identifiée en ce qui concerne la teneur en solides solubles (Figure 98).

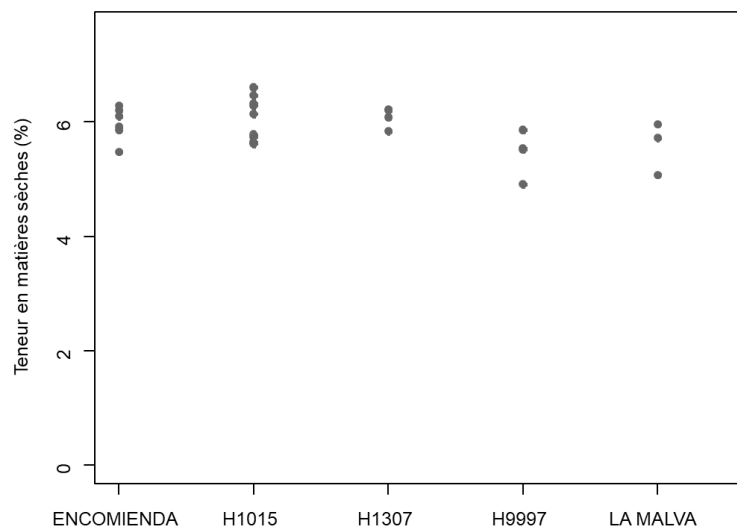


Figure 97 : Comparaison de la teneur en matières sèches des tomates de différents cultivars

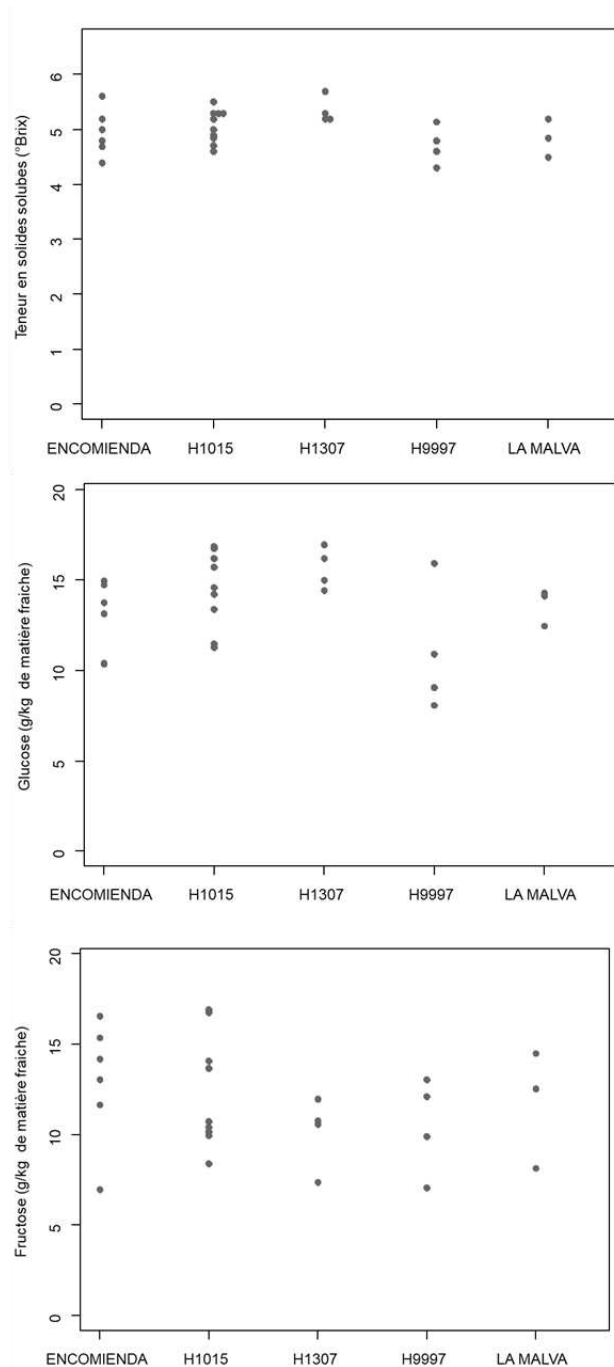


Figure 98 : Comparaison de la teneur en solides solubles, en glucose et en fructose des tomates de différents cultivars

Des différences significatives ( $Pr(>F) 0,0363$ ) de la teneur en glucose (Figure 98) ont été observées entre H997 et H1307 ( $P=0,042$ ). Pour le fructose, une forte variabilité dans un même cultivar et aucune différence significative entre cultivars n'a été observée.

Aucune différence significative entre les cultivars n'a été observée concernant l'acidité totale (Figure 99) et les teneurs en acide citrique. En revanche, les teneurs en acide malique ont présenté des différences statistiquement significatives ( $P > F$  0,002) pour tous les cultivars, entre H1307 et Encomienda ( $P=0,079$ ), entre La Malva et H1015 ( $P=0,014$ ), entre H997 et H1307 ( $P=0,085$ ) et entre La Malva et H1307 ( $P=0,010$ ).

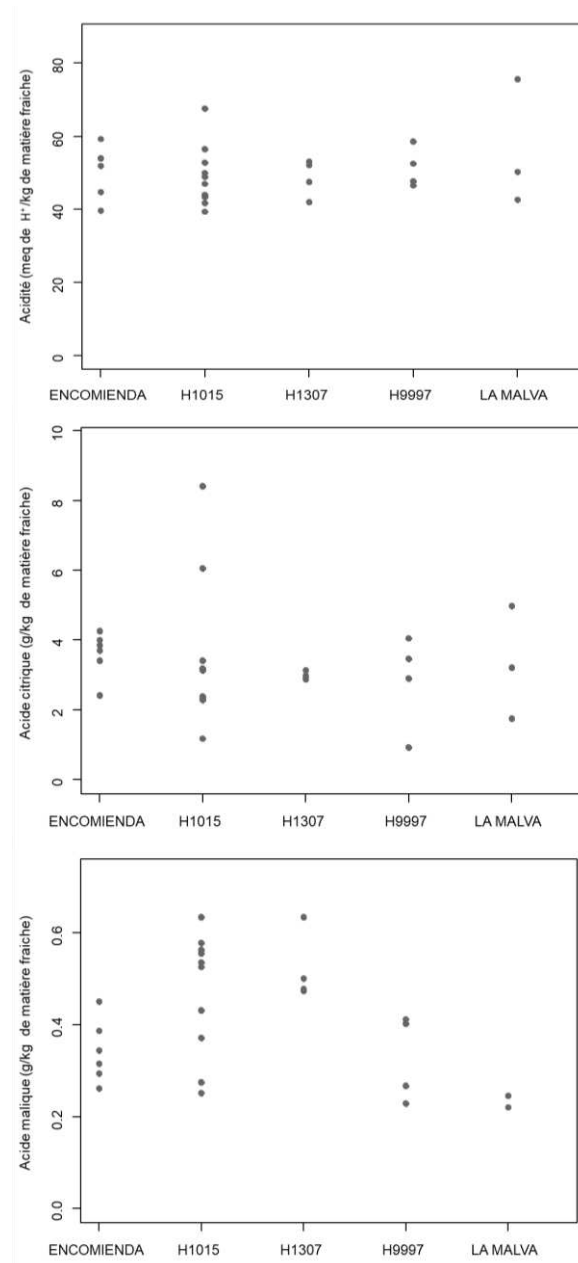


Figure 99 : Comparaison de l'acidité total et des teneurs en acides citrique et malique des tomates de différents cultivars

### 1.3.2. Comparaison des produits issus des différents cultivars

Lors des essais pilote en 2018, 4 lots de pulpes et 4 lots de coulis ont été produits avec les mêmes procédés, mais en utilisant des cultivars différents : H1015 et H1307. Bien qu'il ne fût pas possible de produire un nombre important de répétitions techniques pour augmenter la robustesse des résultats, une ANOVA avec un test de Tukey (intervalle de confiance de 95%) a été réalisée avec les composés volatils des coulis produits selon le procédé standard du Tomacouli™ (réalisé sur la chaîne pilote). Cela a permis d'identifier que 15 composés volatils ont des teneurs significativement différentes sur les 29 composés volatils identifiés (*Tableau 34*). Des analyses sensorielles ont été réalisées pour déterminer si les différences entre les cultivars seraient perceptibles dans les produits finis par un test triangulaire et par une analyse quantitative descriptive. Les coulis H1015 et H1307 n'ont pas pu être différenciés par le panel, uniquement 9 personnes sur 23 l'ont indiqué. Dans l'analyse quantitative descriptive (*Figure 100*), seuls 4 sur les 12 attributs ont présenté une différence statistiquement significative, le 'goût cuit' et l'odeur de tomate fraîche' ont présenté des notes supérieures pour le coulis H1307, tandis que les notes pour la 'douceur' et l'intensité de la saveur tomate' ont été plus élevées dans H1015.

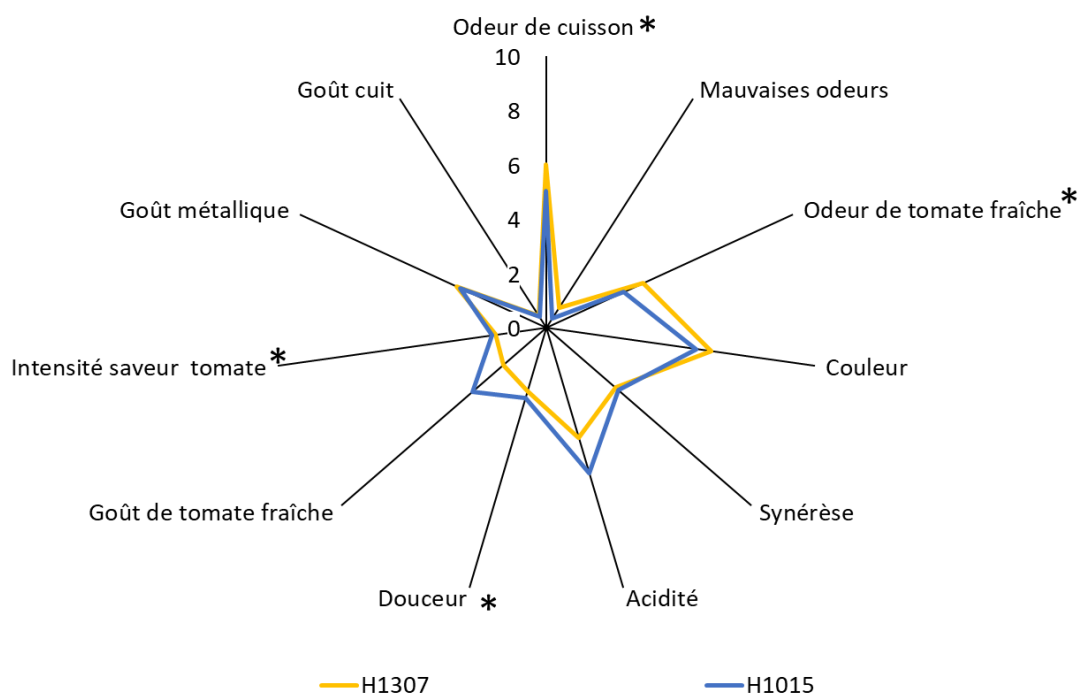


Figure 100 Analyse sensorielle descriptive des coulis H1015 et H1307 produits dans la ligne pilote en Italie (2018)

Concernant les pulpes fabriquées avec le procédé standard (traitement final tubulaire), 18 différences significatives ont été identifiées sur les 31 composés volatils identifiés, mais il ne s'agit pas exactement des mêmes composés volatils que pour l'analyse des coulis (*Tableau 34*). Cela confirme que chaque type procédé a un impact différent sur le produit fini.

En comparant les deux traitements thermiques employés pour les pulpes, le même constat peut être effectué : 1 seul composé volatil parmi les 30 identifiés (*Tableau 34*) a présenté une différence statistiquement significative entre les différents cultivars utilisés pour fabriquer les pulpes traitées par chauffage ohmique. Il s'agit de l'alpha-citral, un composé formé par la voie des terpènes, typique des tomates fraîches, qui est présent uniquement dans les pulpes traitées par chauffage ohmique du cultivar H1307. Il est absent dans les pulpes fabriquées par chauffage ohmique avec le cultivar H1015, et aussi dans les autres coulis et pulpes (traitement tubulaire H1015 et H1307).

Par ailleurs, ce cultivar H1307 présente des valeurs moyennes plus élevées en alpha-citral que les autres cultivars, ce qui explique pourquoi ce composé a pu persister jusqu'au produit fini, mais uniquement dans la pulpe traitée par chauffage ohmique. Cependant, seulement 43% des membres du panel a pu reconnaître la différence entre les deux produits (H1307 comparé à H1015). En revanche, 61% du jury (14 personnes sur 23) a remarqué une différence entre les pulpes H1307 et H1015 ayant subi un traitement tubulaire, contrairement à ce qui a été observé dans les coulis aussi traités par stérilisation tubulaire. Des interactions matière première et procédé complexes semblent en jeu dans la constitution du profil aromatique des produits transformés. D'après l'analyse quantitative descriptive, la pulpe H1307 a des notes inférieures pour les attributs plus recherchés par la Société, soit 'goût de la tomate fraîche', 'odeur de la tomate fraîche', et 'intensité de la saveur tomate' et des notes supérieures pour 'goût métallique' et 'synérèse'.

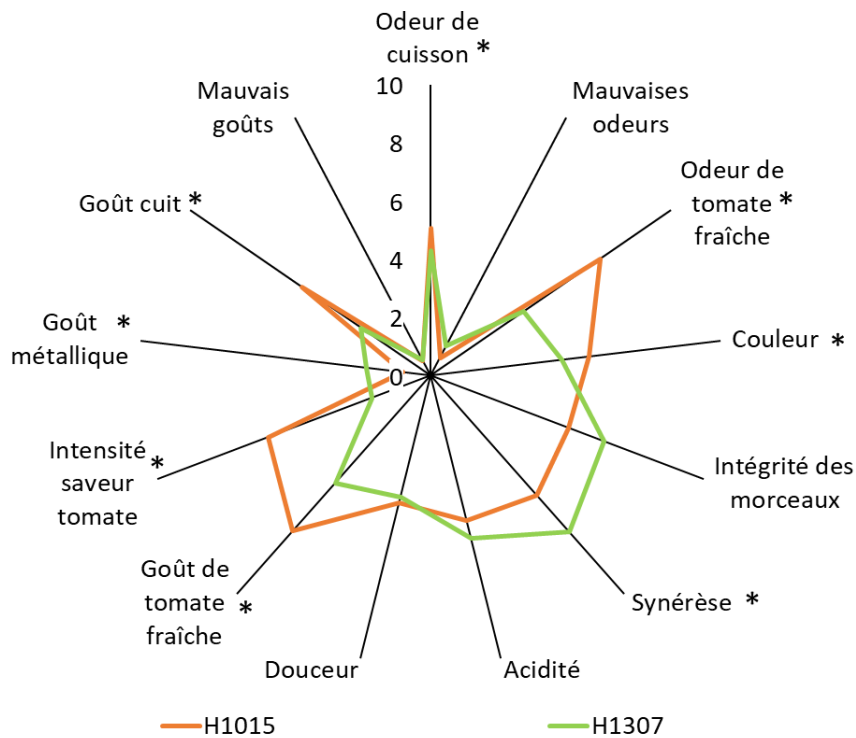


Figure 101 Analyse sensorielle descriptive des pulpes H1015 et H1307 avec traitement tubulaire produites dans la ligne pilote en Italie (2018)

En conclusion, quelques différences significatives dans les critères de qualité physico-chimique ont été observées. Et encore une fois une différenciation selon l'origine géographique a pu être observée dans le profil en composés volatils, et cette séparation a lieu au sein d'un même cultivar (H1015). Concernant l'analyse des produits finis, deux cultivars ont été utilisés dans trois procédés : coulis hot break tubulaire, pulpe traitée par chauffage ohmique et pulpe traitée par stérilisation tubulaire. Et c'est uniquement dans ce dernier procédé qu'un effet cultivar a pu être démontré. Il est envisageable que l'utilisation de cultivars plus contrastés entraîne des différences plus perceptibles.

Tableau 34 : Valeurs P de l'analyse de variance intervalle de confiance 95% selon le cultivar pour les tomates et produits.

<i>Composés volatils</i>	ANOVA			
	<i>Tomates</i>	<i>Coulis</i>	<i>Pulpes tubulaire</i>	<i>Pulpes ohmique</i>
Diméthyl sulfide	-	<b>0,007</b>	0,118	0,306
3-Méthylfurane	-	0,951	0,541	0,127
Acétate d'éthyle	0,012	0,181	<b>&lt;0,0001</b>	0,72
2-Méthylfurane	<b>&lt;0,0001</b>	0,405	<b>0,026</b>	0,071
2-Butanone	-	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>	0,311
2-Méthylbutanal	-	<b>0,023</b>	0,966	0,826
3-Méthylbutanal	0,1	<b>0,034</b>	0,613	0,569
Isobutanoate de méthyle	0,082	0,082	0,759	0,402
Pentanal	<b>&lt;0,0001</b>	0,072	0,024	0,964
Butanoate de méthyle	<b>&lt;0,0001</b>	<b>0,006</b>	0,709	0,903
Pent-1-èn-3-one	<b>0,005</b>	-	-	-
Hexanal	0,746	0,822	<b>0,002</b>	0,421
(E)-2-Hexéнал	0	0,151	<b>0,003</b>	0,094
2-Pentylfurane	0,222	<b>0,091</b>	<b>0,001</b>	0,677
(Z)-2-Heptéнал	0,286	-	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one	0,372	0,503	0,101	0,492
1-Hexanol	0,025	0,511	0,095	0,66
(Z)-3-Hexèн-1-ol	<b>0,006</b>	<b>0,002</b>	<b>0,007</b>	0,187
2-Isobutylthiazole	0,01	0,841	0,065	0,14
Furfural	-	<b>&lt;0,0001</b>	-	-
Linalool	0	0,063	<b>&lt;0,0001</b>	0,116
2-Furanméthanol	-	<b>&lt;0,0001</b>	<b>0,002</b>	0,466
Acide 3-méthylbutyrique	-	0,16	<b>0,001</b>	0,686
Alpha-terpinéol	0,298	-	0,021	0,731
Alpha-citral	0,261	-	-	<b>0,002</b>
Bêta-damascénone	0,85	0,094	0,172	0,796
(E)-géranyl acétoне	0,011	<b>0,001</b>	<b>0,002</b>	0,214
Guaiacol	<b>&lt;0,0001</b>	<b>&lt;0,0001</b>	<b>0,002</b>	0,455
Acide. Hexanoïque	0,43	<b>0,031</b>	0,531	0,485
Alcool benzylique	0,09	<b>&lt;0,0001</b>	<b>0</b>	0,365
2-Phényléthanol	0,166	<b>&lt;0,0001</b>	<b>&lt;0,0001</b>	0,383
1-Nitro-2-phényléthane	<b>0,001</b>	<b>&lt;0,0001</b>	0,134	0,436
Pseudo-ionone	0,033	-	<b>0,003</b>	-
Eugéнол	0,157	-	<b>0</b>	-
Farnesyl acétoне	0,338	<b>&lt;0,0001</b>	0,452	0,075

*Différences significatives en gras*

## 2. QUEL EST L'IMPACT DES ETAPES DU PROCEDE STANDARD DE FABRICATION DES COULIS DE TOMATE ?

Pour comprendre l'impact de chacune des étapes du procédé industriel actuel (*hot break*, *8°Brix*, *stérilisation tubulaire*) sur le profil en composés volatils du Tomacouli™, des échantillons des tomates, des produits intermédiaires (jus en sortie de *break*, jus concentré à 8°Brix) et des produits finis (après stérilisation) ont été prélevés à chaque point d'accès possible, sur les différentes lignes de transformation industrielles (Figure 41 et Tableau 17).

### 2.1. Ligne Inpralsa (Espagne, 2017) de la tomate au coulis

Les teneurs moyennes des 33 composés volatils retrouvés dans les tomates et produits intermédiaires du procédé Tomacouli™ réalisé en Espagne sont présentées dans le *Tableau 35*. Certains composés sont présents uniquement dans les tomates fraîches, comme le (*E*)-2-hexéanal et le (*Z*)-2-heptéanal, aldéhydes issus de la dégradation des lipides par la voie de la LOX, qui disparaissent lors de la transformation de la tomate en jus par le procédé *hot break*. En revanche, l'hexanal, formé par la même voie de dégradation reste présent jusqu'au produit fini, malgré une diminution de la teneur de 99%. Cette perte est supérieure à celle qui a été observé par Buttery et al. (1990) lors de la comparaison de tomates fraîches avec du concentré de tomate, mais il ne s'agit pas de la même modalité de produit fini. Encore dans la même voie, la pent-1-èn-3-one, présente dans la tomate fraîche, persiste dans le jus en faible concentration et disparaît après la concentration, comme reporté aussi par Buttery et al., (1990).

Certains composés ne sont observés que dans le jus, comme l'eugénol, qui est perdu juste après cette étape. En revanche, la plupart des composés volatils apparus dans le jus persistent jusqu'au produit fini, c'est le cas du diméthyl sulfide, du 3-méthylfurane, de l'isobutanoate de méthyle, du 1-hexanol, de l'acide 3-méthyl-butérique et de la bêta-damascénone. Ces composés peuvent donc être utilisés comme marqueurs du procédé, car ils sont absents dans le fruit frais et sont formés au cours de la transformation de la tomate.

Par ailleurs, des composés volatils, issus de toutes les voies de (bio)-synthèse, n'apparaissent que dans le coulis (produit fini) et sont donc marqueurs du traitement thermique final : les 2 et 3-méthylbutanal (issus des acides aminés), le 2-pentylfurane et l'acide hexanoïque (issus

des lipides), le furfural, le 2-furanméthanol (issus des sucres), l'alpha-terpinéol et la (E)-géranylacétone (issus des terpènes).

Tableau 35 : Teneurs moyennes en composés volatils lors du procédé Tomacouli™ en Espagne (2017)

	Tomates (n=3)		Jus HB (n=3)		Jus concentré (n=3)		Coulis (n=3)	
	Moyenne	Ecartype	Moyenne	Ecartype	Moyenne	Ecartype	Moyenne	Ecartype
Diméthyl sulfide <sup>a</sup>	-	-	15,29	12,3	1,27	0,57	424,75	41,4
3-Méthylfurane <sup>b</sup>	-	-	0,16	0,02	0,23	0,03	0,91	0,11
Acétate d'éthyle <sup>b</sup>	8,53	1,91	1,32	0,16	1,73	0,31	0,07	0,02
2-Méthylfurane <sup>a</sup>	0,14	0,06	0,25	0,01	0,31	0,04	1,04	0,06
2-Butanone <sup>b</sup>	0,55	0,19	0,29	0,03	0,66	0,16	0,85	0,17
2-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	2,39	0,6
3-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	1,91	0,63
Isobutanoate de méthyle <sup>b</sup>	-	-	0,07	0,01	0,13	0,02	0,20	0,03
Pentanal <sup>b</sup>	1,60	0,41	0,19	0,04	0,33	0,07	-	-
Butanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,50	0,12	0,38	0,04	0,37	0,07	-	-
Pent-1-èn-3-one <sup>b</sup>	2,84	0,49	0,07	0,06	-	-	-	-
Hexanal <sup>a</sup>	166	28,06	5,11	0,49	1,37	0,38	0,26	0,07
(E)-2-Hexéнал <sup>b</sup>	331	79,66	-	-	-	-	-	-
2-Pentylfurane <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	0,10	0,02
(Z)-2-Heptéнал <sup>b</sup>	0,71	0,15	-	-	-	-	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one <sup>a</sup>	12,12	3,98	18,01	0,66	12,81	2,34	4,39	0,31
1-Hexanol <sup>a</sup>	-	-	5,78	1,71	5,19	1,88	0,12	0,09
(Z)-3-Hexèn-1-ol <sup>a</sup>	23,39	7,96	3,0	1,15	-	-	1,91	0,25
2-Isobutylthiazole <sup>a</sup>	0,39	0,1	0,37	0,06	-	-	0,04	0
Furfural <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	7,9	2,37
Linalool <sup>a</sup>	-	-	-	-	0,11	0,02	5,51	0,19
2-Furanméthanol <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	0,18	0,02
Acide 3-méthylbutyrique <sup>b</sup>	-	-	2,23	0,42	3,92	0,45	9,20	1,46
Alpha-terpinéol <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	0,55	0,06
Alpha-citral <sup>b</sup>	3,65	0,92	2,57	0,43	2,77	1,05	-	-
Bêta-damascénone <sup>b</sup>	-	-	0,44	0,06	0,58	0,04	0,25	0,02
(E)-géranyl acétone <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	0,28	0,02
Guaiacol <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide. Hexanoïque <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	0,46	0,04
Alcool benzylique <sup>b</sup>	-	-	0,13	0,03	0,23	0,04	0,18	0,12
2-Phényléthanol <sup>a</sup>	135,82	97,29	44,26	8,11	65,43	12,22	84,85	22,89
1-Nitro-2-phényléthane <sup>b</sup>	3,74	3,34	0,87	0,29	0,25	0,04	-	-
Pseudo-ionone <sup>b</sup>	-	-	0,23	0,05	0,25	0,05	-	-
Eugénoł <sup>b</sup>	-	-	0,07	0,02	-	-	-	-
Farnesyl acétone <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Teneur en ng/g MS ; <sup>b</sup> Teneur en ng Eq. SI/ g MS HB : hot break

Tous les composés analysés présentent des différences significatives de teneur (ANOVA avec intervalle de confiance à 95%) entre les tomates et le jus, sauf le 2-isobutylthiazole.

Concernant l'étape de concentration du jus, seules les teneurs en butanoate de méthyle, en 1-hexanol, en alpha-citral et pseudo-ionone n'ont pas présenté de différences statistiquement significatives entre le jus *hot break* et le jus concentré. Entre le jus concentré et le coulis, les teneurs de tous les composés volatils présentent des différences significatives, sauf le 2-phenyléthanol et l'alcool benzylique. Seuls 5 composés volatils sont présents dans le fruit frais et dans toutes les étapes du procédé : l'acétate d'éthyle, la 2-butanone, l'hexanal, le 2-phényléthanol, et la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, avec des teneurs variables entre les différents points de prélèvement.

Une disparition au cours du procédé, à l'étape de la concentration du jus, suivie par une réapparition dans le produit fini peut être observée pour le (Z)-3-hexèn-1-ol, le 2-isobutylthiazole et le linalool. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une volatilisation de ces composés au moment du prélèvement dans la ligne (produit très chaud exposé à l'air libre) car ils sont retrouvés à l'étape suivante, dans le produit fini.

Globalement, il y a une tendance claire de perte des composés volatils issus de la voie de la LOX au cours du procédé, composés responsables des notes aromatiques associés à la fraîcheur de la tomate : vertes, fruités. En parallèle, il y a une tendance d'augmentation, voire d'apparition de composés volatils avec des notes florales, fruitées et liés à la cuisson appliquée à partir de l'étape du jus jusqu'au produit fini.

## **2.2. Ligne Casalasco (Italie, 2019) du jus au coulis**

Pour le suivi de cette ligne de production, il n'a pas été possible de prélever les tomates fraîches pour des raisons pratiques. Le suivi du procédé a donc été fait du jus *hot break* au coulis.

Les teneurs moyennes des 21 composés volatils retrouvées dans les produits intermédiaires du procédé Tomacouli™ réalisé en Italie sont présentées dans le *Tableau 36*. Compte tenu de l'absence des tomates dans la série, le nombre de composés volatils identifiés dans les échantillons italiens est inférieur à ce qui a été retrouvé dans l'étude sur la chaîne de production espagnole. En revanche, les teneurs sont supérieures pour la plupart des composés volatils identifiés. Par exemple pour les composés issus de la voie de la LOX, les teneurs en hexanal et en 1-hexanol sont 10 fois plus élevées que dans les échantillons espagnols (même si le dernier disparaît pendant la concentration). L'hexanal reste présent

dans le coulis, avec une teneur toujours plus élevée que celle observée dans les coulis espagnols (2,18 µg/kg et 0,26 µg/kg, respectivement), mais inférieure à ce qui a été rapporté dans la littérature pour des concentrés de tomates par Feudo et al., (2011) et Buttery et al., (1990) (soit 11 et 8 µg/kg, respectivement).

La plupart des composés volatils retrouvés dans les échantillons italiens apparaissent dès l'étape de fabrication du jus et persistent jusqu'au coulis. Plus précisément, le diméthyl sulfide, les 2 et 3-méthylfurane, l'isobutanoate de méthyle, le butanoate de méthyle, l'hexanal, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, le 2-furanméthanol, l'alcool benzylique, l'acide 3-méthyl-butérique, la bêta-damascénone et le 1-nitro-2-phényléthane dont les teneurs sont significativement différentes (ANOVA avec intervalle de confiance à 95%) après la concentration du jus, sauf pour le butanoate de méthyle.

Les marqueurs du traitement thermique final sont le diméthyl sulfide, le 2-méthylbutanal, le 3-méthylbutanal, l'acide hexanoïque et le furfural, qui ont aussi été observés dans les échantillons espagnols, mais à des teneurs supérieures ici, notamment le diméthyl sulfide (presque 40 fois plus élevé) et le furfural (15 fois plus élevé). Les teneurs en diméthyl sulfide des coulis italiens sont aussi supérieures à ce qui a été rapporté dans la littérature : de 1452 à 7488 ng/g (Feudo et al., 2011 ; Buttery et al., 1990 ; Landy et al., 2002). Quant aux teneurs en furfural, elles sont en accord avec les données publiées, elles-mêmes très variables (1,49 et 140 ng/g, par Feudo et al. (2011) et Buttery et al. (1990), respectivement).

De plus dans les échantillons italiens, le 2-furanméthanol est présent dès l'étape du jus, tandis que dans les échantillons espagnols il n'apparaît que dans le coulis et à plus faible concentration. Ceci suggère un possible écart entre les traitements thermiques employés par les deux usines, car il s'agit d'un produit de la caramélisation des sucres. Par ailleurs, tous les composés ont montré des différences statistiquement significatives après le traitement thermique final, sauf la 6-méthyl-5-heptèn-2-one.

L'alpha-terpinéol, la (*E*)-géranylacétone et le 2-pentylfurane, retrouvés comme marqueurs du traitement thermique dans la série d'échantillons espagnols, sont absents dans les produits italiens. Contrairement à ce qui a été observé en Espagne, l'acétate d'éthyle n'est pas présent dans tous les échantillons italiens, ce composé apparaît uniquement dans les coulis, alors qu'il est présent dès la tomate fraîche en Espagne.

Tableau 36 : Teneurs moyennes en composés volatils lors du suivi du procédé Tomacouli™ en Italie (2019)

	Jus HB (n=2)		Jus concentré (n=2)		Coulis (n=2)	
	Moyenne	Ecartype	Moyenne	Ecartype	Moyenne	Ecartype
Diméthyl sulfide <sup>a</sup>	356	139	39,28	8,56	16 280	481
3-Méthylfurane <sup>b</sup>	0,05	0,01	0,02	0,01	1,35	0,39
Acétate d'éthyle <sup>b</sup>	-	-	-	-	0,10	0,02
2-Méthylfurane <sup>a</sup>	2,31	0,59	0,88	0,58	59,4	0,69
2-Butanone <sup>b</sup>	-	-	0,58	0,18	1,62	0,20
2-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-	-	-	30,7	0,53
3-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-	-	-	30,6	0,55
Isobutanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,03	0,03	0,12	0,03	0,08	0,02
Pentanal <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Butanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,24	0,05	0,23	0,05	0,53	0,09
Pent-1-èn-3-one <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Hexanal <sup>a</sup>	48,37	14,37	0,7	0,3	2,18	0,34
(E)-2-Hexénal <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
2-Pentylfurane <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
(Z)-2-Hepténal <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one <sup>a</sup>	93,9	24,3	55,6	24,02	41,40	6,39
1-Hexanol <sup>a</sup>	61,71	0,54	-	-	-	-
(Z)-3-Hexèn-1-ol <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
2-Isobutylthiazole <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
Furfural <sup>a</sup>	-	-	-	-	125	15,25
Linalool <sup>a</sup>	39,03	2,19	-	-	-	-
2-Furanméthanol <sup>b</sup>	0,10	0,01	0,26	0,04	0,58	0,11
Acide 3-méthylbutyrique <sup>b</sup>	0,52	0,13	1,39	0,52	9,11	1,51
Alpha-terpinéol <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Alpha-citral <sup>b</sup>	0,92	0,32	1,04	0,59	-	-
Bêta-damascénone <sup>b</sup>	0,49	0,10	0,29	0,09	0,89	0,15
(E)-géranyl acétone <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Guaiacol <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Acide. Hexanoïque <sup>b</sup>	-	-	-	-	3,69	1,18
Alcool benzylique <sup>b</sup>	0,45	0,03	0,71	0,10	1,17	0,18
2-Phényléthanol <sup>a</sup>	1632	55,4	2533	147	4588	109
1-Nitro-2-phényléthane <sup>b</sup>	1,99	0,43	0,40	0,10	0,74	0,15
Pseudo-ionone <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Eugénol <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-
Farnesyl acétone <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-

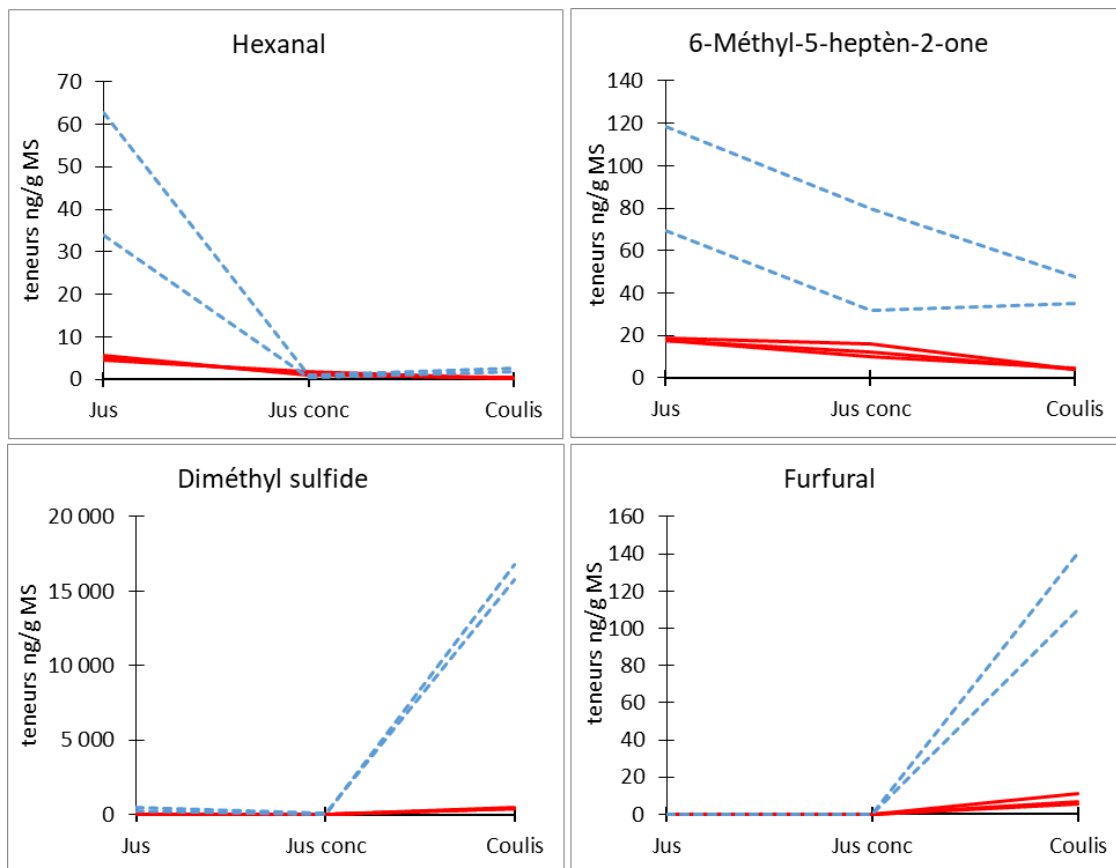
<sup>a</sup> Teneur en ng/g MS ; <sup>b</sup> Teneur en ng Eq. SI/ g MS HB : hot break

### 2.3. Comparaison des deux lignes industrielles

Pour mieux mettre en relation les données collectées dans les deux usines, l'évolution des teneurs de 4 composés représentant les principales voies de formation d'arômes dans les produits de la tomate, dans les points de prélèvement communs dans les deux pays (jus, jus concentré et produit fini) seront analysés plus en détail (*Figure 102*). Les marqueurs ont été choisis car ils sont présents à la fois dans tous les échantillons et dans les gammes de calibration réalisées avec des standards, ce qui a permis une quantification juste.

L'hexanal, issu de la dégradation des lipides (voie de la LOX), affiche une chute importante entre le jus et le produit fini, surtout dans les échantillons italiens et malgré des teneurs élevées dans le jus de départ. Ces pertes ont lieu à toutes les étapes du procédé. La 6-méthyl-5-heptèn-2-one, issue de la dégradation du lycopène, présente moins de variabilité entre les prélèvements réalisés en Espagne qu'entre ceux réalisés en Italie. Le diméthyl sulfide et le furfural sont les composés qui ont présenté les différences les plus marquées entre les deux séries, ce qui indique l'existence d'un écart entre les procédés de traitement thermique employés par les deux usines, puisque ces deux composés sont formés par la dégradation thermique d'acides aminés et de sucres, respectivement.

L'analyse de l'évolution de ces marqueurs dénote des différences contrastées entre les produits fabriqués dans les deux usines avec le même procédé nominal et le même cahier de charges. Non seulement la matière première n'est pas exactement la même, mais les écarts dans les températures de traitement semblent avoir un impact considérable dans la concentration des composés volatils, notamment ceux formés par dégradation thermique des acides aminés et sucres. Les écarts importants, entre les teneurs de 4 marqueurs dans le jus de départ et le produit fini en Italie, indiquent que les traitements thermiques employés dans l'usine italienne ont eu un effet plus marqué dans l'évolution des arômes, que ce qui a été observé dans l'usine espagnole.



Légende : - - - échantillons Italie — échantillons Espagne

Figure 102 : Evolution des quatre marqueurs du jus au coulis dans les deux lignes industrielles

Pour conclure, les différences entre les produits des deux usines sont un indicateur des causes possibles de la variabilité organoleptique observée dans les produits de la Société : la matière première, dépendante des conditions pédoclimatiques, variables d'un terroir à un autre et au cours du temps, mais également le paramétrage des équipements industriels. En effet, ce paramétrage est ajusté selon les caractéristiques des tomates pour atteindre les critères fixés par le cahier de charges : principalement la teneur en matières sèches et la couleur. Néanmoins, puisque les séries de produits ont été prélevées sur 1 ou 2 jours, il n'est pas possible de conclure que les observations et les conclusions soient représentatives de la réalité de toutes les campagnes. Par ailleurs, les deux séries de prélèvements ont été réalisées à deux ans d'écart, ce qui ajoute un facteur de variabilité non négligeable, difficile à dissocier de l'origine géographique dans le plan d'essais réalisé. Le faible nombre de prélèvements réalisé ne permet pas de conclure franchement de la variabilité existante au cours d'une campagne, comme observé en Espagne en 2017 (§1.1, page 146)

### 3. EXPERIMENTATIONS A ECHELLE PILOTE

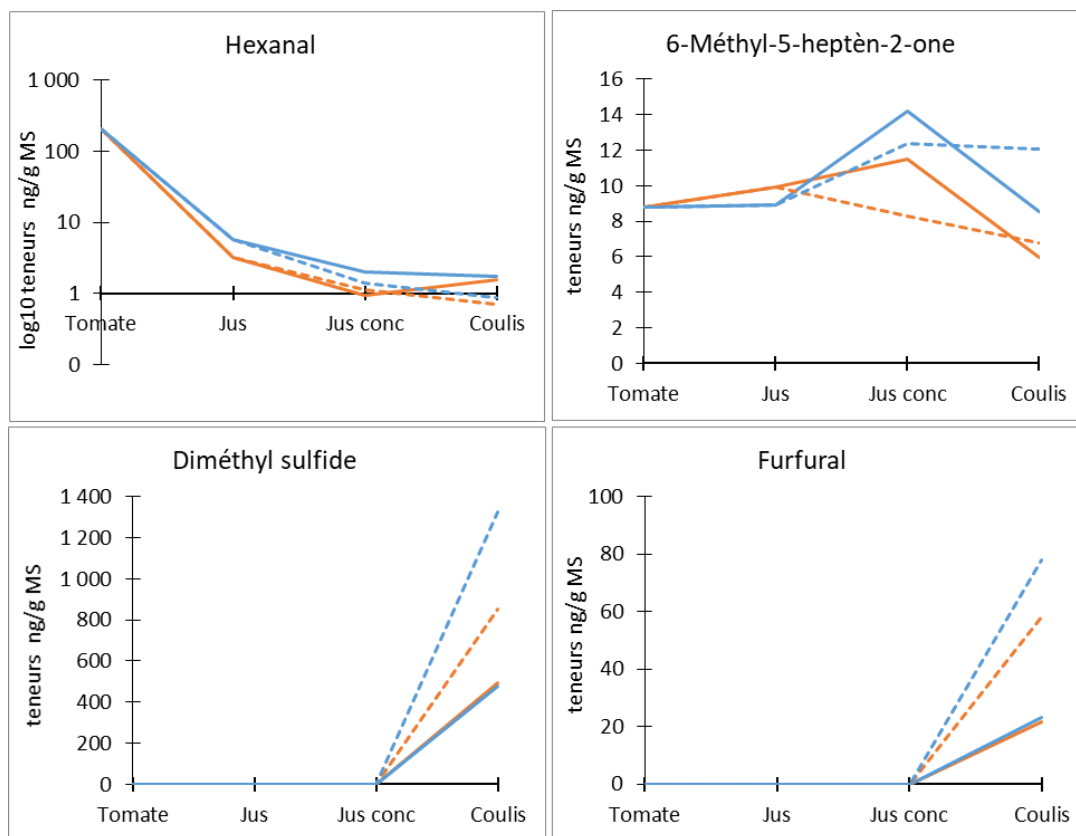
Des essais pilote ont été conduits pour explorer plus en détail l'impact de différentes étapes du procédé sur le profil en composés volatils des produits de la tomate. Ces essais ont permis de tester plusieurs procédés innovants à petite échelle avant de passer un application à l'échelle industrielle avec le but de trouver des axes d'optimisation pour les différentes étapes des procédés utilisés actuellement. Même si les équipements en échelle pilote ne sont pas tout à fait les mêmes que ceux utilisés en industrie, la comparaison à un témoin *hot break* fabriqué dans les mêmes conditions permet de comprendre comment les composés volatils varient selon la température du break et dégager les tendances principales.

#### 3.1. Effet du break

##### 3.1.1. Production en ligne pilote en Espagne (2017)

Un même lot des tomates a été utilisé pour produire 4 modalités de purées (1 lot de chaque), variant uniquement par le type de *break* et le niveau de concentration, soit deux coulis 8°Brix en *cold break* et *hot break* et deux purées 11°Brix en *cold break* et *hot break* également. A partir de la comparaison entre les teneurs en composés volatils de chaque produit (*Tableau 37*), il est possible de remarquer que les produits en *cold break* présentent des concentrations plus élevées pour la plupart des composés volatils.

Les teneurs en hexanal (exprimées sur une échelle logarithmique pour faciliter la visualisation) diminuent au long de la transformation pour toutes les modalités (*Figure 103*). Les teneurs des échantillons *cold break* sont plus élevées jusqu'au jus concentré et finalement ce sont les deux coulis 8°Brix (*hot break* et *cold break*) qui présentent les teneurs les plus élevées en hexanal (1,7 ng/g pour le *cold break* et 1,5 ng/g pour le *hot break*), teneurs qui se rapprochent de celles retrouvées dans les coulis *hot break* de la ligne industrielle en Italie (*Tableau 36*, page 199).



Légende : — cold break 8°Brix — hot break 8°Brix - - - cold break 11°Brix - - - hot break 11°Brix

Figure 103 : Evolution des marqueurs dans les 4 modalités produites dans la ligne pilote (2017)

Les teneurs en 6-méthyl-5-heptèn-2-one varient à partir du jus concentré, les produits *cold break* en contiennent davantage. Ce composé est présent dès la tomate fraîche, mais voit sa teneur augmenter à partir de l'application du *break*, moment où le lycopène commence à être dégradé. Concernant les marqueurs de cuisson, le diméthyl sulfide et le furfural, la tendance observée dans les deux usines se retrouve ici, avec une croissance à partir de l'étape de concentration, et ce pour les deux niveaux de Brix. Cependant, les teneurs sont largement inférieures à celles observées dans les lignes industrielles, surtout pour le diméthyl sulfide.

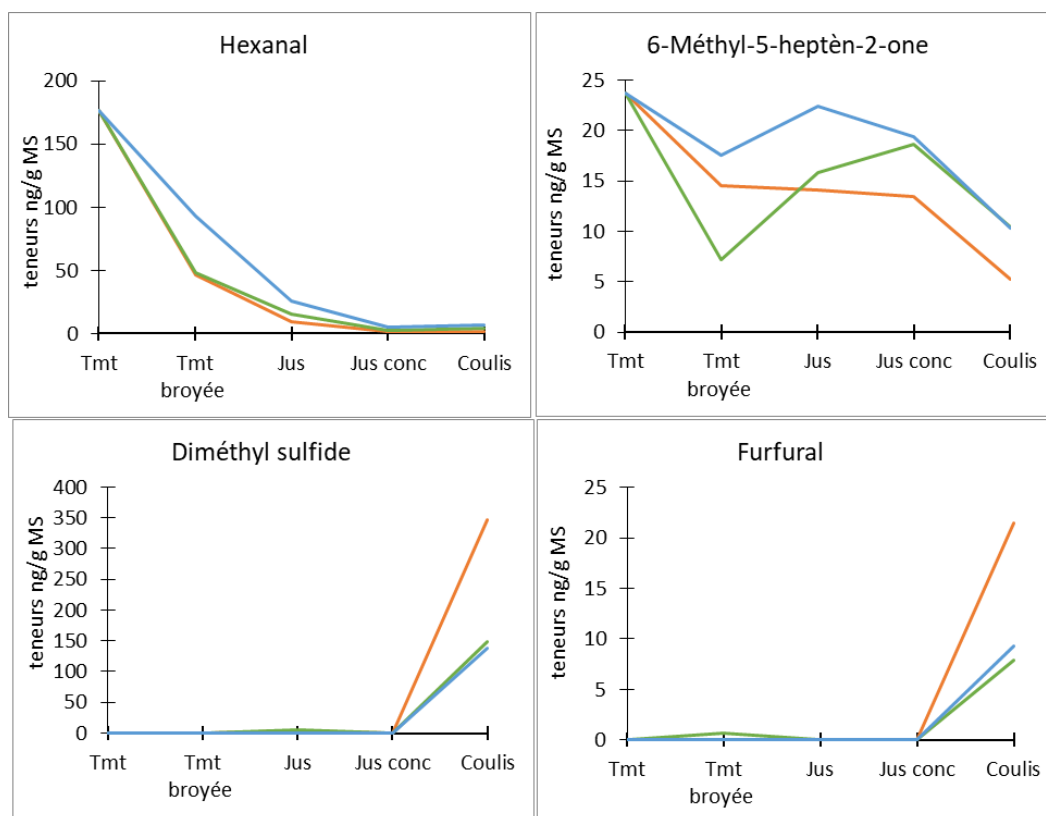
Tableau 37 : Teneur en composés volatils à chaque étape des 4 modalités produites dans la ligne pilote en 2017

	Tomates	Jus CB	Jus CB 8°	Jus CB 11°	CB 8°	CB 11°	Jus HB	Jus HB 8°	Jus HB 11°	HB 8°	HB 11°
Diméthyl sulfide <sup>a</sup>	-	-	0,7	0,9	477,0	1 324,6	0,0	0,0	0,0	17,6	30,3
3-Méthylfurane <sup>b</sup>	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	1,0	0,1	0,2	0,2	0,5	0,5
Acétate d'éthyle <sup>b</sup>	-	0,5	0,9	1,2	1,3	2,4	0,7	1,0	1,3	1,5	1,9
2-Méthylfurane <sup>a</sup>	0,2	0,1	0,2	0,2	0,8	1,7	0,1	0,2	0,2	0,5	0,6
2-Butanone <sup>b</sup>	-	0,1	0,3	0,6	0,4	1,0	0,2	0,3	0,5	0,4	0,7
2-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-	-	-	0,8	1,9	-	-	-	1,2	2,1
3-Méthylbutanal <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-
Isobutanoate de méthyle <sup>b</sup>	-	0,0	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Pentanal <sup>b</sup>	2,0	0,1	0,2	0,2	-	-	0,1	0,1	0,2	-	-
Butanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,4	0,4	0,3	0,2	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,6	0,4
Pent-1-èn-3-one <sup>b</sup>	4,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexanal <sup>a</sup>	203,9	5,7	2,0	1,4	1,7	0,9	3,2	1,0	1,1	1,5	0,7
(E)-2-Hexénal <sup>b</sup>	4,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Pentylfurane <sup>a</sup>	0,1	-	-	-	0,0	-	0,1	-	-	0,0	-
(Z)-2-Hepténal <sup>b</sup>	7,8	0,2	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one <sup>a</sup>	8,8	8,9	14,2	12,4	8,6	12,1	9,9	11,5	8,3	6,0	6,8
1-Hexanol <sup>a</sup>	2,5	7,2	2,2	2,2	-	-	10,6	1,0	1,5	-	-
(Z)-3-Hexèn-1-ol <sup>a</sup>	5,1	8,4	-	-	-	-	14,0	-	-	0,8	-
2-Isobutylthiazole <sup>a</sup>	0,4	0,1	-	-	0,0	0,2	0,1	-	-	0,0	0,1
Furfural <sup>a</sup>	-	-	-	-	23,4	78,0	-	-	-	21,8	58,1
Linalool <sup>a</sup>	-	0,1	0,1	-	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
2-Furanméthanol <sup>b</sup>	0,3	-	-	-	0,1	0,6	-	-	-	0,2	0,6
Acide 3-méthylbutyrique <sup>b</sup>	1,3	0,9	1,2	1,6	7,3	33,8	1,0	1,2	1,4	7,3	27,0
Alpha-terpinéol <sup>b</sup>	-	-	-	-	0,3	0,7	-	-	-	0,2	0,4
Alpha-citral <sup>b</sup>	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bêta-damascénone <sup>b</sup>	1,1	0,5	0,6	0,6	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,3	0,4
(E)-géranyl acétone <sup>b</sup>	5,1	1,5	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-
Guaiacol <sup>b</sup>	-	0,1	-	-	0,1	-	0,2	0,1	-	-	0,2
Acide. Hexanoïque <sup>b</sup>	9,9	1,0	1,2	1,8	1,8	4,1	1,4	1,3	1,4	2,1	3,3
Alcool benzylique <sup>b</sup>	-	-	0,0	0,1	0,1	-	-	0,0	0,1	0,1	-
2-Phényléthanol <sup>a</sup>	39,9	8,9	11,6	18,9	15,3	38,2	12,2	14,1	18,6	19,5	35,5
1-Nitro-2-phényléthane <sup>b</sup>	0,6	0,2	0,0	-	0,0	-	0,2	0,1	-	0,1	-
Pseudo-ionone <sup>b</sup>	0,1	0,2	0,2	0,3	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-
Eugénol <sup>b</sup>	-	0,1	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
Farnesyl acétone <sup>b</sup>	0,4	0,1	0,1	0,4	0,1	0,6	0,1	0,1	0,2	0,5	0,2

<sup>a</sup> Teneur en ng/g MS ; <sup>b</sup> Teneur en ng Eq. SI/ g MS

### 3.1.2. Production en ligne pilote en Italie (2018)

A partir d'un même lot de tomates, trois coulis ont été produits, soit deux coulis *cold break* (à 63°C et à 70°C) et un coulis *hot break* (90°C), ce qui a permis d'isoler les effets obtenus en fonction de trois températures de *break*, puisque les autres paramètres de production restent les mêmes. Dans cette ligne pilote, un point d'accès supplémentaire a permis de prélever la tomate broyée à la température souhaitée avant le passage dans la raffineuse (Figure 104).



Légende: — cold break à 70°C — cold break à 63°C — hot break à 90°C Tmt : Tomate

Figure 104 : Evolution des marqueurs dans 3 modalités de break produites dans la ligne pilote de la SICCA (2018)

Les teneurs en hexanal sont plus élevées dans les produits *cold break* à 70°C, suivis par les produits *cold break* à 63°C, dès l'étape du broyage avant l'étape jus. La diminution de la teneur en hexanal au cours du procédé est observée pour toutes les températures.

Il n'en va pas de même pour la 6-méthyl-heptèn-2-one, pour qui les teneurs ont varié beaucoup entre les étapes, les produits *cold break* à 70°C en contiennent le plus à toutes les étapes, ensuite, de la tomate au jus le produit *hot break* présente des valeurs supérieures que le *cold break* à 63°C, puis à partir du jus concentré la tendance s'inverse et c'est le *cold break*

à 63°C qui en contient le plus, ce qui est en accord avec ce qui a été observée dans la ligne pilote en Espagne.

Comme attendu, les marqueurs de chauffage, le diméthyl sulfide et le furfural, augmentent au cours de la transformation et c'est le produit *hot break* qui en contient davantage : 347 et 21 ng/g MS, respectivement, contre 138-148 ng/g MS de diméthyl sulfide et 7,8-9,3 ng/g MS de furfural dans le *cold break* à 63°C et dans le *cold break* à 70°C, respectivement. Cela est aussi en accord avec ce qui a été observé précédemment.

Des tests triangulaires ont permis de différencier les deux coulis *cold break* du témoin *hot break*, mais étonnamment, le jury a eu plus de mal à différencier le *cold break* à 63°C du *hot break* (90°C) que le *cold break* à 70°C : 74% du panel a été capable de différencier la première paire tandis que 91% ont pu différencier la deuxième paire d'échantillons. Or il était attendu qu'un écart plus important entre les températures de *break* provoque des différences plus marquées. Les profils sensoriels de ces 3 produits ont donc été réalisés par une analyse quantitative descriptive (QDA) pour déterminer les facteurs responsables des différences observées (Figure 105).

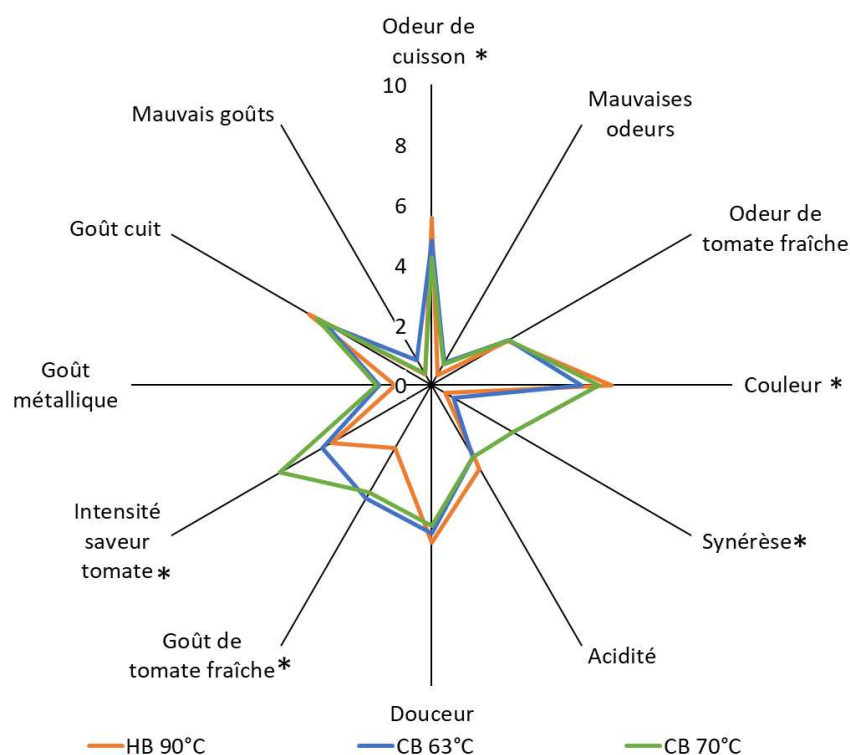


Figure 105 : Profil de l'analyse quantitative descriptive des coulis *hot break* et *cold break* produits dans la ligne pilote en Italie (2018)

Les attributs 'odeur de cuisson', 'goût de tomate fraîche' et 'intensité de la saveur tomate' ont présenté des différences statistiquement significatives entre les trois modalités analysées (avec des valeurs  $p= 0,002$ ;  $p<0,0001$  et  $p<0,0001$ , respectivement). L'attribut 'odeur de cuisson', qui peut être corrélé aux marqueurs diméthyl sulfide et furfural, a présenté des notes inférieures dans les produits *cold break*, tout comme les teneurs de ces marqueurs dans les produits. A l'inverse, les attributs 'goût de tomate fraîche' et 'intensité de la saveur tomate' présentent des notes supérieures dans les produits *cold break* que dans le produit *hot break*. D'autres attributs ont été identifiés comme statistiquement différents : la 'couleur' plus claire et la 'synérèse' plus élevée dans les produits *cold break* ( $p= 0,007$  et  $p<0,0001$ , respectivement), ce qui était attendu et en accord avec ce qui a été déjà observé dans des études comparatifs entre jus de tomate *cold break* et *hot break* (Barringer, 2004 ; Anthon & Barret, 2003 ; Goodman et al., 2002). La 'synérèse' était beaucoup plus marquée à 70°C, ce qui pourrait indiquer une activité enzymatique plus marquée pour cette variante et expliquerait que le coulis *cold break* à 63°C soit intermédiaire.

### **3.2. Effet du traitement final**

La dernière étape du procédé de fabrication du coulis présente le plus de possibilités d'améliorations, et différents procédés innovants ont été testés dans les coulis et pulpes de tomate, toujours mise en relation avec des produits standards.

#### **3.2.1. Effet des traitements thermique sur le coulis en ligne pilote en Italie (2018)**

L'analyse en composantes principales des profils en composés volatils des 11 coulis produits dans la ligne pilote en 2018 (Tableau 20) est présentée dans la *Figure 106*. Pour rappel, 3 produits ont été fabriqués par le procédé *cold break* (deux lots traités par stérilisation tubulaire (TUB) et un lot par chauffage ohmique (OHM)) et 8 produits par le procédé *hot break* (4 lots avec un traitement tubulaire standard à 107°C (TUB), 1 lot avec un traitement tubulaire à 115°C (TUB alt), 1 lot traité par chauffage ohmique (OHM), 1 lot conditionné par remplissage à chaud et 1 lot à 10°Brix).

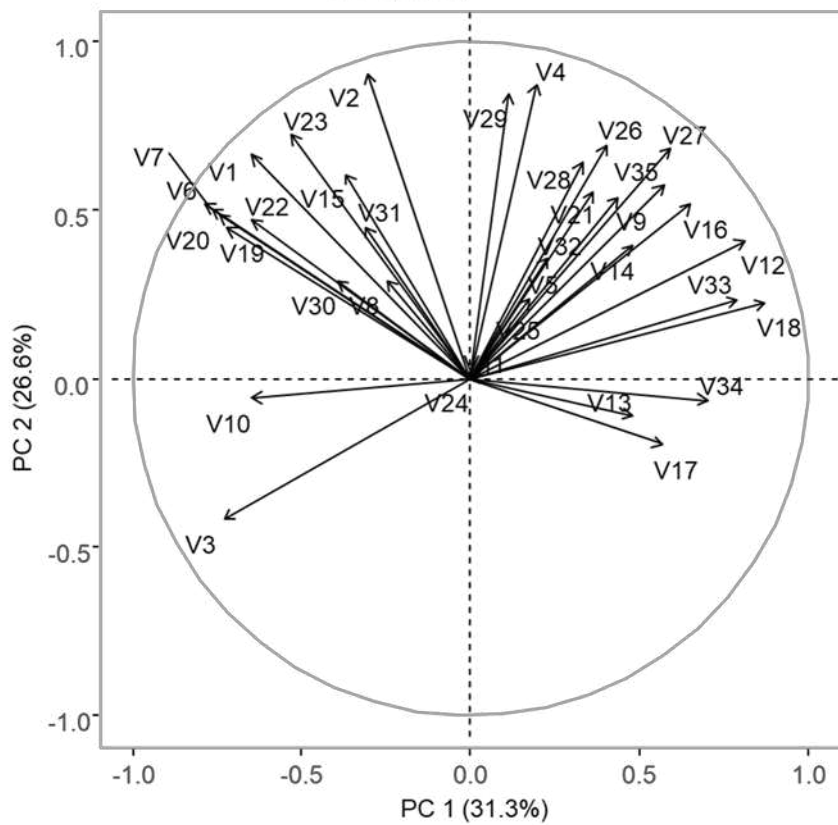
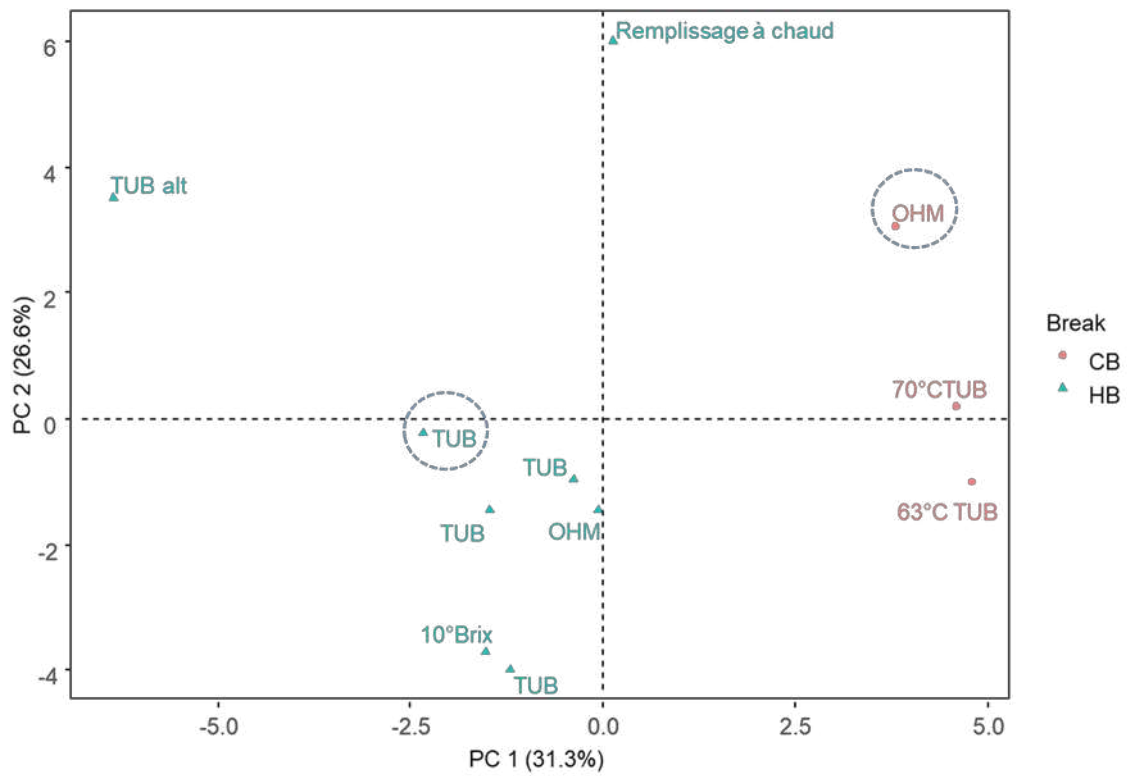


Figure 106 : Analyse en composantes principales des composés volatils des coulis de la ligne pilote en Italie (2018)

Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 explique 57,9% de la variabilité des échantillons, les échantillons sont séparés par le long de la composante principale 1 selon le *break*, grâce notamment aux teneurs plus élevées en hexanal (V12) et en (Z)-3-hexèn-1-ol (V18) dans les produits *cold break*, et en diméthyl sulfide (V1), en 2-méthylbutanal (V6), en 3-méthylbutanal (V7) et en furfural (V20) dans les produits *hot break*. Les échantillons qui ont subi les traitements thermiques plus forts, soit le tubulaire à 115°C (TUB alt) et le remplissage à chaud sont différenciés le long de la composante principale 2, corrélée au 2-méthylfurane, au 3-méthylfurane et à l'acide hexanoïque.

Il y a peu de différenciation entre le coulis *hot break* à 10°Brix et les *hot break* standards à 8°Brix (TUB), contrairement à ce qui a été observé dans les résultats de la ligne pilote en Espagne (2017) et dans le test triangulaire, où 91% des panelistes ont identifié le produit *hot break* à 10°Brix comme plus concentré. Lors de l'analyse sensorielle descriptive entre le produit à 10°Brix et le contrôle à 8°Brix (*Figure 107*), les notes 'odeur de cuisson' et 'goût cuit', ont présenté des différences significatives ( $p=0,004$  et  $p=0,02$ , respectivement) avec des valeurs supérieures pour le produit plus concentré. Les notes 'couleur' et 'acidité' ont été également perçues comme différentes ( $p= 0,0005$  et  $p= 0,04$ , respectivement). Cela était attendu car la cuisson dégrade la couleur et parce que l'eau étant retirée du produit pendant la concentration, la perception de l'acidité augmente. Les niveaux de concentration plus élevés des attributs positifs associés à la tomate fraîche n'ont pas eu d'impact dans l'analyse sensorielle descriptive des produits plus concentrés. Ce produit à 10°Brix, supposé être différent, reste d'ailleurs groupé avec les coulis standards dans l'analyse en composantes principales sur les teneurs des composés volatils (*Figure 106*).

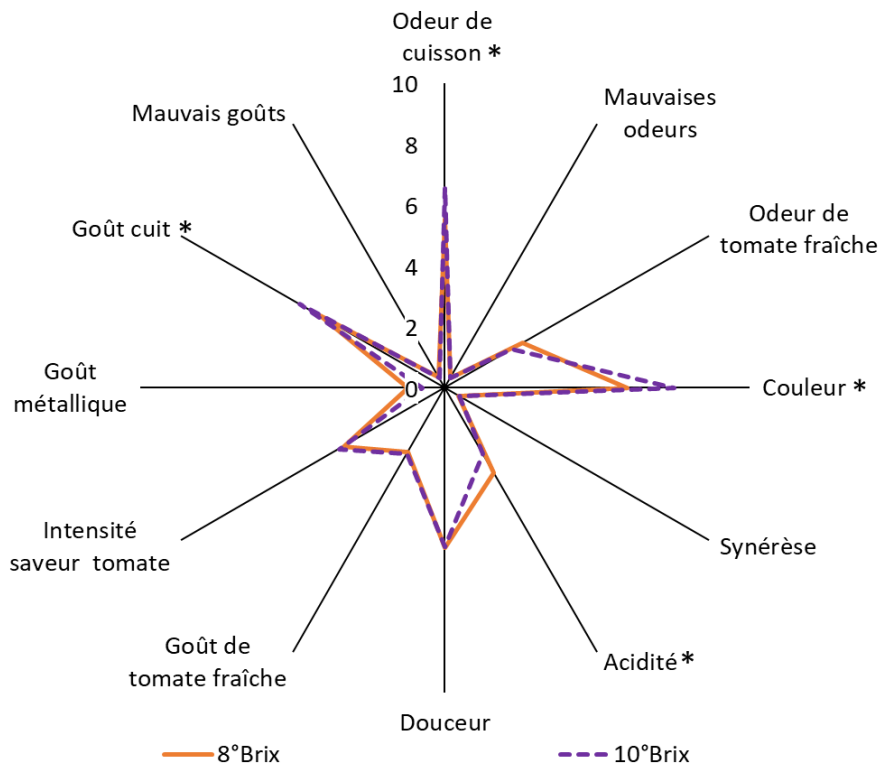


Figure 107 : Profil de l'analyse quantitative descriptive des coulis 8 et 10°Brix produits dans la ligne pilote en Italie (2018)

Concernant le chauffage ohmique, seul le produit *cold break* s'est différencié des témoins standards, le produit en *hot break* restant groupé avec les témoins tubulaires en *hot break*. Ceci a été confirmé par les tests triangulaires, où le coulis *hot break* ohmique n'a pas été différencié du contrôle *hot break* tubulaire. En revanche, les coulis *cold break* et *hot break* traités par chauffage ohmique ont été différenciés entre eux dans les tests triangulaires par 70% des panelistes. Cependant, il y a un facteur supplémentaire qui rajoute de la variabilité : le *cold break*. Donc, le chauffage ohmique n'a pas apporté une différenciation, perceptible par le consommateur, aux coulis.

Globalement, les écarts de température entre les procédés sont les facteurs qui apportent le plus de variabilité dans le profil des coulis. Ceci est confirmé par l'analyse de 2 produits fabriqués avec le même cultivar H1307 (entourés dans la Figure 106). La comparaison des deux coulis *hot break* tubulaire, fabriqués avec les cultivars H1015 et H1307, ne montre aucun impact du choix variétal sur la composition en composés volatils et ni dans les tests triangulaires, où seul 39% du panel a pu les différencier.

D'après l'analyse sensorielle par la méthode de Napping (*Figure 108*), il est possible de vérifier si les groupes formés par les membres du panel sensoriel sont similaires aux regroupements formés dans l'analyse en composantes principales des composés volatils. La séparation des coulis selon le break est aussi proposée par le panel sensoriel avec les deux *cold break* tubulaires (à 63°C et à 70°C) regroupés en bas à gauche, hormis le *cold break* ohmique. La différenciation apportée par les traitements thermiques plus drastiques dans le profil en composés volatils peut être visualisée dans le côté droit de la carte du Napping, mais cette fois regroupés (coulis à 10°Brix, remplissage à chaud et le tubulaire alternatif). En revanche, un des témoins *hot break* a été rapproché de ces derniers, tandis que dans l'analyse des composés volatils, il se retrouve à côté du 10°Brix, mais tous les deux à l'opposé des traitements thermiques plus chauds. Ici aussi le coulis 10°Brix s'éloigne de tous les autres, notamment en opposition aux coulis *hot break*. Un effet du niveau de concentration plus élevé est perceptible dans le profil sensoriel, avec une opposition de la perception des produits aux notes aromatiques plus fraîches à ceux qui ont été cuits pendant plus longtemps. La perception de la texture d'un coulis plus concentré, et les différences de consistance du produit, expliquent aussi cet éloignement, en effet la texture en bouche est un attribut facile à identifier, même pour un panel sensoriel naïf.

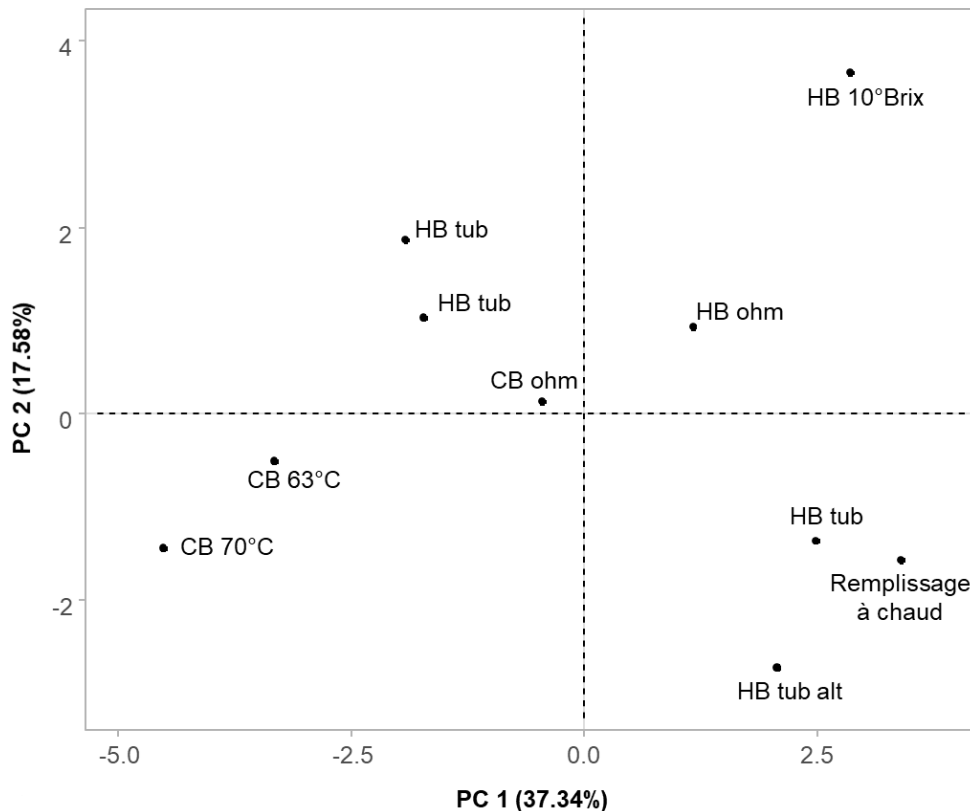


Figure 108 : Analyse factorielle multiple : carte des individus (Napping)

### 3.2.2. Effet des traitements thermiques sur les pulpes de tomate en ligne pilote en Italie (2018)

Cinq lots de pulpes, c'est-à-dire de produits composés de jus et morceaux, ont été produits avec deux cultivars (H1015 et H1307) et trois traitements finaux (tubulaire, ohmique et hautes pressions (HPP)). Les profils en composés volatils des pulpes (y compris leurs répétitions analytiques) sont présentés *Figure 109*. Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 représente 71,4% de la variabilité existante. En revanche, le nombre insuffisant de répétitions technologiques ne permet pas d'affirmer aisément, que les différences observées dans le profil en composés volatils soient attribuables uniquement à l'effet du choix variétal ou du traitement final choisi. En effet les répétitions analytiques peuvent être relativement différentes, probablement par la difficulté à avoir des répartitions homogènes des morceaux et du jus lors de l'échantillonnage préalable aux analyses.

En ce qui concerne le cultivar, les deux lots fabriqués avec le H1307 restent groupés, malgré le traitement ohmique qui aurait pu les différencier, comme c'est le cas pour le cultivar H1015.

Ceci est différent de ce qui a pu être observé dans les coulis, où il n'y a pas eu de différenciation apportée par ce traitement. Encore un fois, ces conclusions ne pourraient être confirmées que par la réalisation de répétitions technologiques.

Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 oppose les marqueurs de tomate fraîche aux produits générés pendant la cuisson notamment l'hexanal (V12) et le diméthyl sulfide (V1), qui sont diamétralement opposés. Cela indique quels sont les traitements capables de mieux préserver les arômes de la tomate fraîche, et en particulier isole la pulpe obtenue en hautes pressions, bien séparée des autres traitements et individus issus du même cultivar. Cette différenciation est liée à des teneurs plus élevées en composés de la LOX : hexanal (V12), 1-hexanol (V17), 1-pentène-3-one (V11) et pentanal (V9). En effet, le traitement de pascalisation chauffe très peu le produit (+15°C par effet adiabatique), et donc, est capable de préserver les arômes présents dans le fruit frais. Diamétralement opposé, le groupe formé par les deux lots de pulpes traitées par chauffage ohmique, avec la pulpe H1307 standard, contient des teneurs plus élevées des composés formés par dégradation thermique des acides aminés et des sucres (diméthyl sulfide (V1), 2 et 3-méthylfurane (V2 et V4), 2 et 3-méthylbutanal (V6 et V7)).

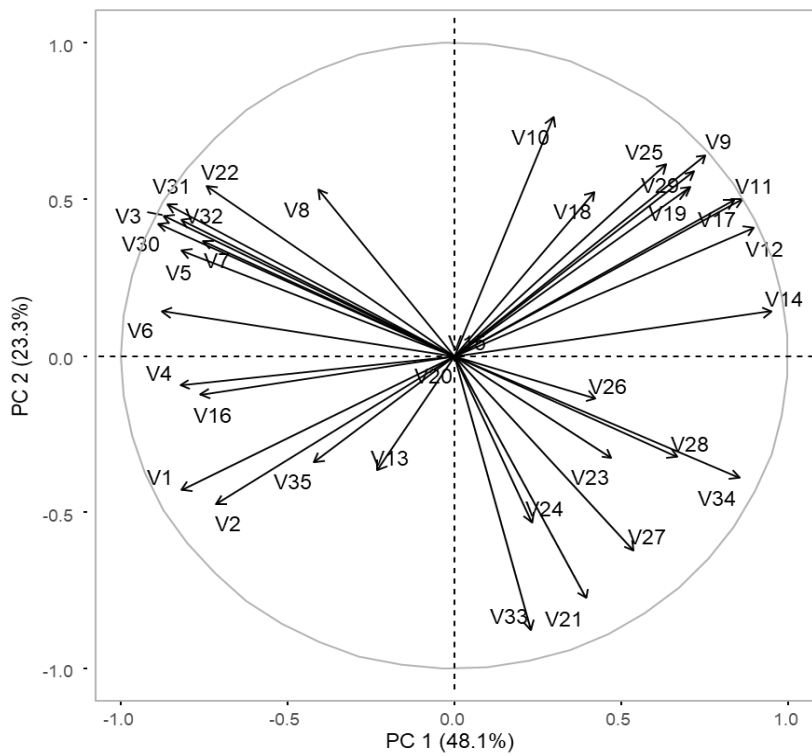
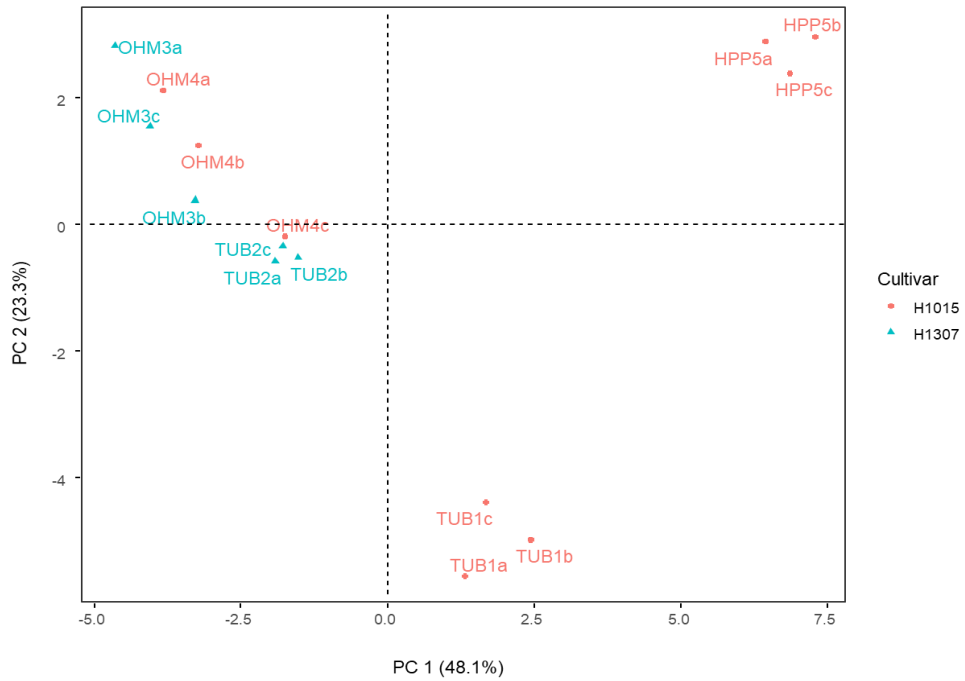


Figure 109 : Analyse en composantes principales des composés volatils des pulpes de la ligne pilote en Italie (2018)

Même si le traitement par hautes pressions est capable de mieux préserver les arômes de tomate fraîche, il présente des désavantages commerciaux, notamment le coût du traitement, la durée de commercialisation courte, le besoin d'une chaîne de froid tout le long du transport et la commercialisation dans le rayon des produits réfrigérés, éloigné de toutes les autres références proposées par la marque, ce qui finit par augmenter le coût final du produit.

Dans l'analyse sensorielle réalisée par le panel entraîné, 65% du jury a pu distinguer la pulpe hautes pressions du contrôle en tubulaire, tous les deux faites avec le cultivar H1015. Le profil sensoriel affiche des notes inférieures, significativement différentes pour presque tous les attributs (*Figure 110*), surtout les attributs liés à la cuisson, comme attendu. En revanche, les attributs 'goût métallique' et 'synérèse' ont présenté des notes supérieures, tout comme l'intégrité des morceaux', ce qui contribue aussi à la différenciation apportée par le traitement.

Concernant le choix variétal, les résultats sont différents selon le traitement final employé : dans la comparaison des pulpes H1307 et H1015 traitées par chauffage ohmique, seulement 43% des membres du panel a pu différencier les deux produits dans les tests triangulaires, comme constaté dans l'analyse des coulis. En revanche, quand il s'agit du même traitement tubulaire, 61% du jury a remarqué une différence entre les pulpes préparées avec les cultivars différents, contrairement à ce qui a été observé dans les coulis. D'après l'analyse du profil en analyse sensorielle descriptive, la pulpe H1307 a moins d'attributs positifs (goût et odeur de la tomate fraîche et intégrité des morceaux) ; elle présente aussi un 'goût métallique' et une 'synérèse' plus élevés.

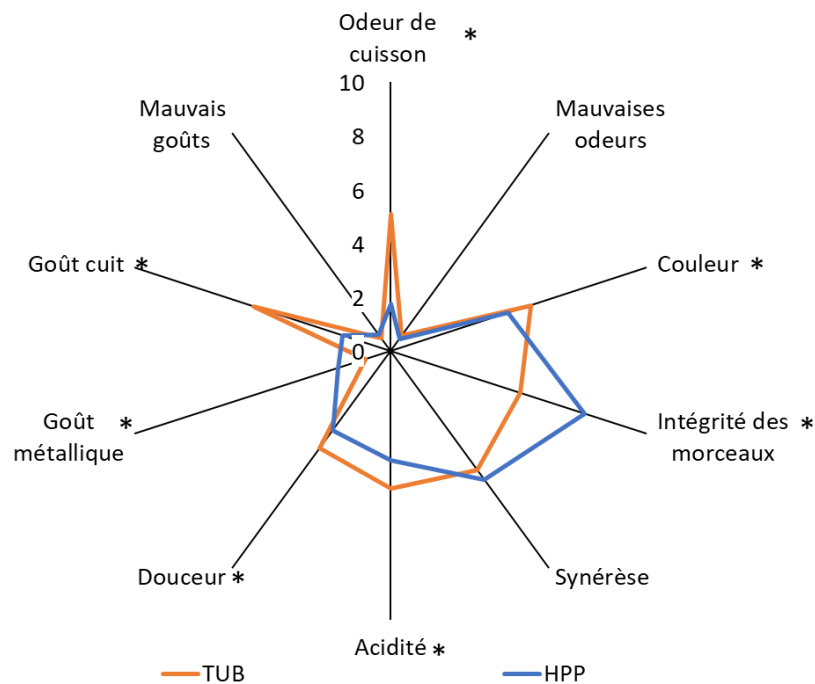


Figure 110 : Analyse sensorielle descriptive des pulpes tubulaire (TUB) et hautes pressions (HP) produits dans la ligne pilote en Italie (2018)

#### 4. APPLICATION DES PROCÉDES INNOVANTS A L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE (2019)

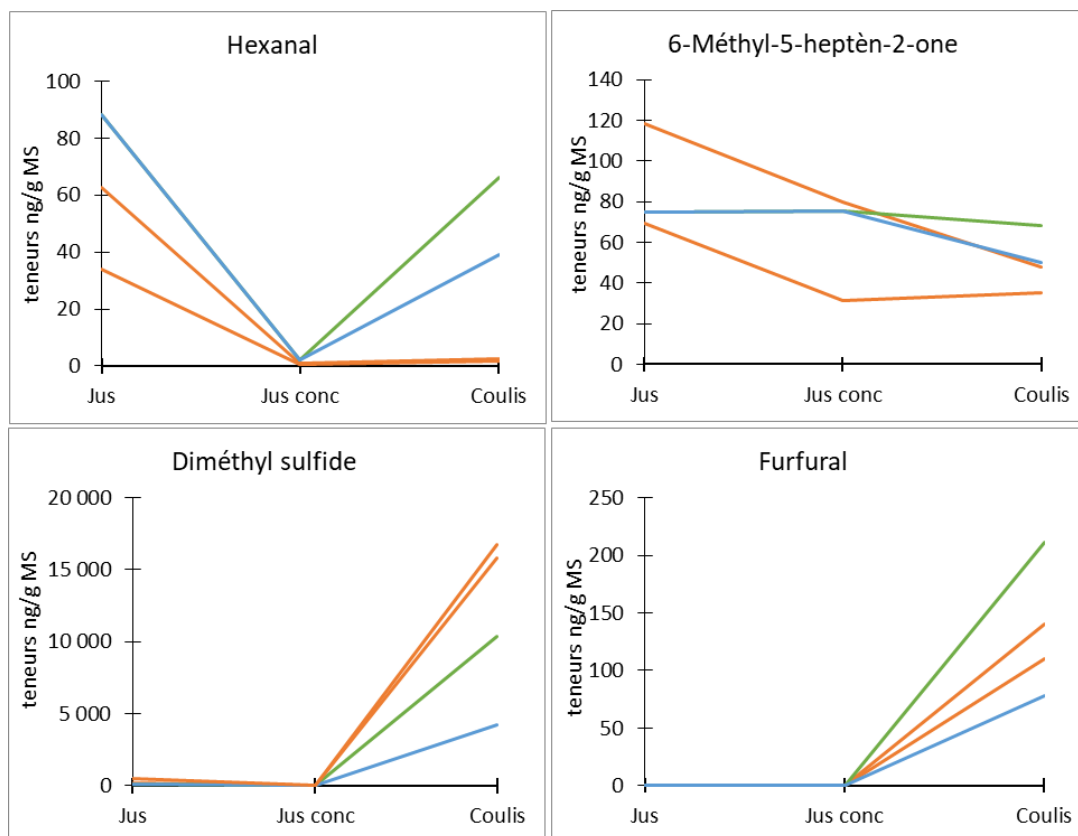
##### 4.1. Expérimentations en Italie

Suite aux résultats des expérimentations à l'échelle pilote réalisées en 2017 et 2018, une production en *cold break* à l'échelle industrielle a été testée pour la première fois par la Société, ce qui engendre la transformation de plusieurs tonnes de tomate, et donc un coût élevé des essais. Comme le *cold break* génère un produit plus fluide que le *hot break*, et dans le but de limiter les éventuelles pertes, au cas où les produits *cold break* s'écarteraient trop de ce qui est souhaité pour la commercialisation, d'autres procédés ont été testés en même temps. Il s'agissait soit d'augmenter la viscosité du produit fini (raffinage plus grossier combiné à un passage dans un homogénéisateur sous pression (Ytron)), soit d'un nouveau traitement thermique final (ultra haute température, UHT), soit de comparer deux niveaux de concentration (8° et 11°Brix).

#### 4.1.1. Tomacouli™ *cold break*

Dans un premier temps, pour analyser uniquement l'effet du *break*, les coulis fabriqués selon le cahier de charges du Tomacouli™ (8°Brix, stérilisation tubulaire) en *cold break* et *hot break* ont été analysés (*Figure 111*). Les deux coulis *hot break* ont été fabriqués lors de deux journées différentes avec exactement les mêmes conditions, donc deux répétitions techniques complètes. Les deux coulis *cold break* sont constitués d'un même jus *cold break* qui a été divisé au moment du traitement thermique final, entre deux lignes de stérilisation, pour deux types de conditionnements : en briques, représenté en vert, et en poches aseptiques, représenté en bleu. Bien que les deux stérilisateur soient équivalents et qu'ils aient été réglés avec les mêmes consignes, une variabilité est observée sur le profil en composés volatils des produits finis. Comme il s'agit d'un essai sans répétitions technologiques, il n'est pas possible de confirmer la tendance. L'écart entre les concentrations pourrait être dû à plusieurs facteurs, par exemple, des volumes et perméabilités différents des emballages (poches de 5L et briques de 200 mL), des vitesses et dynamiques de refroidissement différentes, entre autres.

L'effet du *break* est visible sur les concentrations d'hexanal, dès le jus. Malgré une différence entre les deux échantillons *hot break*, des teneurs supérieures sont observés du jus au coulis dans les produits *cold break*. Une baisse est observée entre le jus et le coulis *hot break*, tandis que dans les produits *cold break*, c'est l'inverse, une augmentation est observée à partir du jus concentré avec des teneurs supérieures dans les produits finis conditionnés en poches. Ceci pourrait s'expliquer par une néoformation à partir des lipides résiduels, ou encore par une interconversion des arômes de la LOX : 1-hexanol, acide hexanoïque (Husain, 2010 ; Freitas et al., 2010 ; Reineccius, 2006 b). Cependant ce phénomène n'avait pas été observé dans les prélèvements *cold break* antérieurs (pilote). Concernant la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, un écart important est observé entre les produits *hot break*, les teneurs des produits *cold break* étant intermédiaires, pour au final des teneurs plus élevées dans les produits conditionnés en briques.



Légende : — cold break poches 5L — cold break briques 200mL — hot break briques 200mL

Figure 111 : Evolution des marqueurs entre 3 modalités de coulis produites dans la ligne industrielle (2019)

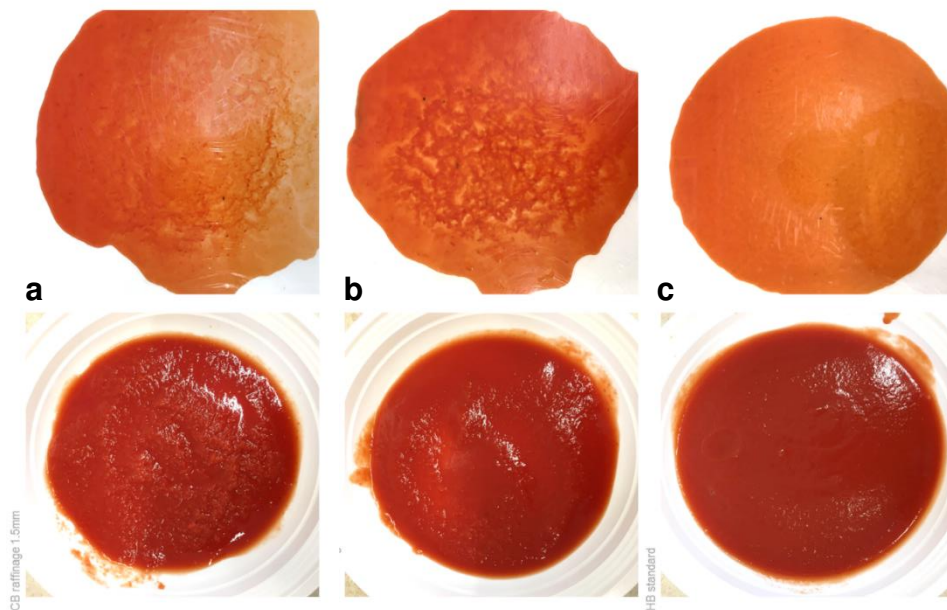
Le suivi des teneurs en diméthyl sulfide et en furfural depuis le jus apporte une information intéressante, surtout pour le furfural, qui affiche les teneurs supérieures dans les briques *cold break* que dans les briques *hot break*, contrairement à ce qui a été observé dans les lignes pilotes. Comme il s'agit d'un produit de la dégradation thermique des sucres, il est probable que le coulis *cold break* en briques ait subi un traitement thermique plus fort que le *cold break* en poches, malgré un paramétrage similaire des équipements. Ceci dénote l'impact du procédé sur le produit fini et signale la difficulté de maîtriser la production décentralisée. Le comportement du diméthyl sulfide est différent, avec une teneur nettement plus élevée après le procédé *hot break*. Ceci pourrait être lié à des énergies d'activation différentes des réactions, mais aussi à des teneurs initiales différentes de son précurseur dans les tomates utilisées.

#### 4.1.2. Tests de procédés modifiant la texture

Un raffinage plus grossier que celui employé usuellement a été réalisé (1,5 contre 0,8 mm) allié à un passage dans un moulin homogénéisateur sous pression (Ytron), dans le but

d'augmenter la viscosité du produit (*cold break* uniquement). Ceci avait pour but d'étudier la possibilité d'une innovation technique permettant la création d'une nouvelle modalité de produit, avec une texture plus rustique et moins lisse, évoquant le « fait maison ». Pour cela, avant de procéder à l'homogénéisation sous pression, une partie de la production (témoin) a suivi le procédé standard. Les textures des produits innovants sont comparées à celle du produit standard dans la *Figure 112*. Le raffinage plus rustique crée une texture moins lisse que le produit standard, perceptible visuellement.

Le passage dans le moulin homogénéisateur semble atténuer les rugosités, et change l'organisation des particules en suspension distribuées dans le sérum, comme attendu. Cela peut être visualisé par l'analyse du produit étalé entre un carreau de carrelage et une plaque en verre (*Figure 113*) avant et après le passage dans le moulin homogénéisateur.



*Figure 112 : Comparaison des textures innovants vs produit standard.  
a : Nouvelle texture 1.5 mm (contrôle), b : coulis 1.5 mm homogénéisé sous pression, c :  
produit standard 0.8 mm*

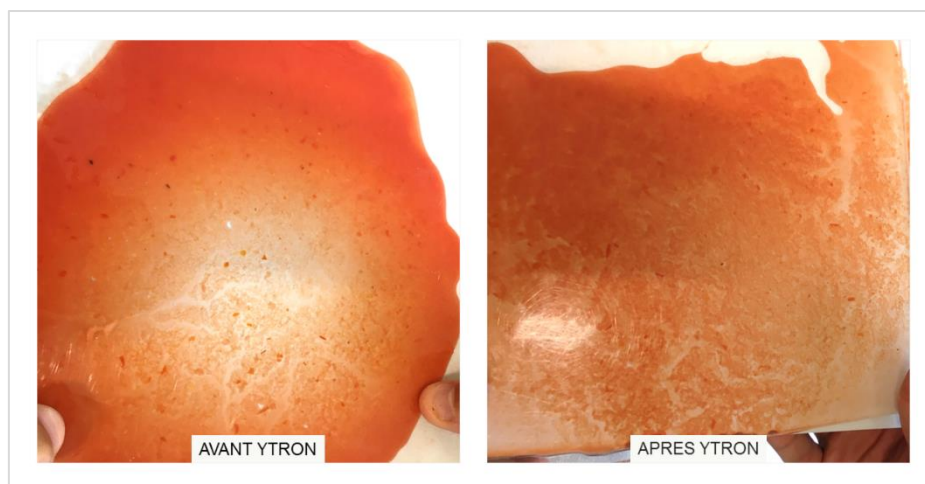


Figure 113 : Comparaison de la texture avant et après le passage dans le moulin homogénéisateur

La mesure des viscosités (Figure 114) de différents coulis (8°Brix) produits lors des essais montre que la viscosité de ce produit n'est pas statistiquement différente de celle des autres modalités. Après le raffinage « rustique » (et pas l'homogénéisation sous pression) le produit présente une viscosité légèrement inférieure à celle mesurée dans les coulis *cold break*. En revanche, le passage dans l'homogénéisateur a pu augmenter la viscosité de ce produit au raffinage « rustique ». Toutefois, il serait préférable de procéder à des tests supplémentaires, avec plus de répétitions et de tester ce procédé avec un raffinage usuel à 0,8 mm pour comprendre l'effet isolé de ce traitement. Les coulis *hot break* sont les plus visqueux, mais il n'y pas de différence significative systématiquement entre *cold break* et *hot break*.

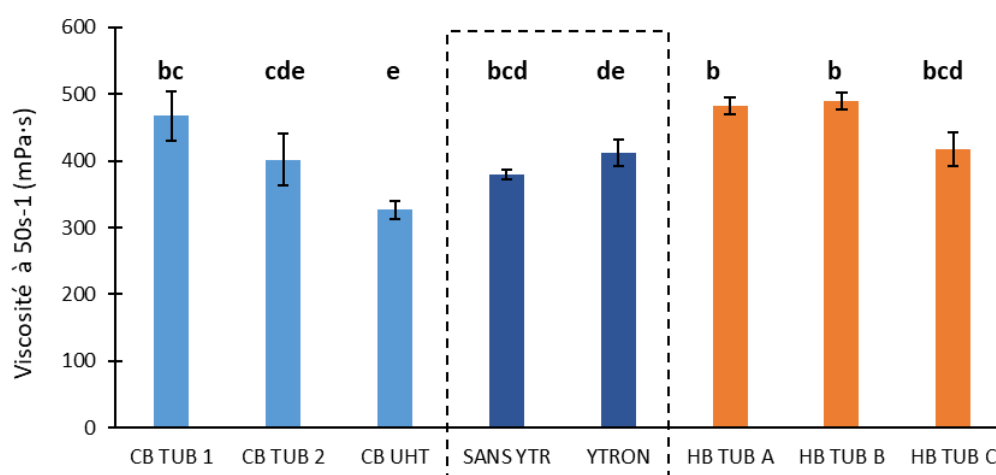


Figure 114 : Mesures de viscosité des différents coulis produits en Italie (2019) HB : hot break ; CB : cold break ; TUB : tubulaire ; UHT : ultra hautes températures ; YTR/YTRON : moulin homogénéisateur

A l'opposé de ce qui était attendu, il n'y a pas de différences significatives dans les mesures de viscosité, ce qui était une des préoccupations de la Société lors du passage en *cold break* à l'échelle industrielle.

#### 4.1.3. Effets de différents traitements thermiques finaux

L'analyse des profils en composés volatils des tous les coulis produits lors de ces essais confirme la grande variabilité inhérente du procédé *cold break*. En effet les températures plus basses permettent l'activité enzymatique et contribuent à la variabilité des produits finis (Figure 115). Le plan formé par les composantes principales 1 et 2 représente presque 67% de la variabilité, il oppose les échantillons *hot break* procédé standard à tous les autres groupes d'essais, réalisés en *cold break*. La concentration à 11°Brix a peu d'influence dans la formation des groupes, l'effet du traitement UHT, par exemple, semble plus fort que celui de la concentration, car les deux échantillons UHT se retrouvent ensemble, malgré un niveau de concentration distinct, tandis que les deux coulis à 11°Brix sont éloignés.

La composante principale 1 est portée par les concentrations des marqueurs de cuisson (diméthyl sulfide (V1), 2-méthylfurane (V4), 2 et 3-méthylbutanal (V6 et V7) et acide 3-méthylbutyrique (V23)) dont les teneurs sont plus élevées dans les coulis *hot break*, qui se retrouvent d'ailleurs bien groupés, ce qui indique une bonne stabilité de la ligne et du procédé utilisé, à l'inverse des coulis *cold break* témoins (*cold break tub*) qui se retrouvent distants dans la carte. Tous les produits *cold break* se situent à gauche de la carte, sauf le *cold break* UHT, et cela s'explique par ses teneurs inférieures en hexanal (V12), alpha-citral (V25) et 6-méthyl-heptèn-2-one (V16).

Le produit avec la texture innovante reste isolé des autres coulis, malgré un niveau de concentration et un traitement final standards. Cette homogénéisation, avec la forte agitation et le changement dans l'organisation des particules, peut avoir un impact sur la composition en composés volatils du produit. Ce produit est particulièrement riche en 6-méthyl-5-heptèn-2-one (V16), avec des teneurs supérieures même aux produits à 11°Brix. C'est aussi le seul coulis à contenir de l'alpha-citral (V25), un composé de la tomate fraîche issu de la dégradation des terpènes, qui se perd lors des étapes du procédés dans les autres coulis. En revanche, ce coulis présente des concentrations inférieures pour la plupart de composés volatils, notamment en diméthyl sulfide, ce qui indique qu'il y a eu un effet du raffinage aussi sur la

voie de dégradation des acides aminés ou une perte du diméthyl sulfide, particulièrement volatil, lors de l'agitation.

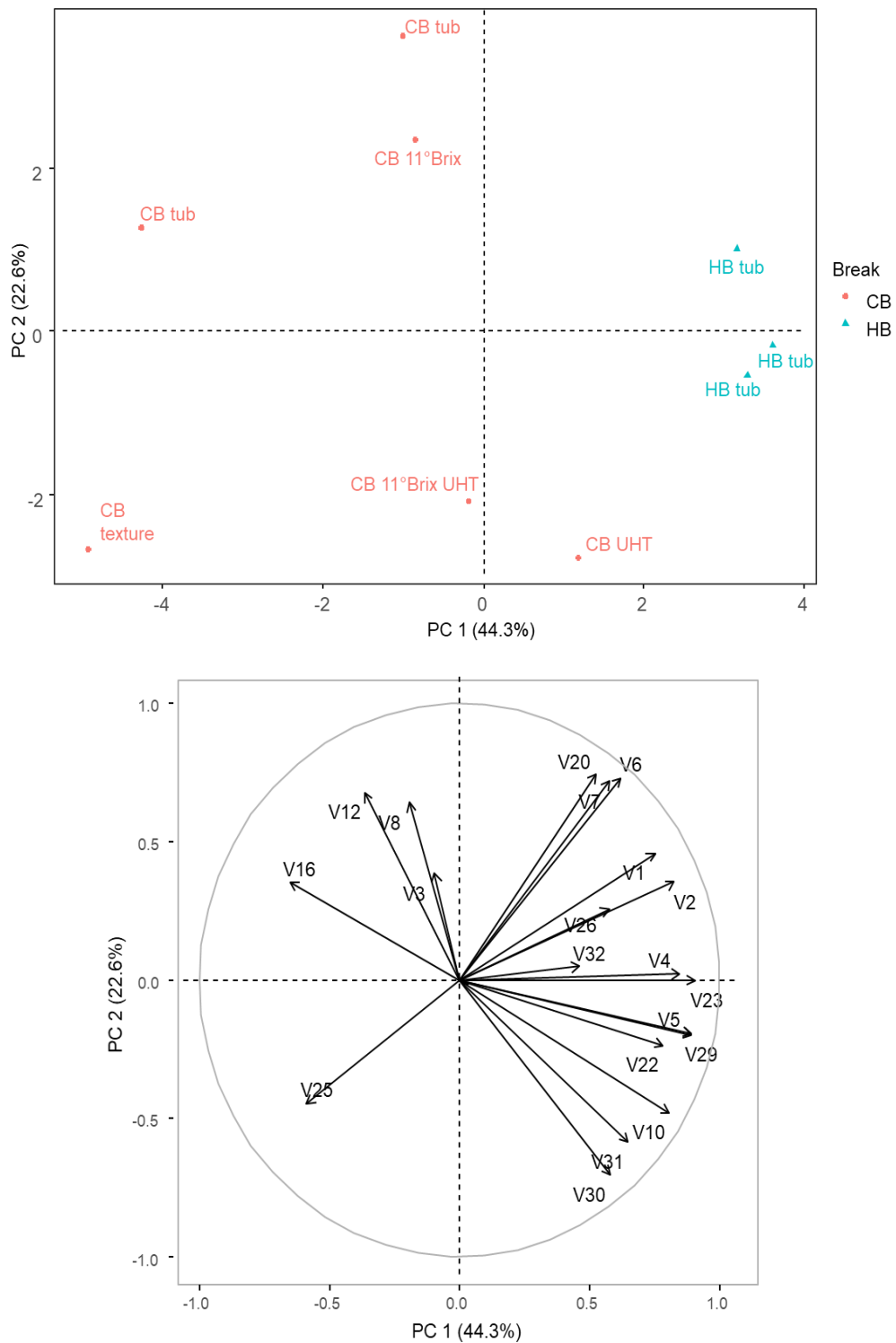


Figure 115 : Analyse en composantes principales des composés volatils des coulis produits en Italie (2019)

L'analyse par Napping (Figure 116) a permis la formation de trois groupes distincts : les coulis *cold break* 8°Brix sont groupés en haut à gauche quel que soit le procédé utilisé dans leur fabrication, avec une certaine distance entre les deux témoins *cold break*. Comme observé dans l'analyse des composés volatils, ceci indique qu'il s'agit d'une différence perceptible par le consommateur et signale l'impact du choix des équipements sur le profil organoleptique du produit fini.

Comme l'a montré l'analyse en composantes principales des composés volatils et contrairement à ce qui a pu être observé dans le Napping réalisé en 2018, les échantillons de coulis *hot break* 8°Brix tubulaire, utilisés comme contrôle dans les comparaisons, sont bien groupés, ce qui était attendu lors du passage à l'échelle industrielle où une production plus homogène est souhaitable.

Le troisième groupe est formé par les coulis 11°Brix, écarté dans le côté droit de la carte, sans une différenciation claire du produit UHT. Par ailleurs, la même observation est faite avec les coulis 8°Brix, le traitement UHT n'étant pas différencié de la modalité contrôle par le panel sensoriel, peu importe le niveau de concentration. Il y a donc peu d'intérêt pour le développement d'un nouveau produit avec cette innovation technologique. Par contre, cela signifie aussi qu'un traitement UHT pourrait être substitué au traitement tubulaire classique sans dommages pour la typicité du produit si d'autres facteurs (autre sous-traitant, performances énergétiques...) le rendaient plus intéressant.

Il faut noter que le panel est constitué de volontaires non entraînés et leur différenciation prend en compte non seulement les arômes et le goût, mais aussi l'appréciation globale du produit. Les essais avec la nouvelle texture ont été peu différenciés des autres coulis *cold break*, et le passage dans le moulin homogénéisateur a créé une légère différenciation entre les deux échantillons de même raffinage et cela est perceptible par le consommateur.

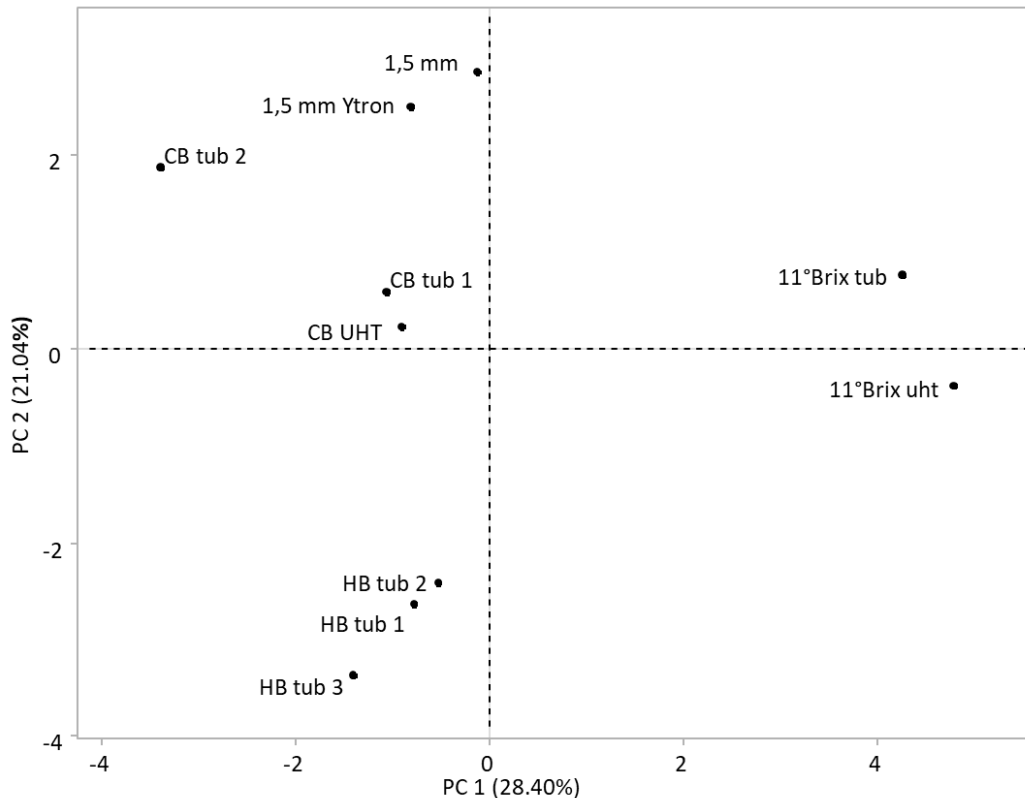


Figure 116 : Analyse sensorielle par Napping des coulis produits en Italie (2019)

Ces essais ont permis de visualiser une grande variabilité dans les produits faits par le procédé cold break ; à l'inverse de ce qui est observé dans les produits standards (procédé hot break) où une bonne homogénéité a été constatée que ce soit pour l'analyse des composés volatils ou pour l'analyse sensorielle, avec la claire distinction de ce groupe, parmi les autres échantillons. Les produits cold break n'ont pas présenté des différences significatives de texture en relation au produit hot break standard, ce qui indique la viabilité de ce procédé dans les futures innovations produits de la Société.

#### 4.2. Expérimentations en Espagne

Les prélèvements de coulis hot break et cold break en Espagne permettent de confirmer les principales tendances observées dans les séries antérieures, soit des teneurs supérieures en marqueurs de cuisson dans les produits hot break, notamment en diméthyl sulfide, en 2-méthylbutanal, en 3-méthylbutanal et en acide 3-méthyl butyrique, et aussi comme en Italie plus de furfural dans le cold break, contrairement à ce qui a été observé dans le pilote (Tableau

38). Les marqueurs de la tomate fraîche (l'hexanal, la 6-méthyl-5-heptèn-2-one) ont des teneurs plus élevées dans les coulis *cold break*.

Tableau 38 : Concentrations moyennes des coulis HB et CB dans la ligne industrielle Espagne (2019)

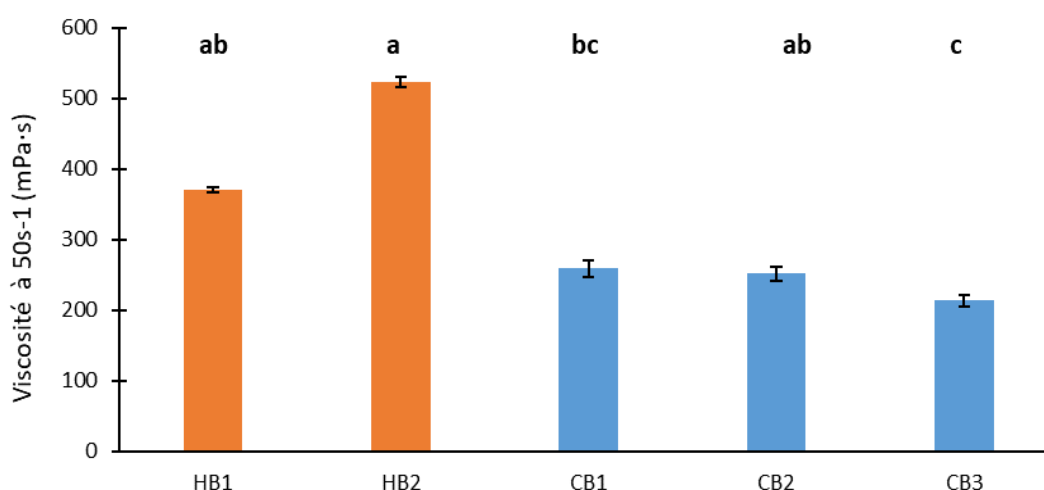
	Coulis HB (n=2)		Coulis CB (n=3)	
	MOYENNE	ECARTYPE	MOYENNE	ECARTYPE
Diméthyl sulfide <sup>a</sup>	3 864	367	2 450	241
3-Méthylfurane <sup>b</sup>	0,94	0,14	0,63	0,06
Acétate d'éthyle <sup>b</sup>	0,43	0,17	0,13	0,01
2-Méthylfurane <sup>a</sup>	13,3	1,3	11,1	2,1
2-Butanone <sup>b</sup>	0,99	0,04	0,48	0,04
2-Méthylbutanal <sup>a</sup>	37,7	2,2	27,1	6,0
3-Méthylbutanal <sup>a</sup>	24,5	1,2	17,4	3,2
Isobutanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,31	0,03	0,17	0,01
Pentanal <sup>b</sup>	-	-	-	-
Butanoate de méthyle <sup>b</sup>	0,72	0,11	0,45	0,03
Pent-1-èn-3-one <sup>b</sup>	-	-	-	-
Hexanal <sup>a</sup>	5,66	1,21	7,62	0,70
(E)-2-Hexénal <sup>b</sup>	-	-	-	-
2-Pentylfurane <sup>a</sup>	0,29	0,02	0,43	0,15
(Z)-2-Hepténal <sup>b</sup>	-	-	-	-
6-Méthyl-5-heptèn-2-one <sup>a</sup>	40,0	6,2	90,9	9,9
1-Hexanol <sup>a</sup>	-	-	-	-
(Z)-3-Hexèn-1-ol <sup>a</sup>	-	-	-	-
2-Isobutylthiazole <sup>a</sup>	-	-	-	-
Furfural <sup>a</sup>	121,3	7,2	132,8	17,4
Linalool <sup>a</sup>	-	-	3,13	0,16
2-Furanméthanol <sup>b</sup>	0,12	0,01	0,05	0,01
Acide 3-méthylbutyrique <sup>b</sup>	6,53	1,34	2,59	0,50
Alpha-terpinéol <sup>b</sup>	-	-	-	-
Alpha-citral <sup>b</sup>	-	-	-	-
Bêta-damascénone <sup>b</sup>	0,37	0,05	0,42	0,04
(E)-géranyl acétone <sup>b</sup>	-	-	-	-
Guaiacol <sup>b</sup>	-	-	-	-
Acide Hexanoïque <sup>b</sup>	1,02	0,34	0,57	0,04
Alcool benzylique <sup>b</sup>	-	-	-	-
2-Phényléthanol <sup>a</sup>	887,8	148,8	613,9	48,0
1-Nitro-2-phényléthane <sup>b</sup>	0,32	0,00	0,14	0,04
Pseudo-ionone <sup>b</sup>	-	-	-	-
Eugénol <sup>b</sup>	-	-	-	-
Farnesyl acétone <sup>b</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup> Teneur en ng/g MS ; <sup>b</sup> Teneur en ng Eq. SI/ g MS HB: *hot break* CB: *cold break*

De plus ces prélèvements permettent d'analyser la variabilité entre différentes années dans une même usine. De façon générale, les teneurs en composés volatils sont supérieures dans les produits de 2019 que de 2017. Cependant au niveau qualitatif, plusieurs composés

présents dans la première série ne le sont pas en 2019, c'est le cas du 1-hexanol, du (Z)-3-hexèn-1-ol, du 2-isobutylthiazole, du linalool et de l'alpha-terpinéol. Cela démontre la réelle difficulté d'homogénéiser la production d'une année à autre. Mais encore une fois, à cause du nombre faible de répétitions en 2019, cela reste des conclusions préliminaires. En effet, ces prélèvements ont été réalisés en deux jours, et il ne serait pas judicieux de généraliser ce qui a pu être observé ici tout le long de la campagne.

L'analyse statistique (Tukey HSD) des mesures de la viscosité (*Figure 117*) des coulis fabriqués par *cold break* et *hot break* en Espagne confirme les observations faites en Italie. Et en règle générale les coulis *hot break* sont plus visqueux mais il reste une certaine variabilité visible ici entre les deux coulis *hot break* (HB1 et HB2) ou entre les coulis *cold break* (CB1 et CB2 et CB3).



*Figure 117 : Mesures de viscosité des différents coulis produits en Espagne (2019)*

*Ces prélèvements ont permis de visualiser les mêmes tendances que celles observées dans les essais précédents, soit une différenciation dans le profil en composés volatils entre le cold break et le hot break, surtout pour les niveaux en diméthyl sulfide et 6-méthyl-heptèn-2-one, et aussi l'absence de différence significative dans les mesures de texture entre les deux modalités de break. Encore une fois, le faible nombre de prélèvements de ces essais ne permet pas prendre en compte les variations possibles au long d'une campagne de production.*

## 5. SUIVIS CINÉTIQUES

Des suivis cinétiques du profil en composés volatils sur un même lot de jus de tomate *cold break* ont été réalisés dans un thermoresistomètre (Mastia, Espagne) avec 5 températures de travail représentatives des procédés industriels. Il est possible de visualiser l'effet de la concentration du jus, dans la cinétique à 50°C, du *cold break* à 70°C (sauf les mécanismes enzymatiques, déjà largement traités par ailleurs), du *hot break* à 90°C et l'effet des traitements thermiques finaux, à 110°C et à 125°C.

Chaque suivi cinétique a duré 180 minutes et a été répété trois fois pour toutes les températures. Dix prélèvements ont été réalisés à chaque fois, à la température de travail, ce qui peut entraîner une perte des composés les plus volatils par évaporation aux températures les plus élevées, bien que les tubes aient été plongés immédiatement dans de la glace pillée pour arrêter la cuisson.

Les résultats des cinétiques sont présentés sous la forme d'un rapport ( $C/C_1$ ), où 'C' est la teneur au point de prélèvement et 'C1' est soit la teneur dans le jus initial (pour les composés présents dans ce jus), soit la teneur au point d'apparition du composé (le premier point avec une concentration quantifiable). Ces rapports ont été calculés pour les trois répétitions, puis une moyenne des répétitions a été calculée pour faciliter la visualisation de l'ensemble de températures de travail. Les cinétiques des composés volatils, marqueurs de la tomate fraîche et des produits transformés, issus des trois principales voies biosynthétiques sont présentés à la suite.

### 5.1. L'hexanal et les composés de la LOX

En accord avec ce qui a pu être observé dans le suivi des étapes, entre le jus et le jus concentré, les teneurs en hexanal ont diminué à 50°C (Figure 118A). La même chose est observée à 70°C, la température équivalente au *cold break*. Le bilan du *cold break* prend donc en compte la génération par voie enzymatique et la dégradation par voie chimique, nettement moins rapide. A partir de 90°C, les teneurs en hexanal restent stables dans les suivis cinétiques avec une tendance à augmenter à partir de 120 minutes aux températures plus hautes : 110°C et 125°C (Figure 118B). Cela est en accord avec ce qui a été observé dans les suivis des étapes du procédé : une augmentation des teneurs en hexanal entre le jus concentré et le produit fini,

que ce soit en *hot break* ou *cold break*, avec des teneurs finales plus élevées dans les produits *cold break*.

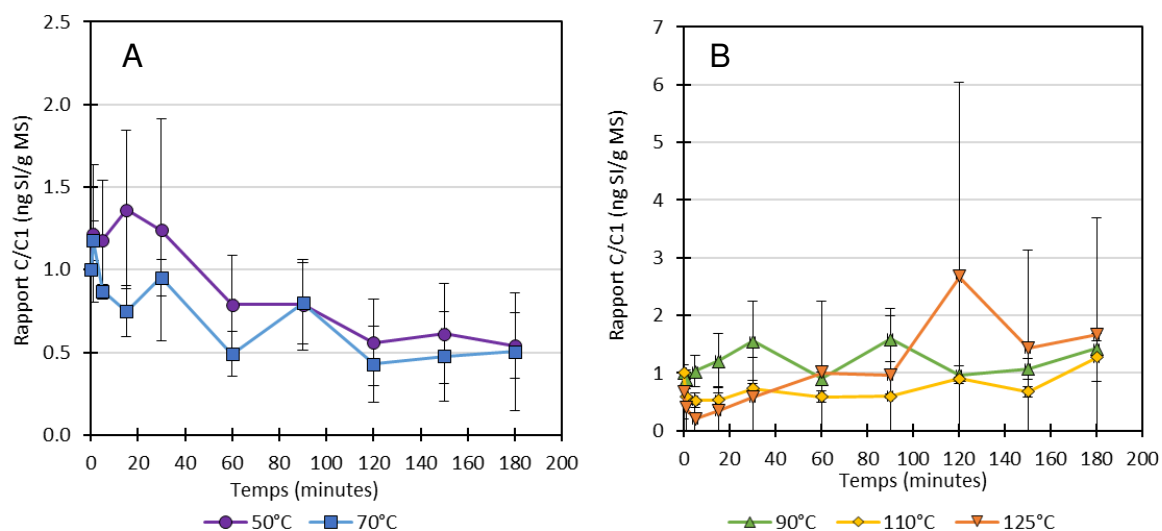


Figure 118 : Deux tendances de comportement dans l'évolution des teneurs en hexanal

La dégradation de l'hexanal dans les cinétiques à 50°C et à 70°C jusqu'à des teneurs plus faibles que celles existantes dans le jus du départ pourrait s'expliquer, par une activité enzymatique résiduelle, qui participe à la dégradation des lipides et à l'isomérisation des composés de la LOX. En effet, ils sont tous dérivés des mêmes précurseurs (acide linoléique et acide linolénique) et peuvent s'isomériser de façon réversible. Par exemple, le (*E*)-2-hexenal peut se former à partir de l'isomérisation du (*Z*)-3-hexenal, qui est précurseur du (*Z*)-3-hexène-1-ol (Shen et al., 2014 ; Husain, 2010). L'hexanal est réduit en 1-hexanol de façon réversible, par l'enzyme alcool déshydrogénase (Sanz & Pérez, 2010) et peut s'oxyder pour se transformer en acide hexanoïque, de façon réversible également (Reinnecius, 2006b).

Cela pourrait expliquer pourquoi une diminution de l'hexanal a lieu entre 60 et 90 minutes, au même temps que l'acide hexanoïque augmente dans le suivi à 50°C (Figure 119). Par ailleurs, l'acide hexanoïque a montré une croissance supérieure à tous les autres composés surtout à 110°C (Figure 120), ce qui explique pourquoi il est retrouvé dans les échantillons de produits transformés dans des teneurs plus élevées que dans les prélèvements intermédiaires du procédé (jus, jus concentré). Toujours dans la cinétique à 50°C, une deuxième diminution de l'hexanal est observée à partir de 150 minutes, en même temps que les teneurs en (*E*)-2-

hexénal et (Z)-3-hexèn-1-ol augmentent. En somme, les composés de la LOX ont un caractère instable et présentent une interdépendance (cf. Figure 31 et cf. Figure 32).

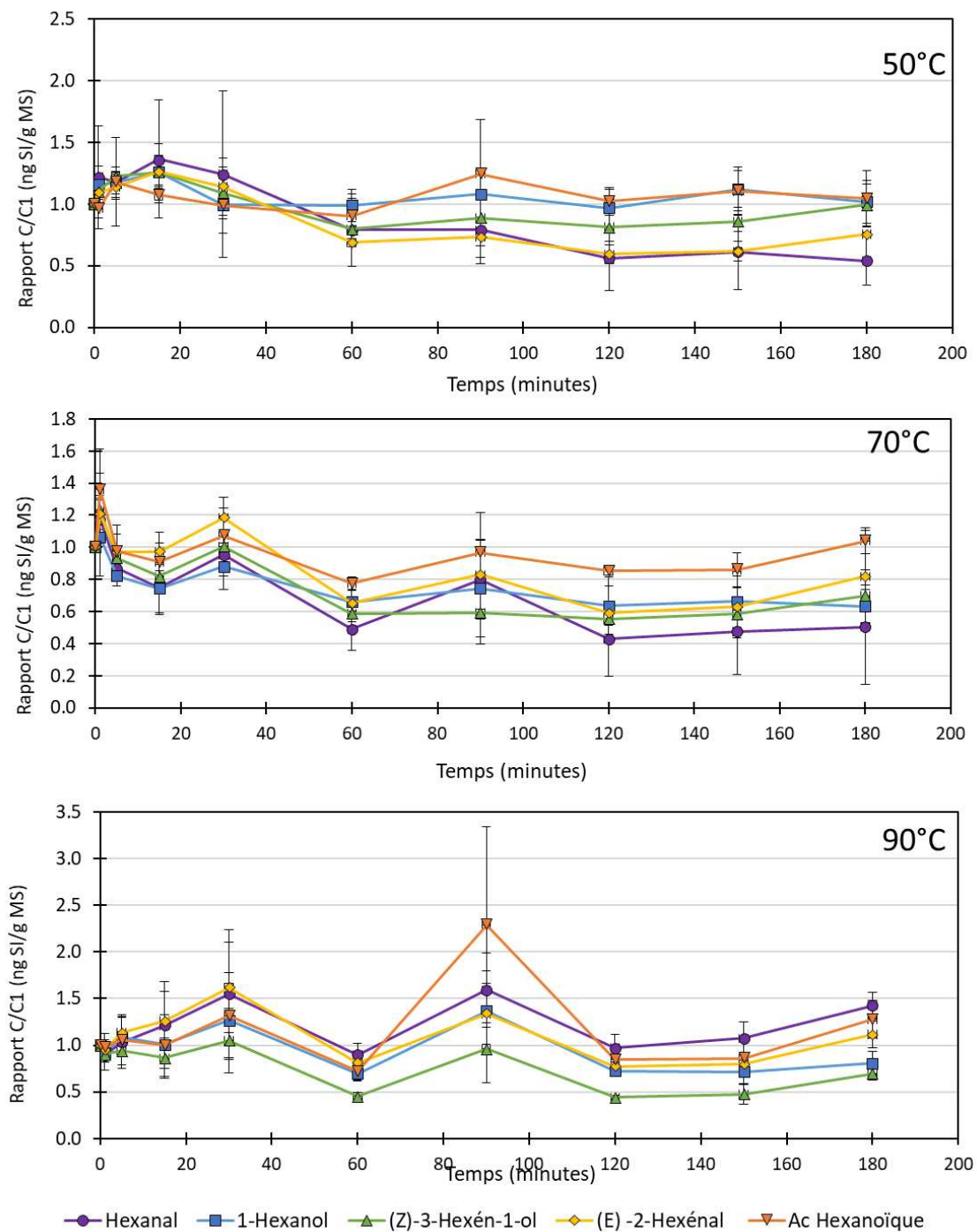


Figure 119: Evolution des teneurs des composés de la LOX à 50 °C, à 70 °C et à 90 °C

Aux températures les plus élevées (Figure 120) la teneur en hexanal augmente en fin de cinétique à partir de 90°C. Ceci pourrait expliquer pourquoi les coulis *hot break* des deux lignes pilote et de la ligne industrielle italienne en 2019, affichent des teneurs plus élevées en

hexanal que les jus concentrés, ce qui démontre la possibilité d'une néoformation de l'hexanal pendant les traitements thermiques.

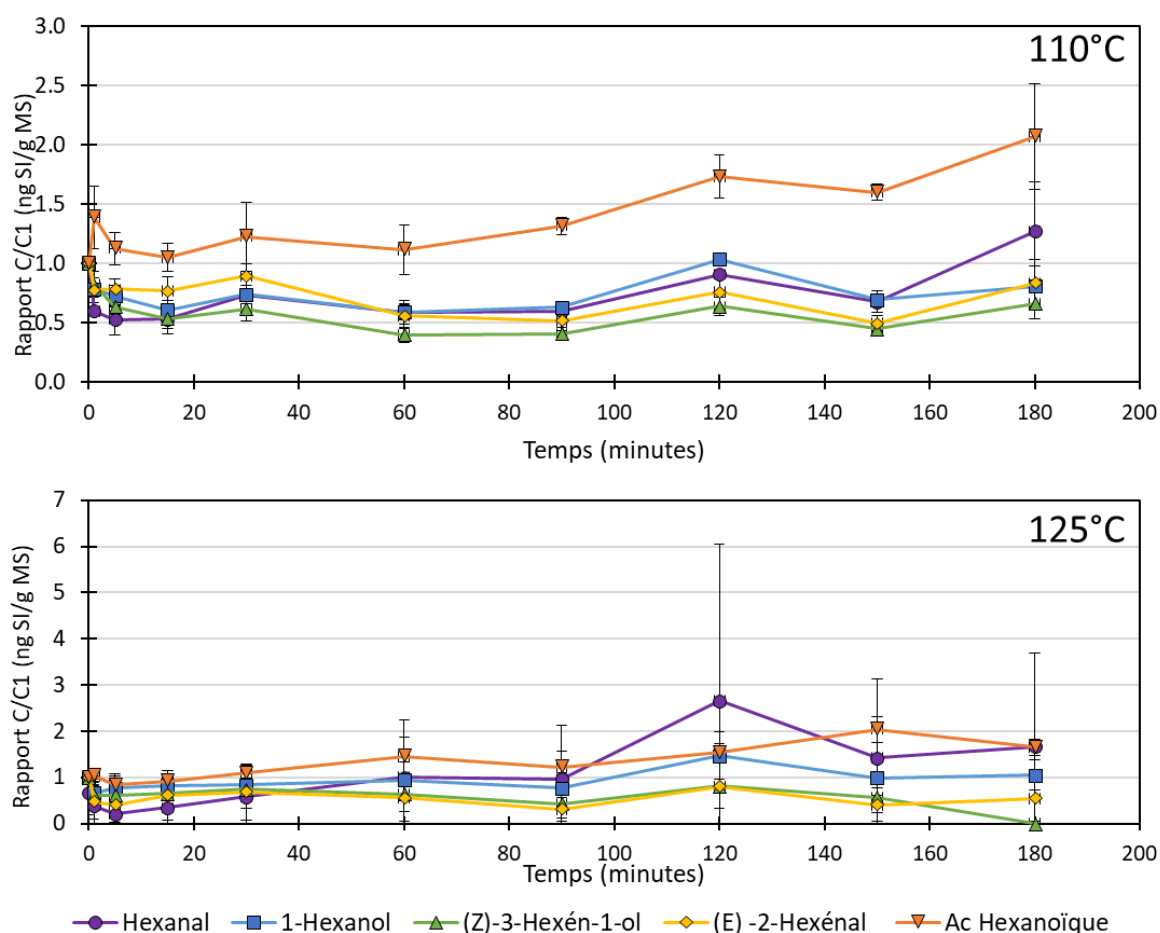


Figure 120 : Evolution des teneurs des composés de la LOX à 110 °C et à 125°C

### 5.5.2 La 6-méthyl-heptèn-2-one et les composés issus de la dégradation des terpènes

Les teneurs en 6-méthyl-heptèn-2-one restent plutôt stables pour toutes les températures de travail et ce tout le long des cinétiques, malgré des variations en cours de la cinétique (Figure 121). Les teneurs finales restent inférieures aux initiales pour toutes les températures, hormis une tendance à l'augmentation à partir de 120 minutes à 125°C. Ceci pourrait expliquer pourquoi ce composé est présent dans tous les échantillons de produits finis analysés dans la thèse, malgré la dégradation observée entre les teneurs dans la tomate et dans les échantillons intermédiaires.

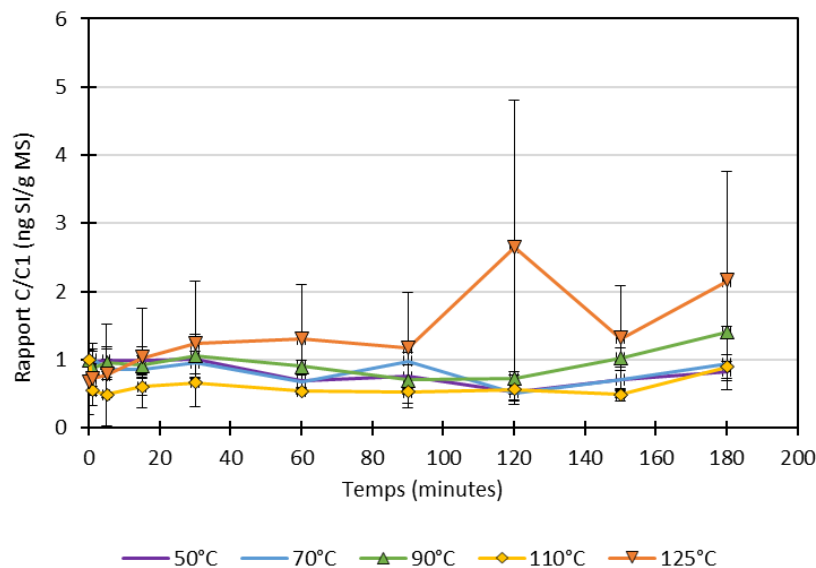


Figure 121 : Evolutions des teneurs en 6-méthyl-heptèn-2-one pour toutes les températures

Les autres composés issus de la dégradation des terpènes, à savoir le linalool, la (*E*)-géranylacétone, la bêta-damascénone et l'alpha-citral (Figure 122) ont des teneurs stables, surtout à 50°C et à 70°C. A 90°C, ils semblent tous passer par un minimum puis augmenter en fin de cinétique. Ceci ne peut pas être dû à une perte d'eau puisque les cinétiques sont réalisées dans une enceinte hermétique. L'augmentation tardive des teneurs en linalool (observée à 90°C après 120 minutes) pourrait justifier pourquoi ce composé affiche des teneurs plus élevées dans les produits finis que dans le jus intermédiaires lors des essais, malgré une dégradation observée aux températures de traitement final (Figure 123).

Aux températures les plus élevées, le linalool disparaît et à 125°C il n'est détectable dans aucun des prélèvements. Les autres composés, à l'exception de la 6-méthyl-5-heptèn-2-one, présentent aussi une dégradation importante lors des traitements aux températures plus élevées (Figure 123). Le suivi de l'alpha citral, a permis de comprendre pourquoi il n'est présent que dans les tomates et certains essais de traitements innovants (pulpe traité par chauffage ohmique et dans le coulis à la texture rustique). Il est en effet dégradé à toutes les températures, avec une perte rapide (en 30 min) à 125°C et malgré l'observation d'une croissance avec la 6-méthyl-5-heptèn-2-one en fin du suivi à 110°C, il n'atteint pas les teneurs initiales. A 110°C, les teneurs en bêta-damascénone et (*E*)-géranylacétone diminuent, mais

elles persistent assez longtemps après la dégradation initiale, tandis qu'à 125°C elles disparaissent totalement en 90 min.

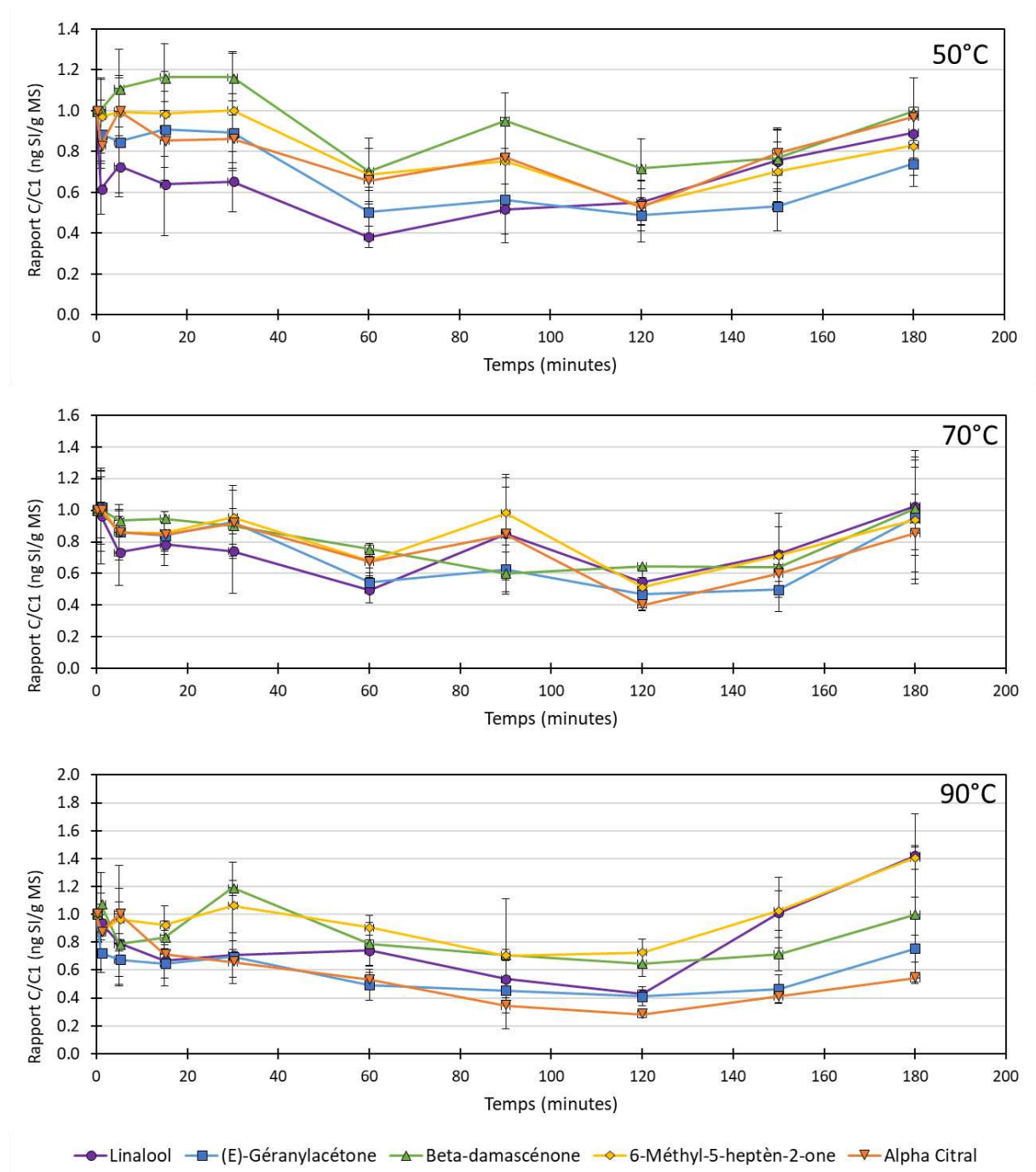


Figure 122: Evolution des teneurs des composés issus des terpènes à 50 °C, 70°C et à 90°C

A 125°C, tous les composés observés se dégradent rapidement, sauf la 6-méthyl-5-heptèn-2-one qui affiche une croissance dès les premières minutes. Il pourrait y avoir une certaine dégradation du lycopène à cette température.

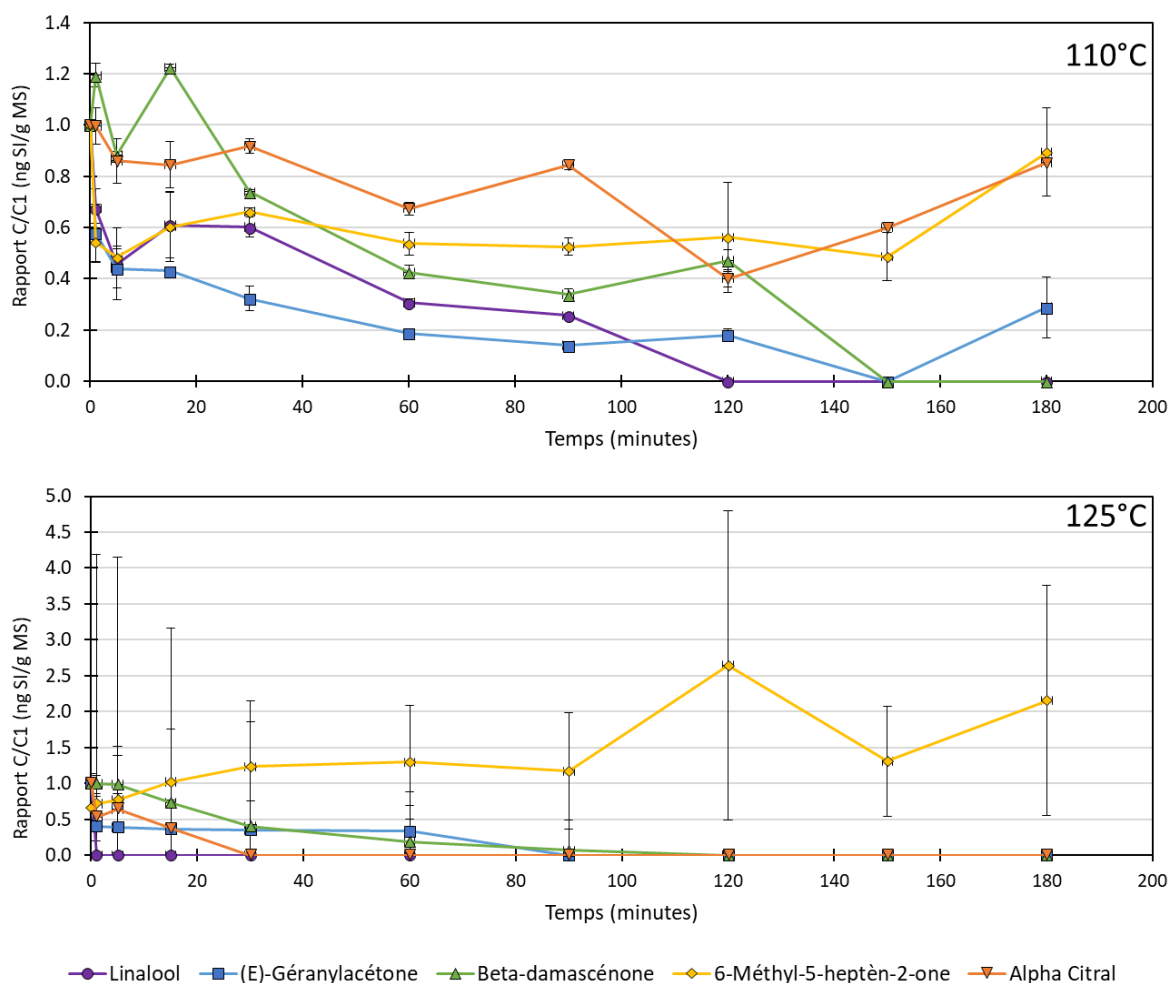


Figure 123: Evolution des teneurs des composés issus des terpènes à 110 °C et à 125°C

## 5.2. Les marqueurs de traitement thermique

Comme vu précédemment, certains composés aromatiques sont formés uniquement au cours du procédé de transformation de la tomate, à partir de la dégradation thermique des acides aminés, des pigments et des sucres. La formation de diméthyl sulfide (Figure 124A) a lieu rapidement à partir du premier prélèvement à 1 min, et ce pour toutes les températures de travail, mais il y a un écart important entre la vitesse de formation à 50°C, à 70°C et à 125°C en comparaison aux teneurs à 90°C et à 110°C. En effet à 90°C et à 110°C où une augmentation, de 15 fois supérieure à la teneur initiale, est observée jusqu'à 30 minutes, suivie par une période de stabilité. Cela indique que les températures optimales pour la formation de ce composé, correspondent aux traitements thermiques de type *hot break* et de la stérilisation

tubulaire employés par les usines de l'étude. Ces résultats expliquent également les différences significatives observées dans les teneurs en diméthyl sulfide entre le jus *cold break* et le jus *hot break* ainsi qu'entre le jus concentré et les produits finis de la thèse.

Les teneurs nettement plus faibles obtenues à 125°C pourraient avoir deux explications : d'une part une dégradation du diméthyl sulfide, d'autre part sa volatilité et donc son évaporation lors des prélèvements. En effet les échantillons sont exposés à l'air entre la sortie du thermorésistomètre et le tube, et, bien qu'il ne s'agisse que de quelques centimètres, il se produit une évaporation marquée lors de la décompression pour ces prélèvements à 110°C et encore plus 125°C.

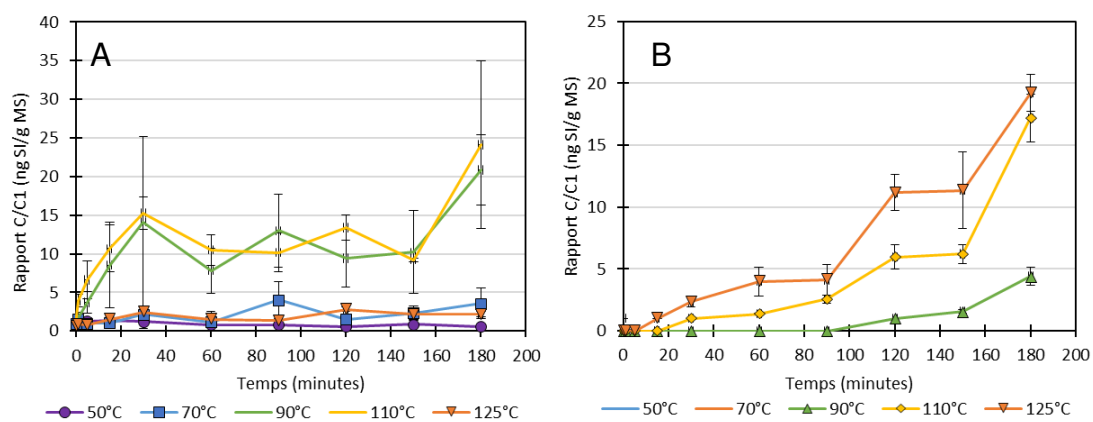


Figure 124 : Evolutions des teneurs en diméthyl sulfide (A) et furfural (B)

Il n'y a pas de formation de furfural (Figure 124B) à 50°C et à 70°C, mais uniquement aux températures les plus élevées. Il apparaît après 120 minutes à 90°C, ce qui explique pourquoi il n'est pas retrouvé dans les échantillons de jus intermédiaires du procédé, et après 30 minutes et 15 minutes à 110°C et à 125°C, respectivement, ce qui indique la forte dépendance à la température de sa vitesse de formation. Ces résultats sont en accord avec les observations faites dans les suivis des procédés, soit l'apparition du furfural uniquement dans le produit fini, c'est-à-dire, traité à partir de 107°C, et des teneurs 6 fois plus élevées dans le coulis traité à 115°C que dans les autres coulis de l'essai pilote en Italie en 2018.

La même tendance de formation uniquement lors des températures d'étude les plus élevées a été observé pour le 2-méthylbutanal et le 3-méthylbutanal. Formés par la dégradation de Strecker, ils apparaissent à partir de 30 minutes à 90°C (Figure 125), et sont absents à 50°C et à 70°C. En revanche, contrairement à ce qui a été observée pour le furfural et le diméthyl sulfide, ils présentent une augmentation plus lente à 110°C et à 125°C. D'ailleurs, ces deux

composés apparaissent dès l'étape du jus dans les deux lignes italiennes, contrairement aux lignes de production espagnoles, où ils n'apparaissent que dans le produit fini.

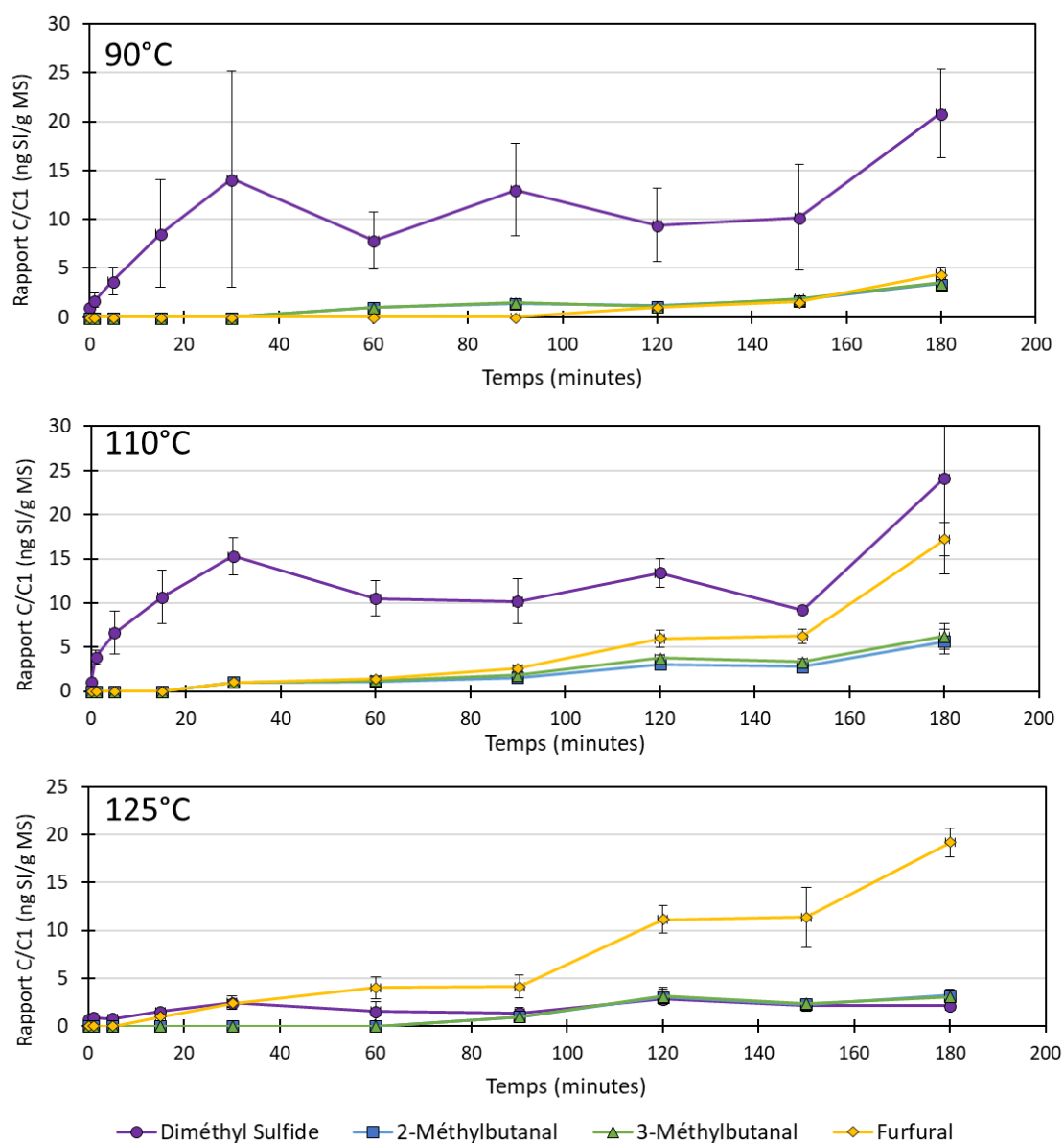


Figure 125 : Evolution des teneurs des composés marqueurs de procédé à 90°C, à 110 °C et à 125°C

Bien qu'il ne s'agisse pas exactement des mêmes couples de temps et température employés dans l'industrie, les suivis cinétiques ont permis de comprendre les principales tendances observées pour les trois grands groupes de composés volatils de la tomate et des produits finis. Ils permettent de mieux comprendre certaines des observations réalisées au long de la thèse, d'après les bilans faits entre les échantillons intermédiaires (jus et jus concentrés) et les produits finis. Il y a, par exemple, une néoformation de l'hexanal aux températures les plus

*élevées, constatée dans les cinétiques. La comparaison des teneurs en hexanal entre le jus concentré et le produit fini indique qu'elle a pu avoir lieu aussi pendant les essais industriels. Les teneurs en composés issus de la voie des terpènes sont aussi en accord avec ce qui est observé dans le procédé, soit une bonne stabilité en cours de cuisson, malgré une dégradation observée entre la tomate ou le jus, et le produit fini. Seul le linalool a présenté des teneurs supérieures dans les produits finis en contradiction avec les effets des températures les plus élevées (110°C et 125°C), peut-être en lien avec des durées de traitement plus courtes.*

*Les suivis cinétiques des marqueurs de cuisson ont confirmé les observations faites dans l'analyse des prélèvements industriels, soit une augmentation des teneurs au cours du temps, surtout après le traitement thermique final, réalisé en usine entre 100°C et 125°C. Ces suivis expliquent aussi leur absence dans les étapes intermédiaires du procédé, surtout pour le furfural. De faibles teneurs en diméthyl sulfide, en 2-méthylbutanal et en 3-méthylbutanal ont pu être trouvées dans certains échantillons de jus, mais pas systématiquement. La température exacte du procédé (voir le réglage des équipements) peut donc avoir un impact marqué sur le profil en composés volatils des produits finis.*



## VI– Discussion générale et conclusions



Cette thèse avait pour objectif la compréhension des liens entre la qualité aromatique de la matière première tomate, son procédé de transformation et les propriétés organoleptiques des produits à base de tomate. La maîtrise des mécanismes agissant dans la transformation industrielle est une démarche essentielle pour que la Société puisse identifier quels sont les axes d'optimisation possibles et ainsi développer une signature aromatique. La connaissance de l'impact des principaux facteurs de production dans le profil aromatique des produits a donc pour but d'identifier les axes d'optimisation possibles pour limiter la variabilité organoleptique observée dans la production actuelle.

Pour accéder à la variabilité organoleptique existante dans la production et suivre l'évolution des composés volatils au cours du procédé, une méthode d'analyse de composés volatils (SPME-GC-MS) a été mise au point. Comme la méthode a permis d'analyser à la fois des tomates et des différents produits intermédiaires et finis, il a été possible de les comparer et de faire le lien entre la transformation industrielle de la matière première et le produit fini. D'ailleurs, les études comparant les composés volatils des tomates avec les produits finis sont rares et souvent ne font pas le lien entre la matière première, le procédé et le produit fini.

Cette méthode a permis de constater que le profil en composés volatils des coulis diffère sensiblement de celui des tomates, avec à la fois un effet quantitatif global (moins de composés volatils après transformation) mais aussi des effets qualitatifs marqués. Certains composés volatils peuvent être utilisés comme des marqueurs différenciants soit du profil aromatique des fruits : l'hexanal, le (Z)-2-hépténal, la pent-1-èn-3-one, composés dont la concentration diminue au cours des étapes de transformation, soit du profil des produits transformés : comme le diméthyl sulfide et le furfural, absents dans le fruit frais, qui sont formés au cours du procédé. D'autres composés sont présents à la fois dans le fruit et dans les produits à base de tomate (6-méthyl-5-heptèn-2-one, 2-phényléthanol, bêta-damascénone) et peuvent différencier les cultivars, les origines voire les traitements par leurs abondances relatives.

Globalement, il y a une tendance claire de perte des composés volatils, issus de la voie de la LOX au cours du procédé. Ces composés sont généralement identifiés comme responsables des notes aromatiques associés à la fraîcheur de la tomate : vertes, fruités. En parallèle, des composés volatils avec des notes florales, fruitées et des notes liées à la cuisson apparaissent ou augmentent à partir de l'étape du jus jusqu'au produit fini. Si les principaux composés

volatils et les mécanismes mis en jeu lors des transformations sont conformes à ce qui était attendu, ce travail a surtout pu démontrer la très grande variabilité des profils aromatiques, tant des matières premières que des produits finis.

Bien que les tomates d'industrie soient globalement stables pour les critères importants pour le rendement industriel (teneur en solides solubles et en matière sèche), leurs profils en composés volatils sont variables. Ils changent au cours de la campagne de récolte, sans qu'une tendance claire puisse être dégagée entre le début et la fin de la campagne ou dans une même journée. Des différences significatives ont été observées entre les teneurs en composés volatils de différents lots de tomates d'un même cultivar avec des dates de récolte différentes, mais aussi entre les tomates du même cultivar récoltées en Espagne et en Italie. Par ailleurs, pour un même cultivar récolté dans ces deux pays, la séparation entre les origines était nette (Figure 31). Et cela a forcément un impact sur le profil en composés volatils du produit fini.

Si les critères de qualité conventionnels importants pour les produits sont bien maîtrisés par les industriels et donc relativement stables, que ce soit d'une usine à autre, ou d'une année à autre, il n'en va pas de même pour la composition fine en sucres, en acides et en composés volatils. Pour obtenir un produit conforme au cahier de charges établi, des réglages dans les équipements doivent être réalisés, selon les caractéristiques physico-chimiques (°Brix, matière sèche) de la matière première entrante. Cela a un impact sur d'autres critères de qualité, comme le profil en composés volatils. Par ailleurs, un critère de qualité maîtrisé peut être obtenu de façon différente selon les matières premières. Par exemple, pour certains échantillons, les teneurs individuelles en sucres et en acides diffèrent significativement pour un même °Brix, qui est le critère de contrôle, pouvant résulter en des intensités différentes des goûts sucré et acide.

Le procédé ou plus exactement des réglages fins du procédé, apportent aussi de la variabilité aux produits transformés, surtout en ce qui concerne les arômes formés par dégradation thermique. Ceci peut notamment être observé en comparant les Tomacouli™ fabriqués selon le même procédé (HB 8°Brix et stérilisation tubulaire) et répondant à un même cahier de charges en Espagne et en Italie (Figure 24). Les échantillons italiens contiennent en moyenne des teneurs 40 fois plus élevées en diméthyl sulfide et 25 fois plus élevées en furfural que les échantillons espagnols. Ces différences peuvent être dues aux savoir-faire industriels et aux équipements spécifiques de chacune des usines.

Un des souhaits de la Société était d'avoir une sauce tomate plus proche du « fait-maison », avec comme hypothèse subsidiaire que ce « fait-maison » serait plus riche dans les notes associées à la tomate fraîche, soit vertes et fruités, en opposition à la notion de surcuisson associé à des produits industriels. Ces notes sont principalement apportées dans la tomate par les composés volatils issus de la voie de la LOX, générés lors de la découpe ou du broyage des tomates (Causse et al., 2001 ; Krumbein & Auerswald, 1998).

De toutes les étapes du procédé de transformation de la tomate en coulis, le *break* est reconnu comme la plus critique. En effet, les procédés *cold break* et *hot break* se différencient par la possibilité (ou non) d'expression des systèmes enzymatiques des tomates (Xu & Barringer, 2009 ; Anthon & Barrett, 2003), dont celle de la voie de la LOX. Les profils en composés volatils de produits *cold break* sont différents des profils aromatiques des produits *hot break*, que ce soit à l'échelle pilote ou dans la production industrielle (Figure 126 D). Les produits *cold break* ont aussi été différenciés dans les analyses sensorielles. En revanche, ce procédé a produit des résultats peu reproductibles, ni même répétables, y compris pour les échantillons fabriqués à l'échelle industrielle. Ceci ne correspond pas aux attentes de la Société, qui cherche plutôt à connaître les sources de la variabilité existante pour pouvoir ainsi la limiter et créer une signature aromatique reconnaissable par le consommateur et répétable d'une usine à autre.

Des traitements thermiques innovants ont été testés, tels que le chauffage ohmique ou la stérilisation UHT, mais les résultats n'ont pas été concluants. En effet, les profils en composés volatils est moins riches que ceux des produits standards et n'ont pas été différenciés des traitements standards lors des analyses sensorielles (Figure 126 C). Ceci peut être relié aux résultats obtenus lors du suivi cinétique à température variable, où les températures les plus élevées (110°C, 125°C) affectent de façon importante la production des marqueurs de traitement thermique, la disparition des composés volatils issus de la voie de la LOX (notes vertes) ou de la dégradation des terpènes (notes fruités). Les températures utilisées pour les traitements finaux appliqués dans les usines, et notamment en Italie, sont d'ailleurs nettement supérieures aux préconisations pour de tels produits (acides), et il pourrait donc y avoir une marge de manœuvre à ce niveau.

Dans le procédé de fabrication de pulpes, le traitement HPP a montré une vraie différence par rapport aux produits standards, avec plus de composés volatils issus de la LOX et moins de

diméthyl sulfide ou de furfural. Par contre, ce procédé ne permet que des durées de commercialisation courtes et sous chaîne du froid. De plus, c'est un procédé nettement plus coûteux que les procédés thermiques (d'autant plus que les traitements HPP courants ne se font toujours pas en continu). Ceci impliquerait donc de revoir totalement le positionnement marché, avec un éventuel produit saisonnier et haut de gamme, et non un produit « pratique » d'usage quotidien, comme le Tomacouli™.

Par ailleurs et bien que l'utilisation des lignes pilotes permette la production de plusieurs modalités de produit à partir des mêmes lots de tomate, dans un même plan d'essais, il s'est avéré qu'elles ne sont pas toujours représentatives de ce qui se passe en usine (Figure 126 B). De plus, ces lignes pilotes semblent moins stables et rajoutent des facteurs de variabilité supplémentaires, avec des équipements pas tout à fait similaires à ceux utilisés dans les usines, des temps d'attente mal contrôlés, des réglages moins fins... De plus, un nombre supérieur de répétitions techniques des essais innovants serait souhaitable pour permettre des conclusions robustes.

L'origine « géographique » est apparue le facteur le plus important dans la différenciation des tomates et des coulis. Cependant, cet effet de l'origine géographique porte beaucoup d'effets confondants : les cultivars et les conditions pédoclimatiques (années différentes) ne sont pas les mêmes, et surtout il y a aussi le savoir-faire des sous-traitants. En effet, la Figure 126A montre bien que les produits se regroupent par fabricant. Les productions espagnoles (Inpralsa) sont réparties en deux nuages de points très groupés pour chaque année et proches l'un de l'autre. Les produits italiens sont visiblement plus variables, avec une nette différenciation des produits industriels (Casalasco) et des produits de l'atelier pilote de la SICCA (qui travaille avec ce sous-traitant). Ceci peut s'expliquer car les critères de préférence pour les produits de tomate italiens ne sont pas les mêmes qu'en Espagne. En effet, en Italie, les attributs sensoriels traditionnels sont liés à la notion de cuisson pendant des longues heures comme dans les « *passatas* » tandis que la consommation traditionnelle de tomates en Espagne, est connue par ses préparations plus fraîches et acidulées telles que les « *salsas* », étalées sur des tartines et les « *gazpachos* » consommés très frais.

Pour avoir une signature aromatique stable et répétable, une solution semble être d'utiliser un procédé « assez fort », capable de lisser les différences inhérentes aux années et aux

origines, mais cela est, à l'heure actuelle, incompatible avec l'idée de préserver la fraîcheur. Le procédé *cold break* qui s'est montré capable d'amener une vraie différenciation dirigée vers la fraîcheur de la tomate, ne présente pas une bonne répétabilité dans les lignes italiennes. Le procédé standard actuel réalisé en Espagne est le plus stable, que ce soit par les observations faites dans une journée de production ou dans le suivi de la campagne, et est aujourd'hui le mieux adapté pour le développement d'une signature sensorielle. Il y aurait peut-être des possibilités à exploiter en ce qui concerne le traitement final. Les essais en *cold break* en Espagne ont montré une meilleure répétabilité que dans la ligne italienne, mais le faible nombre de répétitions ne permet pas une conclusion robuste. Il serait intéressant de procéder à des analyses sensorielles également pour vérifier si les différences apportées par le procédé seront perceptibles, et des essais au long d'une campagne pour vérifier la reproductibilité. Il semble aussi qu'il faille mieux connaître le détail des historiques thermiques le long des lignes industrielles, et peut-être apporter des préconisations détaillées pour chacune des étapes. Cependant, ceci impliquerait des études complémentaires et un pilotage fin des lignes de transformation qui risque d'être difficilement compatible avec la nécessité de suivre le rythme des arrivées de matière première au cours de saisons de production courtes et contraintes.

Au vu de la différenciation marquée entre les origines géographiques, que ce soit des tomates ou des produits finis, il serait peut-être envisageable de créer deux signatures distinctes, liées à la typicité des deux terroirs. Il s'agirait alors de passer outre à l'idée d'homogénéiser les deux productions si différentes, et au contraire, de tirer parti de cette variabilité comme atout marketing dans la communication de l'origine de ses produits et avec une différenciation concurrentielle : « origine Espagne », d'ailleurs très peu exploitée dans le marché français, pour un produit plus frais ; et « origine Italie » pour un produit aux notes de cuisson, qui rappelle les sauces « fait maison » en Italie.

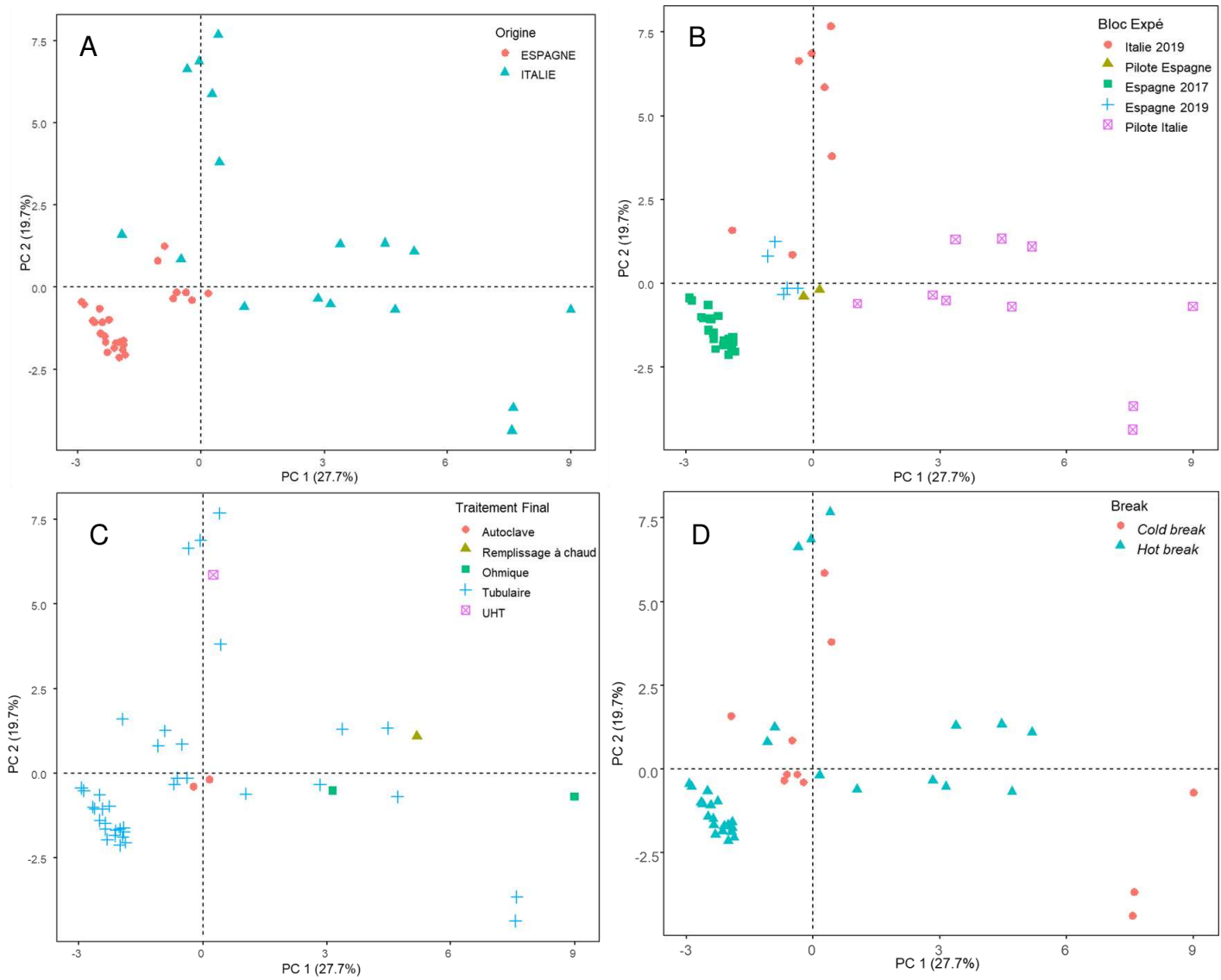


Figure 126 : Cartographie de la variabilité des différentes modalités de coulis 8°Brix identifiés par A : origine B : bloc expérimental ; C : traitement final ; D : break

## VII –Références Bibliographiques



# A

- Abegaz, E. G., Tandon, K. S., Scott, J. W., Baldwin, E. A., & Shewfelt, R. L. (2004). Partitioning taste from aromatic flavor notes of fresh tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) to develop predictive models as a function of volatile and nonvolatile components. *Postharvest Biology and Technology*, 34(3), 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2004.05.023>
- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis: Principal component analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(4), 433–459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Acree, T, Heinrich, A, Flavornet and human space. Disponible en ligne: <http://flavornet.org/> Consulté le 05/01/2021.
- Achir, N., Dhuique-Mayer, C., Hadjal, T., Madani, K., Pain, J.-P., & Dornier, M. (2016). Pasteurization of citrus juices with ohmic heating to preserve the carotenoid profile. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.11.002>
- ADOBE (2000) Adobe Technical Guides. Disponible en ligne : [http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe\\_tg/models/cielab.html](http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html)
- Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail –ANSES (2021) « Composition nutritionnelle des aliments TABLE Ciqual version 2021. » Disponible en ligne : < <https://pro.anses.fr/tableciqual/index.htm>> Consulté le 02/03/2021.
- AGRESTE (2020) Statistique agricole annuelle 2018-2019 Avril 2020 n°2 Disponible sur : [https://agreste.agriculture.gouv.fr/agreste-web/download/publication/publie/Chd2002/C&D%202020-2\\_SAA%202018-2019%20Provisoire.pdf](https://agreste.agriculture.gouv.fr/agreste-web/download/publication/publie/Chd2002/C&D%202020-2_SAA%202018-2019%20Provisoire.pdf) Consulté le 05/01/2021.
- Aganovic, K., Grauwet, T., Kebede, B. T., Toepfl, S., Heinz, V., Hendrickx, M. & Van Loey, A. (2014). Impact of different large scale pasteurisation technologies and refrigerated storage on the headspace fingerprint of tomato juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 26, 431–444. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2014.10.007>
- Aguiló-Aguayo, I., Soliva-Fortuny, R. & Martín-Belloso, O. (2010). Volatile compounds and changes in flavour-related enzymes during cold storage of high-intensity pulsed electric field- and heat-processed tomato juices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(10), 1597–1604. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3984>

- Alonso, A., Garcia-Aliaga, R., Garcia-Martinez, S., Ruiz, J.J., Carbonell-Barrachina, A.A. (2009). Characterization of Spanish tomatoes using aroma composition and discriminant analysis. *Food Science Technology International*, 15, 47-55.
- Amaral, P.F.F, Rocha-Leao, M.H.M. & Coelho, M.A.Z. (2010) Bioconversion of Flavors in Y.H. Hui (Ed), *Handbook of Fruit and Vegetable Flavors* (pp.115-128). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Anthon, G. E., & Barrett, D. M. (2002). Kinetic Parameters for the Thermal Inactivation of Quality-Related Enzymes in Carrots and Potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 4119–4125. <https://doi.org/10.1021/jf011698i>
- Apaiyah, R. K., Goodman, C. L., & Barringer, S. A. (2001). Quality Differences Between Fresh Pack And Remanufactured Tomato Sauce. *Journal of Food Processing and Preservation*, 25(6), 431–445. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2001.tb00471.x>
- Arpino, P. (2007). Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse. Mesures – Analyses -Techniques d’analyse : Chromatographie et techniques séparatives. Techniques de l’Ingénieur 1 (pp.1490/1-18). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/chromatographie-et-techniques-separatives-42385210/couplages-chromatographiques-avec-la-spectrometrie-de-masse-i-p1490/>
- Augusto, P. E. D., Ibarz, A., & Cristianini, M. (2012). Effect of high-pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of tomato juice: Time-dependent and steady-state shear. *Journal of Food Engineering*, 111(4), 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.015>
- Ayvaz, H., Santos, A. M., & Rodriguez-Saona, L. E. (2016). Understanding Tomato Peelability: Understanding tomato peelability. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(3), 619–632. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12195>
- Ayvaz, H., Sierra-Cadavid, A., Aykas, D. P., Mulqueeny, B., Sullivan, S., & Rodriguez-Saona, L. E. (2016). Monitoring multicomponent quality traits in tomato juice using portable mid-infrared (MIR) spectroscopy and multivariate analysis. *Food Control*, 66, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.031>

## B

- Balagiannis, D.P. (2015) Predicting aroma formation with kinetic models In J.K. Parker, S. Elmore, L. Methven et al (Eds) *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (pp.211-234). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M. O., & Moshonas, M. G. (1991a). Quantitative Analysis of Flavor and Other Volatiles and for Certain Constituents of Two Tomato Cultivars during Ripening. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 116(2), 265–269. <https://doi.org/10.21273/JASHS.116.2.265>
- Baldwin, E.A., Scott, J.W., Einstein, M.A., Malundo, T.M.M., Carr, B.T., Shewfelt, R.L., & Tandon, K.S. (1998). Relationship between sensory and instrumental analysis for tomato flavor. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 123(5), 906-915. <https://doi.org/10.21273/JASHS.123.5.906>
- Baldwin, E.A., Scott, J.W., Shewmaker, C.K., Schuch, W. (2000). Flavor trivia and tomato aroma: biochemistry and possible mechanisms for control of important aroma components. *Horticultural Science*, 35, 1013-1021.
- Baranska, M., Schütze, W., & Schulz, H. (2006). Determination of Lycopene and  $\beta$ -Carotene Content in Tomato Fruits and Related Products: Comparison of FT-Raman, ATR-IR, and NIR Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 78(24), 8456–8461. <https://doi.org/10.1021/ac061220j>
- Barba, F.J., Rosello-Soto, E., Marszałek, K., Kovacevic, D.B., Jambrak, A.R., Lorenzo, J.M., Chemat, F., Putnik, P. (2019). Green food processing: concepts, strategies, and tools. In Chemat, F., & Vorobiev, E. (Eds.). (2019). *Green food processing techniques* (pp.1-21) 1st ed. London: Academic Press.
- Barringer, S. A. (2004). Vegetables: Tomato Processing. In J. S. Smith & Y. H. Hui (Eds.), *Food Processing* (pp. 473–490). Ames: Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9780470290118.ch29>
- Beecher, G. R. (1998). Nutrient Content of Tomatoes and Tomato Products. *Experimental Biology and Medicine*, 218(2), 98–100. <https://doi.org/10.3181/00379727-218-44282a>
- Bendini, A., Vallverdú-Queralt, A., Valli, E., Palagano, R., Lamuela-Raventos, R. M. & Toschi, T. G. (2017). Italian and Spanish commercial tomato sauces for pasta dressing: Study of sensory and head-space profiles by Flash Profiling and solid-phase microextraction-gas chromatography-

- mass spectrometry: Sensory and head-space profiles of Italian and Spanish tomato sauces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(10), 3261–3267.  
<https://doi.org/10.1002/jsfa.8174>
- Bertrand, D. (2008). SAISIR-Package of function for chemometrics in the MATLAB<sup>®</sup> environment.  
<http://easy-chemometrics.fr>
- Bezman, Y., Mayer, F., Takeoka, G. R., Buttery, R. G., Ben-Oliel, G., Rabinowitch, H. D. & Naim, M. (2003). Differential Effects of Tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) Matrix on the Volatility of Important Aroma Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 722–726.  
<https://doi.org/10.1021/jf020892h>
- Birtić, S., Ginies, C., Causse, M., Renard, C. M. G. C. & Page, D. (2009). Changes in Volatiles and Glycosides during Fruit Maturation of Two Contrasted Tomato (*Solanum lycopersicum*) Lines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(2), 591–598.  
<https://doi.org/10.1021/jf8023062>
- Boukobza, F., Dunphy, P. J. & Taylor, A. J. (2001). Measurement of lipid oxidation-derived volatiles in fresh tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 23(2), 117–131.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(01\)00122-3](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(01)00122-3)
- Boylston, T.D. (2010) Temperate Fruit Flavor Juice Flavors In Y.H. Hui (Ed), *Handbook Of Fruit And Vegetable Flavors* (pp.451-462). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Buergy, A., Rolland-Sabaté, A., Leca, A., Falourd, X., Foucat, L., & Renard, C. M. G. C. (2021). Pectin degradation accounts for apple tissue fragmentation during thermomechanical-mediated puree production. *Food Hydrocolloids*, 120, 106885.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106885>
- Burdock, G. A. & Fenaroli, G. (2010). *Fenaroli's Handbook Of Flavor Ingredients (6th Ed)*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group.
- Bureau, S., Ruiz, D., Reich, M., Gouble, B., Bertrand, D., Audergon, J.-M., & Renard, C. M. G. C. (2009). Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. *Food Chemistry*, 115(3), 1133–1140.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.100>
- Burgot, G. & Pellerin, F. (2003). Microextraction en phase solide (SPME). *Techniques de l'ingénieur*, 23 (430) 1-19. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/chromatographie-et-techniques-separatives-42385210/microextraction-en-phase-solide-spme-p1430/>

- Buttery, R. G., Seifert, R. M., Guadagni, D. G., & Ling, L. C. (1971). Characterization of additional volatile components of tomato. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19(3), 524–529. <https://doi.org/10.1021/jf60175a011>
- Buttery, R. G., Teranishi, R. & Ling, L. C. (1987). Fresh tomato aroma volatiles: A quantitative study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35(4), 540–544. <https://doi.org/10.1021/jf00076a025>
- Buttery, R.G., Teranishi, R., Flath, R.A., Ling, L.C. (1989) Fresh Tomato Volatiles Composition and Sensory Studies In: R. Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: Trends and Developments* (pp. 213-222). Washington : American Chemical Society.
- Buttery, R. G., Teranishi, R., Ling, L. C. & Turnbaugh, J. G. (1990) Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(1), 336–340. <https://doi.org/10.1021/jf00091a074>
- Buttery, R. G., Teranishi, R., Ling, L. C., Kensinton, Turnbaugh, J. G. (1991) Cooked tomato flavour. United States patent n. 5064,673.
- Buttery, R. G. & Ling, L. C. (1993) a. Volatile Components of Tomato Fruit and Plant Parts: Relationship and Biogenesis. In R. Teranishi, R. G. Buttery, & H. Sugisawa (Eds.), *Bioactive Volatile Compounds from Plants* (Vol. 525, pp. 23–34). American Chemical Society Series
- Buttery, R. G. & Ling, L. C. (1993) b. Enzymatic production of volatiles in tomatoes, p.137-146. In P.Schreier & P. Winterhalter (Eds) *Flavor precursors*. (pp.137-146) Wheaton, Allured Publications.
- Buttery, R. (1999) Flavor Chemistry and Odor Thresholds In: Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.353-366). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers
- Bramley, P. M. (2002). Regulation of carotenoid formation during tomato fruit ripening and development. *Journal of Experimental Botany*, 53(377), 2107–2113. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf059>
- Branthome, F. (2011) « La tomate transformée » présentation réalisée à la Société Nationale Interprofessionnelle de la Tomate. Disponible en ligne : <http://www.sonito.fr/page.php?theme=2&class=14> Consulté le :15/01/2021.
- Branthome, F.X., (2020). Global Trade of Tomato Products in 2018/2019 Publié le 07/05/2020 sur le site Tomato News. Disponible sur: [http://www.tomatonews.com/en/global-trade-of-tomato-products-in-20182019\\_2\\_1018.html](http://www.tomatonews.com/en/global-trade-of-tomato-products-in-20182019_2_1018.html) Consulté le: 15/01/2021.

Brennan, J.G. (2006). Evaporation and Dehydration in J.G. Brennan (Ed), *Food Processing Handbook* (pp.71-121). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA

Brennan, J.G. & Day, P.F. (2006) Packaging in J.G. Brennan (Ed), *Food Processing Handbook* (pp.291-350). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA

## C

Cacho, J., & Ferreira, V. (2010) The aroma of wine In Y.H. Hui (Ed), *Handbook of Fruit and Vegetable Flavors* (pp.303-318). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Canon, F. (2013) Ne dites plus goût, mais flaveur. Publication INRAE. <https://hal.inrae.fr/hal-02805049/document> Consulté le: 17/10/2020.

Canteri, M. H. G., Moreno, L., Wosiacki, G., & Scheer, A. de P. (2012). Pectina: Da matéria-prima ao produto final. *Polímeros*, 22(2), 149–157. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000024>

Castro, I., Teixeira, J. A., Salengke, S., Sastry, S. K., & Vicente, A. A. (2003). The influence of field strength, sugar and solid content on electrical conductivity of strawberry products *Journal of Food Process Engineering*, 26(1), 17–29. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2003.tb00587.x>

Causse, M., Saliba-Colombani, V., Lecomte, L., Duffe, P., Rousselle, P., & Buret, M. (2002). QTL analysis of fruit quality in fresh market tomato: A few chromosome regions control the variation of sensory and instrumental traits. *Journal of Experimental Botany*, 53(377), 2089-2098. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf058>

Causse, M., Saliba-Colombani, V., Lesschaeve, I., & Buret, M. (2001). Genetic analysis of organoleptic quality in fresh market tomato. 2. Mapping QTLs for sensory attributes: *Theoretical and Applied Genetics*, 102(2–3), 273–283. <https://doi.org/10.1007/s001220051644>

Cerny, C. (2015) The role of sulfur chemistry in thermal degradation In J.K. Parker, S. Elmore, L. Methven et al (Eds) *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (pp.187-210). Cambridge: Woodhead Publishing.

Ciruelos, A., González, C., Latorre, A., Ruiz, R. M., & Rodríguez, A. (2001). Effect of heat treatment on the pectins of tomatoes during tomato paste manufacturing. *Acta Horticulturae*, 542, 181–186. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2001.542.22>

- Ciprovica, I., Raits, E., & Kirse-Ozolina, A. (2019). *Designing of thermal treatment parameters for tomato sauces*. 18th International Scientific Conference Engineering for Rural Development. <https://doi.org/10.22616/ERDev2019.18.N119>
- Colle, I., Van Buggenhout, S., Van Loey, A., & Hendrickx, M. (2010). High pressure homogenization followed by thermal processing of tomato pulp: Influence on microstructure and lycopene in vitro bioaccessibility. *Food Research International*, 43(8), 2193–2200. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.07.029>
- Chen, G. (2004). Identification of a Specific Isoform of Tomato Lipoxygenase (TomloxC) Involved in the Generation of Fatty Acid-Derived Flavor Compounds. *Plant Physiology*, 136(1), 2641–2651. <https://doi.org/10.1104/pp.104.041608>
- Cheng, H. M., Koutsidis, G., Lodge, J. K., Ashor, A., Siervo, M., & Lara, J. (2017). Tomato and lycopene supplementation and cardiovascular risk factors: A systematic review and meta-analysis. *Atherosclerosis*, 257, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2017.01.009>
- Chillet, P. (2011). *Opérations unitaires en génie biologique: Tome 2, La pasteurisation*. Collection Biotech CNDP-CRDP. <https://books.google.fr/books?id=i4-KtgAACAAJ> Bordeaux : Canopé. (109p).
- CFT -Group Choppers, Extractors And Refiners. Siteweb représentant commercial équipement industriel. Disponible en ligne : <https://www.cft-group.com/machine-categories/choppers-extractors-refiners/#eldorado> Consulté le : 12/09/2020
- CTIFL – Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes (2000) “Tomate – pour un produit de qualité » Hortipratic, 2000.
- CTIFL – Centre technique interprofessionnel des fruits et légumes (2011) « Tomate – Qualité et préférences. Hortipratic, 2011.
- Croteau, R., Kutchan, T. M., & Lewis, N. G. (2000). Natural Products (Secondary Metabolites). *Journal of Biochemistry and Molecular Biology of Plants*, 24, 1250–1319.
- Croteau, R., & Karp, F. (1994) Origin of Natural Odorants In P.M. Müller & D. Lamparsky (Eds) *Perfumes – Arts, Science and Technology* (pp.101-126) Glasgow: Springer Science Business Media.
- Chevalier-Lucia, D., Picart-Palmade, L. (2019) High-pressure homogenization in food processing. In: Chemat, F., & Vorobiev, E. (Eds.). *Green food processing techniques* (pp.139-159) 1st ed. Elsevier.

- Chung, T.-Y., Hayase, F. & Kato, H. (1983). Volatile Components of Ripe Tomatoes and Their Juices, Purées and Pastes. *Agricultural and Biological Chemistry*, 47(2), 343–351. <https://doi.org/10.1080/00021369.1983.10865633>
- Christensen, L.P., Edelenbos, M. & Kreuzmann, S. (2007) Fruits and Vegetables of Moderate Climate in R.G. Berger (Ed) *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*, (pp. 135-177). Heidelberg: Springer-Verlag.
- Colle, I. J. P., Lemmens, L., Van Buggenhout, S., Met, K., Van Loey, A. M., & Hendrickx, M. E. (2013). Processing tomato pulp in the presence of lipids: The impact on lycopene bioaccessibility. *Food Research International*, 51(1), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.11.024>
- Cortina, P. R., Asis, R., Peralta, I. E., Asprelli, P. D. & Santiago, A. N. (2016). Determination of Volatile Organic Compounds in Andean Tomato Landraces by Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160142>
- Costa, J. M., & Heuvelink, E. (2018). The global tomato industry. In E. Heuvelink (Ed.), *Tomatoes* (2nd ed., pp. 1–26). Boston: CABI. <https://doi.org/10.1079/9781780641935.0001>
- Cremer, D. R., & Eichner, K. (2000). Formation of Volatile Compounds during Heating of Spice Paprika (*Capsicum annum*) Powder. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2454–2460. <https://doi.org/10.1021/jf991375a>
- Crouzet, J. (19988). Arômes alimentaires. In *Techniques de l'ingénieur Procédés biochimiques et chimiques en agroalimentaire: Procédés chimie - bio - agro | Agroalimentaire*. (Issue ref. article F4100V1). Editions T.I. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/additifs-et-adjuvants-alimentaires-42426210/aromes-alimentaires-f4100/>

## D

- Davies, J. N., Hobson, G. E., & McGlasson, W. B. (1981). The constituents of tomato fruit—The influence of environment, nutrition, and genotype. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 15(3), 205–280. <https://doi.org/10.1080/10408398109527317>
- Darvishi, H. (2012). Ohmic Heating Behaviour and Electrical Conductivity of Tomato Paste. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 2(9), 1000167. <https://doi.org/10.4172/2155-9600.1000167>

Dede, S., Alpas, H., & Bayındırlı, A. (2007). High hydrostatic pressure treatment and storage of carrot and tomato juices: Antioxidant activity and microbial safety. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(5), 773–782. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2758>

Delcarte, J., Fauconnier, M.-L., Hoyaux, P., Jacques, P., Thonart, P., & Marlier, M. (2000). Revue bibliographique: L'hydroperoxyde lyase. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 4(3) 157-167.  
<https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/18274/1/delcarte%20base%202000.pdf>

## E

Elmore, J.S. (2015) a Extraction techniques for analysis of aroma compounds In J.K. Parker, S. Elmore, L. Methven et al (Eds) *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (pp.31-46). Cambridge: Woodhead Publishing.

Elmore, J.S. (2015) b Aroma extract analysis In J.K. Parker, S. Elmore, L. Methven et al (Eds) *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (pp.47-62). Cambridge: Woodhead Publishing.

Erba, D., Casiraghi, M. C., Ribas-Agustí, A., Cáceres, R., Marfà, O., & Castellari, M. (2013). Nutritional value of tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.) grown in greenhouse by different agronomic techniques. *Journal of Food Composition and Analysis*, 31(2), 245–251.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.05.014>

## F

Fadavi, A., Yousefi, S., Darvishi, H., & Mirsaeedghazi, H. (2018). Comparative study of ohmic vacuum, ohmic, and conventional-vacuum heating methods on the quality of tomato concentrate. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 47, 225–230.  
<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.03.004>

FAO/WHO World Health Organisation Codex Alimentarius Commission. (1981). Codex alimentarius: « Norme Codex Pour Les Concentrés De Tomate Traités (CODEX STAN 57-1981) » Rome: World Health Organisation: Food and Agriculture Organisation of the United Nations.

- Farneti, B., Alarcón, A. A., Cristescu, S. M., Costa, G., Harren, F. J. M., Holthuysen, N. T. E. & Woltering, E. J. (2013). Aroma volatile release kinetics of tomato genotypes measured by PTR-MS following artificial chewing. *Food Research International*, 54(2), 1579–1588. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.09.015>
- Feudo, G. L., Macchione, B., Naccarato, A., Sindona, G. & Tagarelli, A. (2011). The volatile fraction profiling of fresh tomatoes and triple concentrate tomato pastes as parameter for the determination of geographical origin. *Food Research International*, 44(3), 781–788. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.01.017>
- Fernandez, X. & Cabrol-Bass, D. (2007). Analyse des arômes . In *Techniques de l'ingénieur Procédés biochimiques et chimiques en agroalimentaire: Procédés chimie - bio - agro | Agroalimentaire*. (Issue ref. article P3233 V1). Editions T.I. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/biochimie-alimentaire-analyses-et-alimentation-humaine-42470210/analyse-des-aromes-p3233/>
- FranceAgriMer (2019). Les chiffres -clés de la filière Fruits & Légumes frais et transformés en 2019. Les chiffres -clés de la filière Fruits & Légumes frais et transformés en 2019 Disponible en : [https://www.franceagrimer.fr/fam/content/download/65522/document/CC-FL-2020-Chiffres-cles\\_FL\\_2019.pdf?version=2](https://www.franceagrimer.fr/fam/content/download/65522/document/CC-FL-2020-Chiffres-cles_FL_2019.pdf?version=2) Consulté le 04/12/2020.
- Frey, O. (2020) AgriData n°5 : la production et la consommation de tomates dans le monde. Publié le 14/05/2020 <https://olivierfrey.com/agridata-n5-la-production-et-la-consommation-de-tomates-dans-le-monde/> Consulté le 04/12/2020.

## G

- Galicia-Cabrera, R.M. (2007). Tomato Processing in Y. H. Hui (Ed) *Handbook of Food Products Manufacturing*. (pp. 1091-1106) New Jersey: John Wiley & Sons.
- Gatfield, I.L (1999) Biotechnological Production of Natural Flavor Materials In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.211-228). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers

- Gargouri, M., Akacha, N. B., Kotti, F., & Rejeb, I. B. (2008). Voie de la lipoxygénase: Valorisation d'huiles végétales et biosynthèse de flaveurs. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 12(2), 185-202.
- Garcia, E., & Barrett, D. M. (2006). Evaluation of processing tomatoes from two consecutive growing seasons: quality attributes, peelability and yield: processing tomato: attributes, peeling and product yield. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30(1), 20–36. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2005.00044.x>
- Gautier, H., Diakou-Verdin, V., Bénard, C., Reich, M., Buret, M., Bourgaud, F., Poëssel, J. L., Caris-Veyrat, C., & Génard, M. (2008). How Does Tomato Quality (Sugar, Acid, and Nutritional Quality) Vary with Ripening Stage, Temperature, and Irradiance? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(4), 1241–1250. <https://doi.org/10.1021/jf072196t>
- GENEMCO Manuel d'utilisation: 1990 Rossi & Catelli Hot Break Enzyme Deactivator Siteweb représentant commercial équipement industriel. <http://www.genemco.com/catalog/pdf/AACA2052v5rossicatelli.pdf>
- Goodman, C.I., Fawcett, S., & Barringer, S.A. (2002). Flavor, viscosity, and color analyses of hot and cold break tomato juices. *Journal of Food Science*, 67, 404-408.
- Gómez, R., Costa, J., Amo, M., Alvarruiz, A., Picazo, M., & Pardo, J. E. (2001). Physicochemical and colorimetric evaluation of local varieties of tomato grown in SE Spain: Quality of tomato varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(11), 1101–1105. <https://doi.org/10.1002/jsfa.915>
- González, J.I.M. , Torres, C.C., García, I.L. Tomate de industria - Série Agricultura v.13 in Borrego, J.V.M. , SORIA, C.B. Cultivos hortícolas al aire libre Cajamar Caja Rural, Espagne 2016. (pp. 437 -470) Disponible en : <https://publicacionescajamar.es/uploads/cultivos-horticolos-al-aire-libre/17-cultivos-horticolos-al-aire-libre.pdf> Consulté le 08/01/2021.
- Ghizzoni, C. (2019). Volatile Taste/Odour Active Compounds and Aroma Generation in S. Porretta (Ed), *Tomato Products in Food Chemistry Function and Analysis No.09 - Tomato Chemistry, Industrial Processing and Product Development* (pp. 114 -138). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Gonda, I., Bar, E., Portnoy, V., Lev, S., Burger, J., Schaffer, A. A., Tadmor, Y., Gepstein, S., Giovannoni, J. J., Katzir, N. & Lewinsohn, E. (2010). Branched-chain and aromatic amino acid catabolism

into aroma volatiles in *Cucumis melo* L. fruit. *Journal of Experimental Botany*, 61(4), 1111–1123. <https://doi.org/10.1093/jxb/erp390>

Gould, W. A. (1992) *Tomato Pulp and Paste Manufacture* In Gould, W. A. (Ed). *Tomato production, processing & technology*, Maryland: CTI Publications 10. (pp.210-231).

Grasselly D., Navez B., Letard M., 2000. *Tomate, pour un produit de qualité*. Hortipratic. Ctifl Editions, Paris, 222 p.

## H

Hayase F., Chung T. & Kato H. (1984) Changes in Volatile Components of Tomato Fruits During Ripening. *Food Chemistry* (14), 113-124.

Harker, F. R., Redgwell, R. J., Hallett, I. C., Murray, S. H., & Carter, G. (2010). Texture of Fresh Fruit. In J. Janick (Ed.), *Horticultural Reviews* (pp. 121–224). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470650646.ch2>

Hatula, T., & Granroth, B. (1974). Formation of dimethyl sulphide from S-methylmethionine in onion seedlings (*Allium cepa*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25(12), 1517–1521. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740251212>

Heredia, A., Peinado, I., Rosa, E. & Andrés, A. (2010). Effect of osmotic pre-treatment and microwave heating on lycopene degradation and isomerization in cherry tomato. *Food Chemistry*, 123, 92–98.

Henry, W. (1853) Experiments on the quantity of gases absorbed by water. Communicated by the Right Hon. Sir Joseph Banks. Royal Society Publishing.

Ho, C.-T.; Zheng, X.; Li, S. (2015). Tea aroma formation. *Food Science and Human Wellness*, (4)19. pp.9-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fshw.2015.04.001>

Hodge, J. E. (1953). Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1(15), 928–943. <https://doi.org/10.1021/jf60015a004>

Hofmann, T., Münch, P., & Schieberle, P. (2000). Quantitative Model Studies on the Formation of Aroma-Active Aldehydes and Acids by Strecker-Type Reactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(2), 434–440. <https://doi.org/10.1021/jf990954c>

Husain, Q. (2010) Chemistry and Biochemistry of Some Vegetable Flavors In Y.H. Hui (Ed), *Handbook Of Fruit And Vegetable Flavors* (pp.575-626). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Hussain, S. Z., & Maqbool, K. (2014). GC-MS: Principle, Technique and its application in Food Science. *International Journal Current Science*, 13, 116-126

## I

Iijima, Y. (2010) Metabolic Factory for Flavors in Fruits and Vegetables In Y.H. Hui (Ed), *Handbook Of Fruit And Vegetable Flavors* (pp.705-728). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Iwasaki Y., Otagiri Y., Obata A., & Iijima Y. (2020). Changes in the Volatile Profiles of Commercial Straight Pressed Tomato Juice Upon Heating. *Japan Journal of Food Engineering*, 21(2), 63–74.  
<https://doi.org/10.11301/jsfe.20570>

## J

Jiang, Y., Song, J. (2010) Fruits and Fruit Flavor: Classification and Biological Characterization. In Y.H. Hui (Ed), *Handbook Of Fruit And Vegetable Flavors* (pp.03-24). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Jo, Y., Benoist, D. M., Barbano, D. M., & Drake, M. A. (2018). Flavor and flavor chemistry differences among milks processed by high-temperature, short-time pasteurization or ultra-pasteurization. *Journal of Dairy Science*, 101(5), 3812–3828.  
<https://doi.org/10.3168/jds.2017-14071>

## K

Kato, H., Rhue, M.R., Nishimura, T. (1989) Role of free amino acids and peptides in food taste In Teranishi et al. *Flavor Chemistry*. ACS Symposium series; American Chemical Society: Washington, DC. 13 (pp. 158-174). <https://doi.org/10.1021/bk-1989-0388.ch013>

- Kelebek, H., Kesen, S., Sonmezdag, A. S., Cetiner, B., Kola, O., & Selli, S. (2018). Characterization of the key aroma compounds in tomato pastes as affected by hot and cold break process. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(4), 2461–2474. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9863-8>
- KONICA-MINOLTA (2017) « Analyse des couleurs, parlons clair » Disponible en ligne : <https://www.konicaminolta.eu/fr/instruments-de-mesure/connaissances/couleur-et-apparence/analyse-des-couleurs-parlons-clair.html> ; Consulté le 25/05/2021
- Kim, W.-S., Kim, W.-K., Choi, N., Suh, W., Lee, J., Kim, D.-D., Kim, I., & Sung, J.-H. (2018). Development of S-Methylmethionine Sulfonium Derivatives and Their Skin-Protective Effect against Ultraviolet Exposure. *Biomolecules & Therapeutics*, 26(3), 306–312. <https://doi.org/10.4062/biomolther.2017.109>
- Knoerzer, K., Buckow, R., Sanguansri, P., & Versteeg, C. (2010). Adiabatic compression heating coefficients for high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures – A combined experimental and numerical approach. *Journal of Food Engineering*, 96(2), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.07.017>
- Kováts, E. (1958). Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helvetica Chimica Acta*, 41(7), 1915–1932. <https://doi.org/10.1002/hlca.19580410703>
- Krebbes, B., Matser, A. M., Hoogerwerf, S. W., Moezelaar, R., Tomassen, M. M. M., & van den Berg, R. W. (2003). Combined high-pressure and thermal treatments for processing of tomato puree: Evaluation of microbial inactivation and quality parameters. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 4(4), 377–385. [https://doi.org/10.1016/S1466-8564\(03\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S1466-8564(03)00045-6)
- Kreissl, J. & Schieberle, P. (2017). Characterization of Aroma-Active Compounds in Italian Tomatoes with Emphasis on New Odorants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(25), 5198–5208. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01108>
- Krumbein, A. & Auerswald, H. (1998). Characterization of aroma volatiles in tomatoes by sensory analyses. *Nahrung* 42 (6), 395-399.
- Krüss, A. Optronic GmbH (2013) “Measuring ripeness in the fruit and vegetable industry -measuring Brix using refractrometry - Application Report AP130422.001” Disponible en ligne: [http://www.kruess.com/documents/Applikationsberichte/Brixmessung\\_Refraktometrie\\_en.pdf](http://www.kruess.com/documents/Applikationsberichte/Brixmessung_Refraktometrie_en.pdf) Consulté le 25/05/2021

- Kubo, M. T. K., Augusto, P. E. D., & Cristianini, M. (2013). Effect of high pressure homogenization (HPH) on the physical stability of tomato juice. *Food Research International*, 51(1), 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.12.004>
- Kubo, M. T. K., Rojas, M.L., Miano, A.C., Augusto, P.E.D. Rheological properties of tomato products (2019). in S. Porretta (Ed), *Tomato Products in Food Chemistry Function and Analysis No.09 - Tomato Chemistry, Industrial Processing and Product Development* (pp. 3 -25). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Kuntom, A. & Ariffin, A.A. (2010). Flavors of Palm Oil in Y.H.Hui (Ed), *Handbook Of Fruit And Vegetable Flavors* (pp.1051-1070). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

## L

- Landy, P., Boucon, C., Kooyman, G. M., Musters, P. A. D., Rosing, E. A. E., de Joode, T., Laan, J. & Haring, P. G. M. (2002). Sensory and Chemical Changes in Tomato Sauces during Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11), 3262–3271. <https://doi.org/10.1021/jf011249i>
- Legifrance Arrêté du 3 décembre 1993 portant application du décret n° 93-1130 du 27 septembre 1993 concernant l'étiquetage relatif aux qualités nutritionnelles des denrées alimentaires. Annexe I. Disponible sur : <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/LEGITEXT000006060365/> Consulté le 14/05/2021.
- Lee, S.-Y., Sagong, H.-G., Ryu, S., & Kang, D.-H. (2012). Effect of continuous ohmic heating to inactivate Escherichia coli O157:H7, Salmonella Typhimurium and Listeria monocytogenes in orange juice and tomato juice: Continuous ohmic heating for inactivating foodborne pathogens. *Journal of Applied Microbiology*, 112(4), 723–731. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05247.x>
- Lê, S., Josse, J., & Husson, F. (2008). FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 25(1), 1-18. <https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01>
- Lê, S., & Husson, F. (2008). Sensominer: A Package For Sensory Data Analysis. *Journal of Sensory Studies*, 23(1), 14–25. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2007.00137.x>
- Lê, S., Lê, T.M., & Cadoret, M. (2015). Napping and sorted Napping as a sensory profiling technique in Delarue, J., Lawlor, J.B.; Rougeaux, M. (Eds) *Rapid Sensory Profiling Techniques Applications*

- in New Product development and Consumer Research Series in Food Science, Technology and Nutrition (pp.197-213) Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781782422587.2.197>
- Leahy, M.M., & Roderick, R.G. (1999) Fruit Flavor Biogenesis In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.275-286). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers
- Lewis, M.J. (2006). Thermal Processing in J.G. Brennan (Ed), *Food Processing Handbook* (pp.33-69). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA
- Linforth, R. S. T., Savary, I., Pattenden, B. & Taylor, A. J. (1994). Volatile compounds found in expired air during eating of fresh tomatoes and in the headspace above tomatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65(2), 241–247. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740650219>
- Lisanti, M. T., Piombino, P., Genovese, A., Pessina, R. & Moio, L. (2008). Traditional Italian tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cultivars and their commercial homologues: Differences in volatile composition. *Italian Journal of Food Science*, (20) 2, pp.333-350.
- Little, D.B., & Croteau, R. (1999) Biochemistry of Essential Oil Terpenes. In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.239-253). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers

## M

- Marković, K., Vahčić, N., Ganić, K. K. & Banović, M. (2007). Aroma volatiles of tomatoes and tomato products evaluated by solid-phase microextraction. *Flavour and Fragrance Journal*, 22(5), 395–400. <https://doi.org/10.1002/ffj.1811>
- Martí, R., Leiva-Brondo, M., Lahoz, I., Campillo, C., Cebolla-Cornejo, J., & Roselló, S. (2018). Polyphenol and L-ascorbic acid content in tomato as influenced by high lycopene genotypes and organic farming at different environments. *Food Chemistry*, 239, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.102>
- Marti, R., Velcárcel, M., Rosello, S., Cebolla-Cornejo, J. (2019). Functional and health promoting properties of tomatoes: It's not just lycopene in S. Porretta (Ed), *Tomato Products in Food Chemistry Function and Analysis No.09 - Tomato Chemistry, Industrial Processing and Product Development* (pp. 285 -303). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Martinez, A. (2018). L'obtention variétale de la tomate d'industrie du point de vue des semenciers  
Publié le 26/03/2018. Disponible dans : <http://www.tomatonews.com/fr/lobtention->

[varietale-de-la-tomate-dindustrie-du-point-de-vue-des-semenciers\\_2\\_318.html](#) Consulté : 10/02/2021

- Mathieu, S., Cin, V. D., Fei, Z., Li, H., Bliss, P., Taylor, M. G., Klee, H. J., & Tieman, D. M. (2009). Flavour compounds in tomato fruits: Identification of loci and potential pathways affecting volatile composition. *Journal of Experimental Botany*, 60(1), 325–337. <https://doi.org/10.1093/jxb/ern294>
- Mirondo, R., & Barringer, S. (2015). Improvement of Flavor and Viscosity in Hot and Cold Break Tomato Juice and Sauce by Peel Removal, *Journal of Food Science*, 80 (1), 171-179. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/1750-3841.12725>
- Moelants, K. R. N., Cardinaels, R., Jolie, R. P., Verrijssen, T. A. J., Van Buggenhout, S., Zumalacarregui, L. M., Van Loey, A. M., Moldenaers, P., & Hendrickx, M. E. (2013). Relation Between Particle Properties and Rheological Characteristics of Carrot-derived Suspensions. *Food and Bioprocess Technology*, 6(5), 1127–1143. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0718-0>
- Mokrzycki, W.; Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey. *Machine Graphics Vision*, 20, 383–411. <https://www.researchgate.net/publication/236023905>
- Motamedzadegan, A., Shahiri Tabarestani, H. (2011) Tomato processing, quality, and nutrition. In: Sinha, N.K. (ed.) *Handbook of Vegetables and Vegetable Processing*, Blackwell Publishing Ltd., Ames, USA. [https://www.researchgate.net/publication/279480934\\_Lycopene\\_content\\_and\\_antioxidant\\_capacity\\_of\\_tomato\\_jam](https://www.researchgate.net/publication/279480934_Lycopene_content_and_antioxidant_capacity_of_tomato_jam)
- Mudahar, G.S., Sidhu, J.S., Minhas, K.S. (1986) Technical note: Effect of low pH preservation on the colour and consistency of tomato juice *Journal of Food Science*, 21, 233-238.

## N

- Naika, S., Jeude, J.L., Goffau, M., Hilmi, M., & Dam, B. (2005) Agrodok 17 – “La culture de la tomate”. Fondation Agromisa et CTA, Wageningen Disponible en ligne : [https://publications.cta.int/media/publications/downloads/1297\\_PDF\\_1.pdf](https://publications.cta.int/media/publications/downloads/1297_PDF_1.pdf)
- Nasir, M. U.; Jabbar, Hussain, S.; Jabbar, S. (2015) Tomato processing, lycopene and health benefits: A review. *Science Letters, Sargodha*, 3(1), 1-5.

## O

- Ladrange, B. ; Bouttie, A.; Thevier, J.M. ; Riquet, J. (OIER SUAMME) (2013) « Tomate sous tunnel – éléments techniques et économiques pour les zones sèches du Languedoc-Roussillon » Chambre d'agriculture Languedoc-Roussillon. [https://occitanie.chambre-agriculture.fr/fileadmin/user\\_upload/National/FAL\\_commun/publications/Occitanie/FTE\\_to\\_mate\\_tunnel\\_2013.pdf](https://occitanie.chambre-agriculture.fr/fileadmin/user_upload/National/FAL_commun/publications/Occitanie/FTE_to_mate_tunnel_2013.pdf) Consulté le 25/11/2020
- Osorio, S., Munoz, C., & Valpuesta, V. (2010) Physiology and Biochemistry of Fruit Flavors In Y.H. Hui (Ed), *Handbook of Fruit and Vegetable Flavors* (pp.25-44). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Olives, A.I, Martin, M.A, Castillo, B., & Torija, M.E., (2008) Assaying vitamins and micronutrients in tomato in Preedy, V. R., & Watson, R. R. (Eds.). *Tomatoes and Tomato Products: Nutritional, Medicinal and Therapeutic Properties* (1st ed.). (p.537- 583) CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439843390>

## P

- Page, D., Labadie, C., Reling, P., Bott, R., Garcia, C., Gaillard, C., Fourmaux, B., Bernoud-Hubac, N., Goupy, P., Georgé, S., & Caris-Veyrat, C. (2019). Increased diffusivity of lycopene in hot break vs. Cold break purees may be due to bioconversion of associated phospholipids rather than differential destruction of fruit tissues or cell structures. *Food Chemistry*, 274, 500–509. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.062>
- Pagès, J., Cadoret, M., & Lê, S. (2010). The sorted napping: a new holistic approach in sensory evaluation: sorted napping. *Journal of Sensory Studies*, 25(5), 637–658. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2010.00292.x>
- Pagès, J. (2005). Collection and analysis of perceived product inter-distances using multiple factor analysis: Application to the study of 10 white wines from the Loire Valley. *Food Quality and Preference*, 16(7), 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2005.01.006>
- Pagès, J. (2002). Analyse Factorielle Multiple Appliquée Aux Variables Qualitatives et Aux Données Mixtes. *Revue de Statistique Appliquée*, 4, 5–37.

- Papet, Y., Brunet, B., & Mura, P. (2010). Headspace (HS) et micro-extraction en phase solide (SPME). Théorie et applications. *Annales de Toxicologie Analytique*, 22(2), 75–79. <https://doi.org/10.1051/ata/2010022>
- Parker, J.K. (2015) Thermal generation of aroma In J.K. Parker, S. Elmore, L. Methven et al (Eds) *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (pp.151-186). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Pawliszyn, J., Pawliszyn, B. & Pawliszyn, M. (1997). Solid Phase Microextraction (SPME). *The Chemical Educator*, 2(4), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00897970137a>
- Pawliszyn, J (1999) a J. Pawliszyn (Ed) Calibration and quantitation by SPME *Applications of Solid Phase Microextraction* (pp.1-2). RSC Chromatography Monographs <https://doi.org/10.1039/9781847550149-FP017>
- Pawliszyn, J (1999) b J. Pawliszyn (Ed) Quantitative aspects of SPME *Applications of Solid Phase Microextraction* (pp.3-21). RSC Chromatography Monographs <https://doi.org/10.1039/9781847550149-FP017>
- Petro-Turza, M. (1986). Flavor of tomato and tomato products. *Food Reviews International*, 2(3), 309–351. <https://doi.org/10.1080/87559128609540802>
- Porretta, S., Birzi, A., Ghizzoni, C., & Vicini, E. (1995). Effects of ultra-high hydrostatic pressure treatments on the quality of tomato juice. *Food Chemistry*, 52(1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)P4178-I](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)P4178-I)

## R

- Rambla, J. L., Tikunov, Y. M., Monforte, A. J., Bovy, A. G. & Granell, A. (2013). The expanded tomato fruit volatile landscape. *Journal of Experimental Botany*, 65(16), 4613–4623. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru128>
- Rambla, J. L., Alfaro, C., Medina, A., Zarzo, M., Primo, J. & Granell, A. (2015). Tomato fruit volatile profiles are highly dependent on sample processing and capturing methods. *Metabolomics*, 11(6), 1708–1720. <https://doi.org/10.1007/s11306-015-0824-5>
- Rani, U., & Bains, G. S. (1987). Flow behaviour of tomato ketchups. *Journal of Texture Studies*, 18(2), 125–135. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1987.tb00574.x>

- Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., & Simal-Gándara, J. (2013). Concentrations of aroma compounds and odor activity values of odorant series in different olive cultivars and their oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(22), 5252–5259.
- Reineccius, G. (2006) a Flavor Analysis In G. Reineccius (Ed), *Flavor Chemistry and Technology* (pp. 33-72) Boca Raton: CRC Press.
- Reineccius, G. (2006) b Flavor Formation in Fruits and Vegetables In G. Reineccius (Ed), *Flavor Chemistry and Technology* (pp. 73-102) Boca Raton: CRC Press.
- Reineccius, G. (2006) c Changes in Food Flavor Due to Processing In G. Reineccius (Ed), *Flavor Chemistry and Technology* (pp. 103-138) Boca Raton: CRC Press.
- Reineccius, G.A. (1999) Kinetics of Flavor Formation during Maillard Browning In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.345-366). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers
- Renard, C. M. G. C., Ginies, C., Gouble, B., Bureau, S. & Causse, M. (2013). Home conservation strategies for tomato (*Solanum lycopersicum*): Storage temperature vs. duration – Is there a compromise for better aroma preservation? *Food Chemistry*, 139(1–4), 825–836. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.038>
- Richard, S. B., Bowman, M. E., Kwiatkowski, W., Kang, I., Chow, C., Lillo, A. M., Cane, D. E., & Noel, J. P. (2001). Structure of 4-diphosphocytidyl-2-C-methylerythritol synthetase involved in mevalonate-independent isoprenoid biosynthesis. *Nature Structural Biology*, 8(7), 641-648.
- Riley, J.C.M & Thompson, J.E. (1998). Ripening-induced acceleration of volatile aldehyde generation following tissue disruption in tomato fruit. *Physiologia Plantarum*, 104, 571-579.
- Riley, J.C.M., Willemot, C., & Thompson, J.E. (1996). Lipoxygenase and hydroperoxide lyase activities in ripening tomato fruit. *Post-Harvest Biology and Technology*, 7, 97-107.
- Rizzi, G.P. (1999) The Strecker Degradation and Its Contribution to Food Flavor In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.335-343). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers
- Ruiz, J. J., Alonso, A., García-Martínez, S., Valero, M., Blasco, P. & Ruiz-Bevia, F. (2005). Quantitative analysis of flavour volatiles detects differences among closely related traditional cultivars of tomato: Quantitative analysis of flavour volatiles in traditional tomato cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(1), 54–60. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1879>

- Ruiz, M.A.D. & Rodriguez, M.S. (2014) Parametros de Calidad Externa en la Industria Agroalimentaria in Negocio Agroalimentario y Cooperativo Fichas de transferencia Cajamar Caja Rural, n°003, 2014. Disponible sur :  
<https://www.cajamar.es/pdf/bd/agroalimentario/innovacion/investigacion/documentos-y-programas/003-calidad-externa-1401191044.pdf> Consulté le 24/01/21.
- Rojas, M.L., Miano, A.C., Kubo, M. T. K., Augusto, P.E.D. (2019). The use of non-conventional technologies for processing tomato products: High power ultrasound, high-pressure homogenization, high hydrostatic pressure and pulsed electric fields Generation in S. Porretta (Ed), *Tomato Products in Food Chemistry Function and Analysis No.09 - Tomato Chemistry, Industrial Processing and Product Development* (pp. 201 -230). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Rodrigues, R.M., Genisheva, Z., Rocha, C.M.R., Teixeira, A., Vicente, A.A., & Pereira, R.N. (2019) Ohmic heating for preservation, transformation, and extraction. In Chemat, F., & Vorobiev, E. (Eds.). *Green food processing techniques* (pp.159-192) 1st ed London: Elsevier.
- Roudot-Algaron, F. (1996). Le goût des acides aminés, des peptides et des protéines : Exemple de peptides sapides dans les hydrolysats de caséines. *Le Lait*, 76(4), 313–348.  
<https://doi.org/10.1051/lait:1996425> Consulté le: 18/03/2020

## S

- Salles, C. (2008) Tomato and flavor In: R, Preedy, R. Watson (Eds) *Tomatoes and Tomato Products - Nutritional, Medicinal and Therapeutic Properties* (pp.85–110) Science Publishers.
- Saliba-Colombani, V., Causse, M., Langlois, D., Philouze, J., & Buret, M. (2001). Genetic analysis of organoleptic quality in fresh market tomato. 1. Mapping QTLs for physical and chemical traits: *Theoretical and Applied Genetics*, 102(2–3), 259–272.  
<https://doi.org/10.1007/s001220051643>
- Sandei, L., Cocconi, E., Stingone, C., Vitelli, R., Bandini, M., Sannino, A., Savini, S., Zanotti, A., & Zoni, C. (2019). Assessment of premium quality factors (nutritional, functional and taste) for five Italian tomato cultivars and relative diced tomatoes products. *Acta Horticulturae*, 1233, 247–254. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2019.1233.34>

- Sanz, C. & Perez, A.G., (2010). Plant Metabolic Pathways and Flavor Biosynthesis in Y.H.Hui (Ed), *Handbook Of Fruit And Vegetable Flavors* (pp.129-155). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Salunkhe, D.K., Jadhav, S.J., & Yu, M.H. (1974). Quality and Nutritional Composition of Tomato Fruit as Influenced by Certain Biochemical and Physiological Changes. *Plant Foods for Human Nutrition*, 24, 85-113.
- Schwab, W., Davidovich-Rikanati, R., & Lewinson, E. (2008). "Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. *The Plant Journal*, 54, 712-732.
- Schieberle, P. (1995). New Developments in Methods for Analysis of Volatile Flavor Compounds and their Precursors. In *Characterization of Food* (pp. 403–431). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044481499-9/50018-4>
- Schieberle, P.; Hoffman, T., Münch, P., (2000). Studies on potent aroma compounds generated in Maillard-type reactions using the odor-activity-value concept. in S. J. Risch, & C.-T Ho. (Eds.). *Flavor Chemistry: Industrial and Academic Research* (Vol. 756 pp. 133-150). Washington: American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0756>
- Schieberle, P., & Engel, W. (2002). Characterization of novel, sulfur-containing Maillard flavor compounds. *International Congress Series*, 1245, 229–233. [https://doi.org/10.1016/S0531-5131\(02\)00926-3](https://doi.org/10.1016/S0531-5131(02)00926-3)
- Scherb, J., Kreissl, J., Haupt, S., & Schieberle, P. (2009). Quantitation of S -Methylmethionine in Raw Vegetables and Green Malt by a Stable Isotope Dilution Assay Using LC-MS/MS: Comparison with Dimethyl Sulfide Formation after Heat Treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(19), 9091–9096. <https://doi.org/10.1021/jf901765q>
- Ścibisz, I., Reich, M., Bureau, S., Gouble, B., Causse, M., Bertrand, D., & Renard, C. M. G. C. (2011). Mid-infrared spectroscopy as a tool for rapid determination of internal quality parameters in tomato. *Food Chemistry*, 125(4), 1390–1397. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.012>
- Sesso H.D., Liu S., Gaziano J.M., & Buring J.E. (2003). Dietary lycopene, tomato-based food products and cardiovascular disease in women. *The Journal of Nutrition*, 133(7), 2336-41. doi: 10.1093/jn/133.7.2336. PMID: 12840203.
- Serrano, M., Zapata, P.J., Guillén, F., Martínez-Romero, D., Castillo, S., & Valero, D. (2008). Post-harvest ripening of tomato. In Preedy, V. R., & Watson, R. R. (Eds.) *Tomatoes and Tomato Products: Nutritional, Medicinal and Therapeutic Properties* (pp. 67-84) 1st ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439843390>

- Servili, M. (2000). Relationships between the volatile compounds evaluated by solid phase microextraction and the thermal treatment of tomato juice: Optimization of the blanching parameters. *Food Chemistry*, 71(3), 407–415. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00187-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00187-4)
- Sieso, V., & Crouzet, J. (1977). Tomato volatile components: effects of processing. *Food Chemistry* 2, 242-252.
- Siegmund, B. (2015) Biogenesis of aroma compounds: flavour formation in fruits and vegetables. In J.K. Parker, S. Elmore, L. Methven et al (Eds) *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (pp.127-149). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Silva, D.J.H, Abreu, F.B., Caliman, F.R.B., Antonio, A.C., & Patel, V.B. (2008). Tomatoes: Origin, Cultivation Techniques and Germplasm Resources in V.R. Preedy & R.R. Watson (Eds.). *Tomatoes and Tomato Products: Nutritional, Medicinal and Therapeutic Properties* (pp. 3-25) 1st ed.. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439843390>
- Souza M.E., Koff, W.J., & Furlanetto, T.W. (2008). Tomato paste and benign prostate hyperplasia. In Preedy, V. R., & Watson, R. R. (Eds.). *Tomatoes and Tomato Products: Nutritional, Medicinal and Therapeutic Properties* (pp. 67-84) 1st ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439843390>
- Shen, J., Tieman, D., Jones, J. B., Taylor, M. G., Schmelz, E., Huffaker, A., Bies, D., Chen, K., & Klee, H. J. (2014). A 13-lipoxygenase, TomloxC, is essential for synthesis of C5 flavour volatiles in tomato. *Journal of Experimental Botany*, 65(2), 419–428. <https://doi.org/10.1093/jxb/ert382>
- Sherkat, F., Luh, B.S. (1977) . “Effect of break temperature on quality of paste, reconstituted juice and sauce made from M-32 tomatoes” *Journal de l’Institut Canadien de Science et Technologie Alimentaire*, 10, 92-96
- SONITO – Société Nationale Interprofessionnelle de la Tomate (2011) « Production de Plein Champ » Disponible en ligne : <http://www.sonito.fr/page.php?theme=2&class=13> Consulté le 14/01/21.
- Spinnler, H.-É. (2008). Transformation et conservation des produits agroalimentaires. In *Techniques de l’ingénieur Procédés biochimiques et chimiques en agroalimentaire: Vol. base documentaire : TIB431DUO*. (Issue ref. article : f3450). Editions T.I. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-biochimiques-et->

[chimiques-en-agroalimentaire-42431210/transformation-et-conservation-des-produits-agroalimentaires-f3450/](https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2017.1159.31)

Stingone, C., Gabrielli, M., Bandini, M., Bolzoni, L. & Sandei, L. (2017). Evaluation of volatile and non-volatile taste and flavour compounds of some Italian tomato cultivars throughout processing. *Acta Horticulturae*, 1159, 215–222.

<https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2017.1159.31>

Hernández Suárez, M., Rodríguez Rodríguez, E. M., & Díaz Romero, C. (2008). Chemical composition of tomato (*Lycopersicon esculentum*) from Tenerife, the Canary Islands. *Food Chemistry*, 106(3), 1046–1056. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.025>

## T

Takeoka, G. (1999) Flavor Chemistry of Vegetables In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp.287-304) New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

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(3), 261–268.

[https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(00\)00143-5](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(00)00143-5)

Tandon, K. S., Baldwin, E. A., Scott, J.W., & Shewfelt, R. L. (2003). Linking sensory descriptors to volatile and nonvolatile components of fresh tomato flavor. *Journal of Food Science*, (68)7, 2366-2371. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb05774.x>

Tikunov, Y. M., de Vos, R. C. H., Gonzalez Paramas, A. M., Hall, R. D., & Bovy, A. G. (2009). A Role for Differential Glycoconjugation in the Emission of Phenylpropanoid Volatiles from Tomato Fruit Discovered Using a Metabolic Data Fusion Approach. *Plant Physiology*, 152(1), 55–70.

<https://doi.org/10.1104/pp.109.146670>

Tikunov, Y., Lommen, A., de Vos, C. H. R., Verhoeven, H. A., Bino, R. J., Hall, R. D. & Bovy, A. G. (2005). A Novel Approach for Nontargeted Data Analysis for Metabolomics. Large-Scale Profiling of Tomato Fruit Volatiles. *Plant Physiology*, 139(3), 1125–1137.

<https://doi.org/10.1104/pp.105.068130>

- Tieman, D., Bliss, P., McIntyre, L. M., Blandon-Ubeda, A., Bies, D., Odabasi, A. Z., Rodríguez, G. R., van der Knaap, E., Taylor, M. G., Goulet, C., Mageroy, M. H., Snyder, D. J., Colquhoun, T., Moskowitz, H., Clark, D. G., Sims, C., Bartoshuk, L. & Klee, H. J. (2012). The Chemical Interactions Underlying Tomato Flavor Preferences. *Current Biology*, 22(11), 1035–1039. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2012.04.016>
- Trad, M., Ginies, C., Gaaliche, B., Renard, C. M. G. C. & Mars, M. (2012). Does pollination affect aroma development in ripened fig [*Ficus carica* L.] fruit? *Scientia Horticulturae*, 134, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2011.11.004>
- Thakur, B.R., Singh, R.K., Nelson, P.E., (1996) Quality attributes of processed tomato products: a review. *Food Reviews International*, 12, 375-401.
- The Good Scents Company - Flavor, Fragrance, Food and Cosmetics Ingredients Information. Disponible en ligne: [www.thegoodscentscompany.com/](http://www.thegoodscentscompany.com/)
- Boldaji, M., Borghei, A. M., Beheshti, B., & Hosseini, S. E. (2014). The process of producing tomato paste by ohmic heating method. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 3598–3606 <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1424-5>
- Tsevdou, M., Gogou, E., Taoukis, P. (2019) High hydrostatic pressure processing of foods. In Chemat, F., & Vorobiev, E. (Eds.) London: *Green food processing techniques* (pp.87-137) 1st ed. Elsevier.

## V

- Verlent, I., Hendrickx, M., Rovere, P., Moldenaers, P., & Loey, A. V. (2006). Rheological Properties of Tomato-based Products after Thermal and High-pressure Treatment. *Journal of Food Science*, 71(3), S243–S248. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb15648.x>
- Vicente, A. A. , Castro, I., & Pereira, R.N., (2016). Ohmic Heating for Food Processing. In D. Sun *Thermal Food Processing* (pp. 459-499) CRC Press
- Viljanen, K., Lille, M., Heiniö, R.-L., & Buchert, J. (2011). Effect of high-pressure processing on volatile composition and odour of cherry tomato purée. *Food Chemistry*, 129(4), 1759–1765. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.06.046>

Vidyarth, S., Li, X., & Pan, Z. (2019). Peeling tomatoes using infrared heating technology Generation in S. Porretta (Ed), *Tomato Products in Food Chemistry Function and Analysis No.09 - Tomato Chemistry, Industrial Processing and Product Development* (pp. 180-200). Cambridge: Royal Society of Chemistry.

## W

Wagner, M., Mellouet, A. G., & Zuber, F. (2016). Traitement thermique en continu de produits pompables. Procédés chimie - bio - agro | Agroalimentaire. Techniques de l'Ingénieur (F 3080) <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-et-process-de-fabrication-de-produits-alimentaires-42430210/traitement-thermique-en-continu-de-produits-pompables-f3080/> .

Wang, L., Bai, J. & Yu, Z. (2017). Responses of volatile compounds in inner tissues on refrigeration in full ripe tomatoes. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(6), e13272. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13272>

Ann Scheppers Wercinski, S., & Pawliszyn, J. (1999). Solid Phase Microextraction Theory. In S. A. S. Wercinski (Ed.), *Solid Phase Microextraction* (pp. 1–26). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439832387.ch1>

Wongsa-Ngasri, P., & Sastry, S. K. (2015). Effect of ohmic heating on tomato peeling. *LWT - Food Science and Technology*, 61(2), 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.12.053>

Workman, D. (2020). World's top exports - Tomatoes exports by country Disponible dans: <http://www.worldstopexports.com/tomatoes-exports-country/> Consulté le : 31/01/2021

Wilkerson, E. D., Anthon, G. E., Barrett, D. M., Sayajon, G. F. G., Santos, A. M., & Rodriguez-Saona, L. E. (2013). Rapid Assessment of Quality Parameters in Processing Tomatoes Using Hand-Held and Benchtop Infrared Spectrometers and Multivariate Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(9), 2088–2095. <https://doi.org/10.1021/jf304968f>

Vitzthum, O.G (1999) Thirty years of coffee chemistry research In Teranishi et al (Eds) *Flavor Chemistry: 30 years of progress* (pp. 117-134). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers

WPTC- World Processing Tomato Council (2017) “World Production estimate of tomatoes for processing”. Disponible en ligne : <https://www.wptc.to/pdf/releases/WPTC%20World%20Production%20estimate%20as%20of%2031%20March%202017.pdf> Consulté le : 31/01/2021.

## X

Xu, Y. & Barringer, S. (2009). Effect of Temperature on Lipid-Related Volatile Production in Tomato Puree. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(19), 9108–9113. <https://doi.org/10.1021/jf902192r>

## Y

Yilmaz, E. (2001) The chemistry of fresh tomato flavor. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25, 149-155.

Yilmaz, E., Baldwin, E. A., & Shewfelt, R. L. (2002). Enzymatic Modification of Tomato Homogenate and Its Effect on Volatile Flavor Compounds. *Journal of Food Science*, 67(6), 2122–2125. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09512.x>

Yoneda, H., Tantillo, D. J., & Atsumi, S. (2014). Biological Production of 2-Butanone in *Escherichia coli*. *ChemSusChem*, 7(1), 92–95. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300853>

Yu, J., Gleize, B., Zhang, L., Caris-Veyrat, C., & Renard, C. M. G. C. (2019). Microwave heating of tomato puree in the presence of onion and EVOO: The effect on lycopene isomerization and transfer into oil. *LWT-Food Science and Technology*, 113, 108284. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108284>

Yuan, J.-P., & Chen, F. (1998). Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(12), 5078–5082. <https://doi.org/10.1021/jf9805404>