

INFORMATION - FAM



JUIN 1989/183 W

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

Travail de recherche effectué en commun par:

J.O. Bosset 1), Nicole Daget 2), C. Desarzens 4), A. Dieffenbacher 3),
R. Gauch 1), E. Tagliaferri 3) et Marie-José Trisconi 3)

- 1) Station fédérale de recherches laitières (FAM)
3097 Liebefeld-Berne
- 2) Centre de recherche de Nestlé, Nestec SA
1000 Lausanne 26
- 3) Laboratoire central d'assurance de qualité, Nestec SA
1800 Vevey
- 4) Ecole suisse d'ingénieurs des industries graphique et de
l'emballage, (esigt+), 1004 Lausanne

dans le cadre d'un projet commun réalisé avec le soutien de
la Commission pour l'encouragement des recherches
scientifiques (projet CERS no 1652)
et avec l'appui de la maison Toni Molkerei Zürich

Initiateur du projet: B. Ecoffey (CERS)
Coordinateur du projet: J.O. Bosset (FAM)

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

- I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage
Trav. chim aliment. hyg. 79, 165-174 (1988)

- II. Etude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans divers yoghourts en cours de stockage
Trav. chim aliment. hyg. 79, 371-377 (1988 P)

- III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage
Trav. chim. aliment. hyg. 79, 378-391 (1988)

- IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans divers yoghourts en cours de stockage
Trav. chim. aliment. hyg. 80, 77-86 (1989)

- V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage
Trav. chim. aliment. hyg. 80, 87-99 (1989)

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage*

The Protective Effect of the Packing Material against
Photo-Oxidation

I. A GC-MS Study of some Carbonyl Compounds and
Methional in various Yogurts during Storage

J. O. Bosset et R. Gauch

Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld

Introduction

L'influence de la lumière et de l'oxygène sur la conservation du lait et des produits laitiers en général et, par conséquent, l'effet protecteur de l'emballage sur ces aliments a déjà fait l'objet de nombreux travaux, notamment de plusieurs articles de revue (1-5). Les composés carbonylés y sont souvent mentionnés comme étant des composés clés de l'altération par photo-oxydation de la qualité de ces produits.

Sur la base des résultats préliminaires déjà obtenus pour le yoghourt nature (6) ainsi que des connaissances acquises dans le domaine du stockage du beurre (7), le présent travail a été a priori limité à l'étude par GC/MS en mode SIM^R (Selected Ion Monitoring) du comportement de certaines aldéhydes et méthylcétones volatiles de C-3 à C-11 et du méthional dans quelques yoghourts en cours de stockage. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude plus générale de l'influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz des emballages sur la qualité des produits laitiers.

Partie expérimentale

Choix et traitement des échantillons

Les échantillons utilisés sont des yoghourts nature, chocolat, mocca et aux fraises du commerce en pots de verre brun et de polystyrène incolore, de 180 g. Ces deux sortes de pots correspondent respectivement au meilleur et au moins

* Poster présenté lors de la 100^e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 2 et 3 septembre 1988 à Neuchâtel

bon des emballages testés précédemment (6). Les conditions de stockage sont les suivantes: sans et avec illumination (2000 lux sous tubes fluorescents Philips 33), à env. 7 °C, jusqu'à 21 jours, comme précédemment (6). Les autres détails de cet essai sont indiqués dans le travail principal (11) qui traite en outre de l'évolution des caractéristiques sensorielles, de la teneur en vitamines A et B₂, de l'indice de peroxydes et de la couleur de ces mêmes échantillons.

Méthode d'analyse

Les analyses semi-quantitatives des composés susmentionnés, effectuées en triple, comportent quatre étapes successives, sommairement décrites ci-après:

— *Un piègeage des composants volatils sur une cartouche de 100 mg de poudre de graphite* contenue dans un tube de silice (article 1-1010 R de J. Rektorik, CH-1202 Genève). Ce piègeage s'effectue par aspiration lente d'un volume donné de l'espace de tête d'une cellule de mesure contenant l'échantillon. Les principales conditions de ce piègeage sont les suivantes:

- Taille de l'échantillon: 70 g de yoghourt
- Ajout d'un agent antimoussant: 0,3 g d'acide stéarique
- Température de la cellule: 40 °C
- Pression dans la cellule: atmosphérique
- Gaz entraîneur: N₂
- Débit du gaz (d'espace de tête) à travers la cartouche: 21 ml/min
- Volume d'espace de tête aspiré: 500 ml (= 10 burettes de 50 ml), après aspiration préalable, à travers une cartouche vide (8), d'un premier volume de 500 ml afin de mettre en équilibre l'espace de tête de la cellule avec son contenu. Le système est ouvert, sans recyclage (8).

Les détails de ce mode opératoire font l'objet d'une communication technique séparée (8).

— *Une désorption du piège par un four à micro-ondes* (MW-1 de J. Rektorik) directement couplé au GC-MS utilisé, dans les conditions suivantes:

- | | |
|---------------------------|--|
| — Interface temp.: 160 °C | — Gaz porteur: He |
| — Backflush delay: 10 s | — Pression en tête de colonne: 1,5 bar |
| — Desorption power: 2 | — Débit dans la colonne: 0,71 ml/min |
| — Desorption time: 6 s | — Débit de split: 19 ml/min |
| — Bypass delay: 9 s | — Rapport de split: 1 à 27 à 45 °C |

— *Une séparation chromatographique gaz/liquide* des composants recherchés dans les conditions suivantes:

- Equipement GC type 5890 de Hewlett-Packard couplé par un interface en «open-split» avec un spectromètre de masse MSD type 5970 de Hewlett-Packard également
- Colonne capillaire en silice fondue du type DB-Wax (de J & W), Folsom Scientific, CA 95630, USA) de 60 m de long × 0,265 mm d. i. × 0,25 μm d'épaisseur de film

- Programme de température: 13 min à 45 °C, 10 °C/min jusqu'à 120 °C, 15 °C/min jusqu'à 220 °C et 15 min à 220 °C.
- Une acquisition des spectres de masse en mode SIM^R dans les conditions indiquées dans le tableau 1. Le choix des ions ainsi que des fenêtres chromatographiques a été effectué sur la base de l'injection préalable de chacun des composés recherchés, à l'état pur.

Tableau 1. Réglage du GC-MS en mode SIM^R

Composé recherché	Fenêtre chromatogr. (min) (start–stop)	Temps de rétention (min)	Masses choisies (amu)			
			Pic moléc.	100% abond.	2e pic	3e pic
Propanal	5,00– 6,20	5,25	58	29	28	27
Propanone -2	5,00– 6,20	5,55	58	43	42	27
Butanal	6,21– 9,00	6,39	72	44	43	29
Butanone.-2	6,21– 9,00	6,93	72	43	29	27
Pentanal	9,01–14,50	9,23	86	44	29	41
Pentanone -2	9,01–14,50	9,23	86	43	41	27
Hexanal +	14,51–18,80	14,86	100	44	41	56
Hexanone -2	14,51–18,80	14,86	100	43	58	57
Heptanal +	18,81–21,90	19,18	114	41	70	44
Heptanone -2	18,81–21,90	19,18	114	43	58	71
Octanal +	21,91–24,00	22,23	128	41	43	57
Octanone -2	21,91–24,00	22,23	128	43	58	71
Nonanal +	24,01–25,40	24,45	142	57	41	43
Nonanone -2	24,01–25,40	24,45	142	58	43	57
Méthional	25,41–26,00	25,63	104	48	47	76
Décanal +	26,01–27,10	non	156	41	57	43
Décanone -2	26,01–27,10	déecté	156	58	43	71
Undécanal +	27,11–28,00	non	170	41	43	57
Undécanone -2	27,11–28,00	déecté	170	58	43	71

Résultats et discussion

Vu la formation de mousse lors du piègeage des composants recherchés dans les yoghourts au mocca et au chocolat, en dépit d'ajouts importants d'acide stéarique comme agent antimoussant, il n'a pas été possible d'utiliser la présente méthode pour ces deux sortes de yoghourt.

En ce qui concerne les yoghourts nature et aux fraises, tous les résultats ont d'abord été représentés graphiquement, puis condensés dans les tableaux synopti-

ques 2 et 3. Les plus significatifs d'entre eux sont reportés sur les figures 1 (a à f) et 2 (a à f).

Tableau 2. Comportement de quelques composés carbonylés et du méthional dans le yoghourt nature stocké dans diverses conditions

Composé recherché	Dans polystyrène incolore, à la lumière	Dans verre brun, à la lumière	Dans verre brun, à l'obscurité (= référence)
Acétaldéhyde	Composé produit par la culture même du yoghourt (9, 10) Concentration pratiquement constante, pas d'évolution		
Propanal	Forte croissance (cf. fig. 1a)	Faible croissance	Conc. prat. constante (fig. 1b)
Propanone -2	Concentration relativement constante, sans évolution significative. Composé naturel du yoghourt (10).		
Butanal	Forte croissance (cf. fig. 1c)	Faible croissance	Conc. prat. constante (fig. 1d)
Butanone -2 (10)	Légère croissance	Conc. pratiquement constante	Conc. pratiquement constante
Pentanal + Pentanone -2	Croissance moyenne	Faible croissance	Conc. pratiquement constante
Hexanal + Hexanone -2 (10)	Forte croissance (cf. fig. 1e)	Conc. pratiquement constante	Conc. prat. constante (cf. fig. 1f)
Héptanal + Heptanone -2 (10)	Croissance moyenne	Conc. pratiquement constante	Conc. pratiquement constante
Octanal + Octanone -2	Conc. pratiquement constante	Conc. pratiquement constante	Conc. pratiquement constante
Composés carbonylés > C-8	Concentration détectée en traces, pratiquement constante, sans évolution significative (10).		
Méthional	Concentration détectée en traces, pratiquement constante, par suite d'une dégradation probable		

Du point de vue chromatographique, on remarque que la colonne utilisée permet de séparer les aldéhydes des méthylcétones correspondantes jusqu'à 4 atomes de carbone. Au delà, les différences de temps de rétention sont insuffisantes pour les séparer, d'où l'indication de leur somme dans les tableaux 2 et 3 ainsi sur les figures 1 et 2.

Du point de vue spectrométrique, on constate que les ions choisis en mode SIM^R (cf. tableau 1) sont judicieux et spécifiques aux composés recherchés, les divers tracés obtenus pour ces ions étant généralement concordant tout au long de l'essai (cf. fig. 1 et 2).

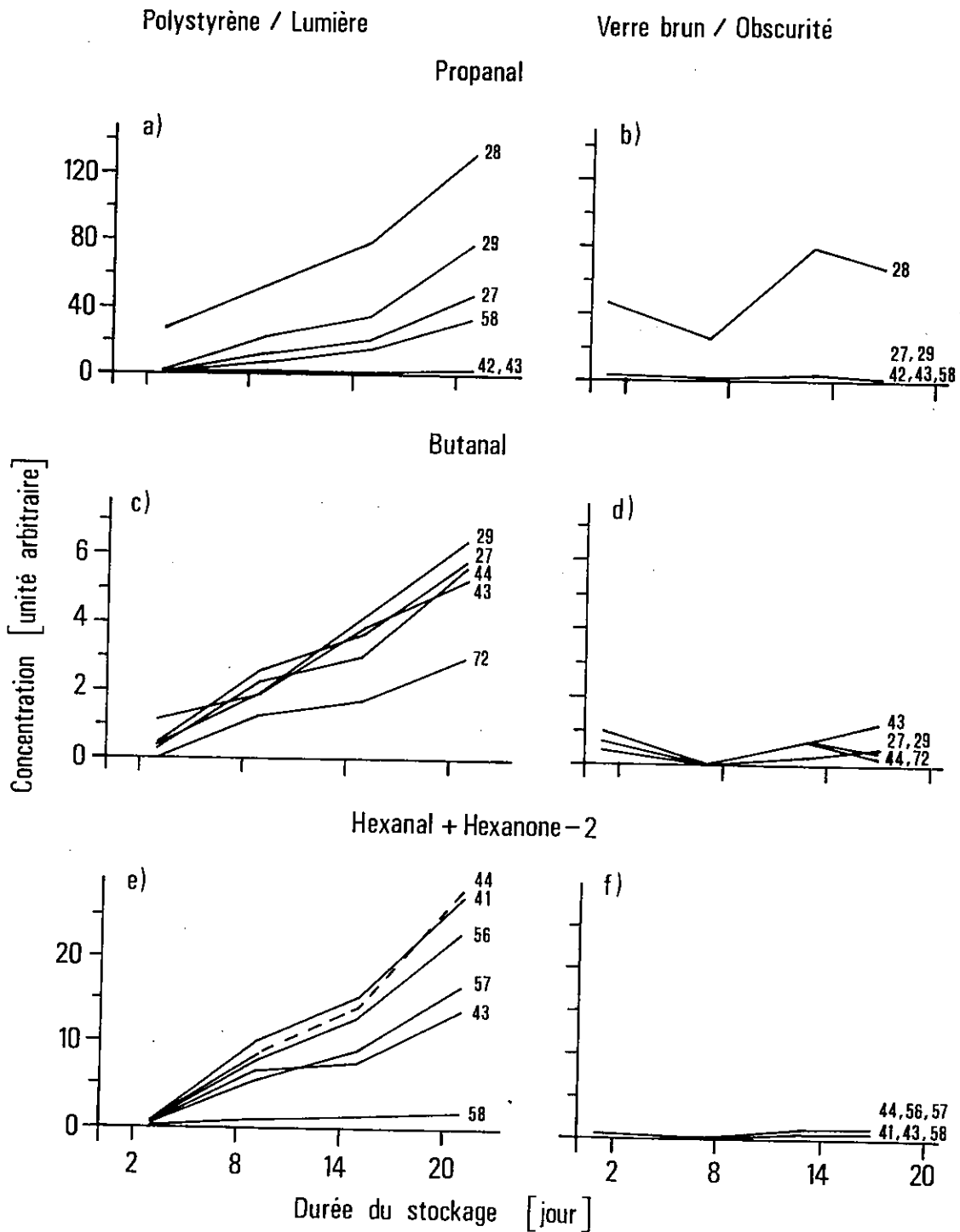


Fig. 1. Evolution de quelques composés carbonylés dans le yoghourt *nature* stocké dans deux conditions extrêmes quant à l'emballage et à l'éclairage

Du point de vue de la formation des composés carbonylés sous l'effet de la lumière, on observe que ce sont surtout le propanal, le butanal, l'hexanal et/ou l'hexanone-2 (non séparés) qui sont le plus fortement produits (cf. tableaux 2 et 3

Tableau 3. Comportement de quelques composés carbonylés et du méthional dans le yoghourt aux fraises stocké dans diverses conditions

Composé recherché	Dans polystyrène (PS) incolore à la lumière	Dans verre brun (VB) à l'obscurité	Δ = PS à la lumière – VB à l'obscurité
Acétaldéhyde	Composé produit par la culture même du yoghourt. Concentration pratiquement constante, pas d'évolution.		
Propanal	Conc. prat. constante (fig. 2a)	Faible décroissance (fig. 2b)	La différence Δ croît légèrement
Propanone -2	Concentration relativement constante, sans évolution significative. Composé naturel du yoghourt (10).		
Butanal	Conc. prat. constante (fig. 2c)	Faible décroissance (fig. 2d)	La différence Δ croît légèrement
Butanone -2	Concentration relativement constante, sans évolution significative. Composé naturel du yoghourt (10).		
Pentanal + Pentanone -2	Concentration relativement constante, sans évolution significative.		
Hexanal + Hexanone -2 (10)	Nette croissance (cf. fig. 2e)	Faible décroissance (fig. 2f)	La différence Δ croît fortement
Heptanal + Heptanone -2 (10)	Concentration relativement constante, sans évolution significative		
Octanal + Octanone -2	Concentration relativement constante, sans évolution significative		
Composés carbonylés > C-8	Concentration détectée en traces, pratiquement constante, sans évolution significative		
Méthional	Concentration détectée en traces, pratiquement constante, par suite d'une dégradation probable		

et fig. 1 et 2). Dans le yoghourt *nature*, on remarque encore un léger accroissement des teneurs en butanone-2, en pentanal et/ou pentanone-2 (non séparés) et en heptanal et/ou heptanone-2 (non séparés). Quant aux composés à plus de 8 atomes de carbone et au méthional, ils sont présents en concentrations trop faibles pour être significatifs. Il faudrait recourir à une méthode d'extraction moins sélective que le piègeage sur de la poudre de graphite pour étudier ces composants. Il est en outre possible que le méthional soit dégradé pendant les opérations de préparation et d'extraction des échantillons. A titre indicatif, on constate – de façon générale – d'importantes différences, non rapportées ici dans le détail, entre les réponses des 3 pièges utilisés lors de l'analyse en triple quant à leur pouvoir de sorption, leur sensibilité et leur limite de détection. L'acétaldéhyde, étant produite en forte concentration par les bactéries mêmes utilisées pour la fabrication du yoghourt (9, 10), n'est pas non plus un bon indicateur de photodégradation pour ce produit laitier.

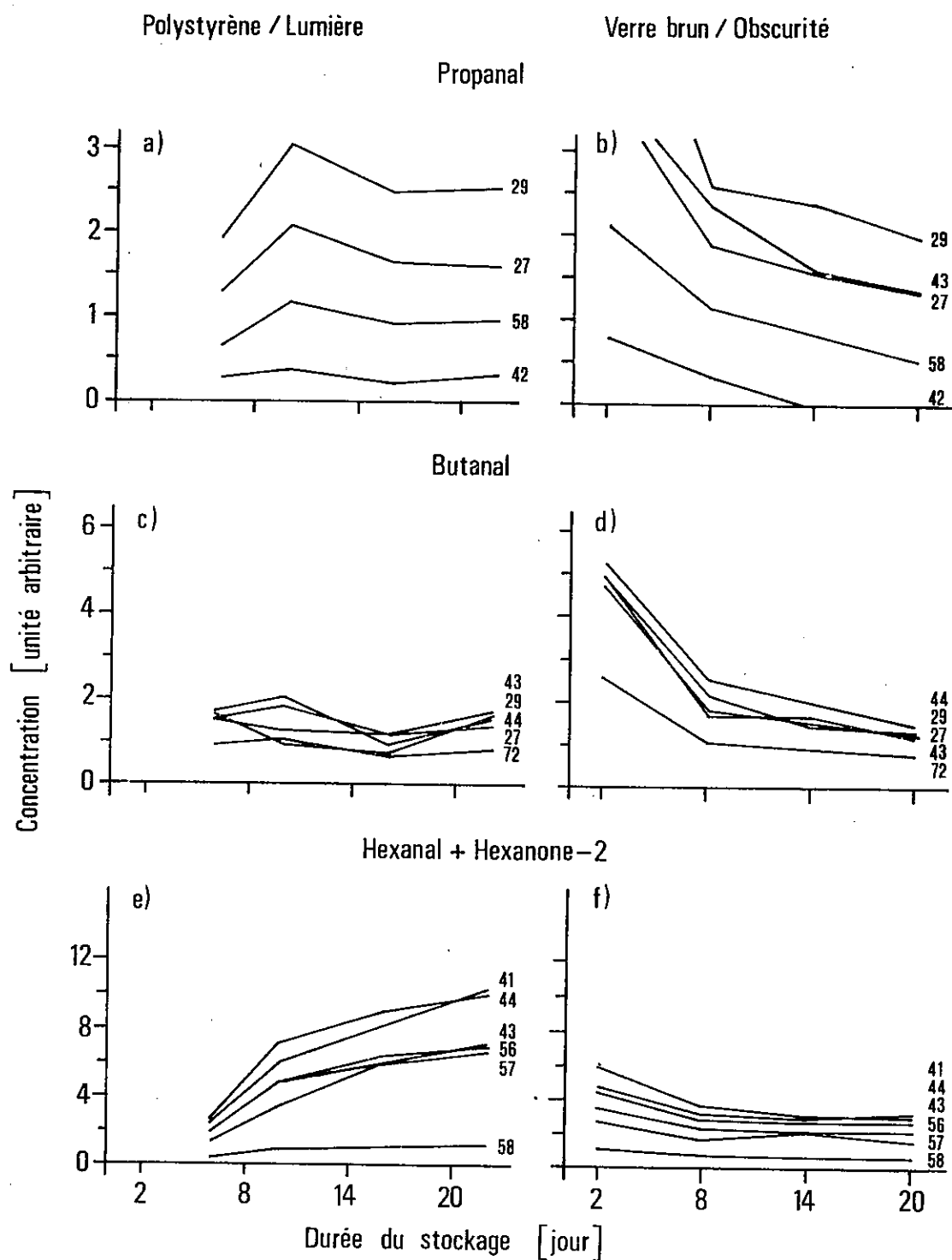


Fig. 2. Evolution de quelques composés carbonylés dans le yoghourt *aux fraises* stocké dans deux conditions extrêmes quant à l'emballage et à l'éclairage

Légende (commune aux 2 figures):

Les ions choisis en mode SIM^R sont indiqués à droite de chaque graphe

Si l'influence de la lumière est facilement perceptible de par ses effets sur le yoghourt *nature*, cette dernière est en revanche plus difficile à établir, à première vue du moins, sur le yoghourt *aux fraises* (cf. tableau 3 et fig. 2). Dans cette sorte de yoghourt, la concentration de quelques-uns des composés intéressants a en effet tendance à décroître au cours du stockage à l'obscurité. C'est donc plutôt dans l'évolution de la différence Δ (= échantillon illuminé – échantillon à l'obscurité) qu'il faut rechercher cette influence. On retrouve alors sensiblement les mêmes tendances et aboutit aux mêmes conclusions qu'avec le yoghourt *nature*.

Conclusion

Du point de vue de son effet protecteur contre la photodégradation, on conclut à nouveau que le verre brun est l'emballage le plus efficace, ce que confirment d'ailleurs les autres analyses effectuées parallèlement dans le cadre du travail principal (11). On notera cependant la relativement faible sensibilité de l'examen par GC-MS comparativement au test sensoriel qui permet de mettre en évidence une altération de goût significative déjà après 12 heures d'exposition à la lumière. A titre indicatif, la sensibilité de l'analyse en mode SIM^R est pourtant au moins 10 fois plus grande qu'en mode SCAN usuel. L'examen sensoriel demeure donc insurpassable et irremplaçable pour de telles études.

Résumé

Dans le cadre de recherches plus vastes consacrées à l'effet protecteur de divers emballages contre la photodégradation de certains yoghourts aromatisés et aux fruits, le présent travail se limite à l'étude du comportement de quelques aldéhydes et méthylcétones (de C-3 à C-11) et du méthional en cours de stockage. L'analyse par GC-MS en mode SIM^R (Selected Ion Monitoring), adoptée pour sa sensibilité et sa spécificité, montre, sur la base de 4 à 6 ions spécifiques par composant, une augmentation significative surtout du propanal, du butanal, de l'hexanal et/ou de l'hexanone-2 (non séparés chromatographiquement) sous l'effet de la lumière tant dans le yoghourt *nature* que dans celui *aux fraises*. Des problèmes d'extraction (formation de mousse) n'ont pas permis d'appliquer cette méthode d'analyse à l'étude des yoghourts au *moCCA* et au *chocolat*. Le méthional, détecté en traces, n'a montré aucun comportement significatif. Il a peut-être été détruit au cours de la préparation des extraits. Les résultats de ce travail confirment ceux établis par d'autres méthodes d'analyse parallèles (examen sensoriel, dosages de vitamines, de l'indice de peroxydes et mesurage de la couleur) quant au pouvoir protecteur intéressant du verre teinté pour le maintien de la qualité de tels produits laitiers.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag, der im Rahmen grösserer Forschungsarbeiten über die Schutzwirkung verschiedener Verpackungen auf aromatisierte und Fruchtjoghurt ausgeführt wurde,

wird das Verhalten einiger Aldehyde und Methylketone (C-3 bis C-11) und von Methional untersucht. Dazu wurde für die GC-MS-Bestimmung wegen seiner Empfindlichkeit und Spezifität der SIM^R-Modus (Selected Ion Monitoring) gewählt. Mittels 4–6 spezifischer Ionen pro Komponenten wurde in Joghurt nature und Erdbeerjoghurt unter der Lichteinwirkung eine signifikante Erhöhung des Gehaltes an Propanal, Butanal, Hexanal und/oder Hexanon-2 (nicht trennbar) festgestellt. Da bei der Extraktion gewisse Probleme entstanden (Schaumbildung), konnte die Methode nicht für Mokka- und Schokoladajoghurt verwendet werden. Methional wurde nur in Spuren ermittelt und wies keine signifikante Veränderung auf. Möglicherweise wurde es bei der Vorbereitung der Extrakte zerstört. Aus den Analyseergebnissen lässt sich schliessen, dass braungefärbtes Glas eine für Qualitätserhaltung günstige Schutzwirkung ausübt. Diese Resultate bestätigen vorangehende Untersuchungen mit anderen Analysemethoden (Sensorik, Vitaminbestimmungen, Peroxidzahl und Farbmessungen).

Summary

The present work, which is part of a larger study devoted to the protective effect of various packing materials on flavoured and fruit yogurts, deals with the behaviour of methional as well as some aldehydes and methylketones (C-3 to C-11) during storage. A GC-MS analysis in SIM^R (Selected Ion Monitoring) mode was adopted because of its great sensitivity and specificity. It showed, on the basis of 4 to 6 specific ions, that light caused a significant increase in propanal, butanal, hexanal and/or hexanone-2 (not separated) in both natural and strawberry yogurts. Foaming, during extraction, prevented us from studying moka and chocolate yogurts. Methional, which was found only in trace amounts, did not vary significantly. It was perhaps destroyed during the sample preparation process. The conclusions confirm those established in a parallel work using other analytical methods (sensory evaluation, vitamin content, peroxide value and colour) that brown tinted glass offers an interesting protection for these milk products.

Bibliographie

1. *Stull, J. W.*: The effect of light on activated flavor development and on the constituents of milk and its products: a review. *J. Dairy Sci.* **36**, 1153–1164 (1953).
2. *Wishner, L. A.*: Light-induced oxidations in milk. *J. Dairy Sci.* **47**, 216–221 (1964).
3. *Sattar, A. and de Man, J. M.*: Photooxidation of milk and milk products: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **7**, 13–37 (1975).
4. *Bradley, R. L., Jr.*: Effect of light on alteration of nutritional value and flavor of milk: a review. *J. Food Prot.* **43**, 314–320, (1980).
5. *Desarzens, C., Bosset, J. O. et Blanc, B.*: La photodégradation du lait et de quelques produits laitiers. Partie I: Altérations de la couleur, du goût et de la teneur en quelques vitamines. *Lebensm.-Wiss. -Technol.* **17**, 241–247 (1985).
6. *Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Fluckiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.*: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt entier nature en cours de stockage. *Lebensm.-Wiss. -Technol.* **19**, 104–116 (1986).
7. Station fédérale de recherches laitières, CH-3097 Liebefeld: Résultats préliminaires non encore publiés.

8. *Bosset, J. O. et Gauch, R.*: Einfache Vorrichtung für die Probenvorbereitung zur quantitativen GC-Bestimmung flüchtiger Komponenten mit Hilfe von Adsorptionspatronen (in Vorbereitung).
9. *Görner, F.*: Aroma von Sauermilchprodukten. *Nahrung* 24, 63–69 (1980).
10. *Degorce-Dumas, R., Goursaud, J. et Leveau, J.-Y.*: Analyse de composés volatils du yaourt par chromatographie en phase gazeuse – Espace de tête (Headspace). *Ind. Alim. Agr.* 103, 805–808 (1986).
11. Anonyme (en préparation).

Dr J. O. Bosset
R. Gauch
Station fédérale de recherches laitières
CH-3097 Liebefeld

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

II. Etude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans divers yoghourts en cours de stockage*

The Protective Effect of Packing Material against Photo-Oxidation

II. Study of Peroxide Value and Stability of the Free Fat in various Yogurts during Storage

A. Dieffenbacher et Marie-José Trisconi

Département central d'assurance de qualité, Nestec SA, Vevey

Introduction

Lors d'une précédente étude, la détermination de l'indice de peroxydes est apparue comme intéressante pour caractériser l'état de fraîcheur des yoghourts nature exposés à la lumière (1). Bien qu'il n'existe pas de corrélation étroite entre les valeurs de cet indice et les notes de l'évaluation sensorielle, surtout pour les faibles teneurs en peroxydes, on a pourtant remarqué que les yoghourts dont l'indice de peroxydes est inférieur à 0,2 méquiv. O₂/kg ne présentent en général pas de défaut de flaveur caractéristique. Un dégustateur entraîné commence à percevoir une altération du goût entre 0,2 et 0,5 méquiv. O₂/kg. Au-dessus de 0,5 méquiv. O₂/kg environ, tous les dégustateurs considèrent le produit comme détérioré. Cet indice constitue donc un critère de qualité global — parmi d'autres — pour les yoghourts, même sans tenir compte des autres produits de décomposition spécifiques de la photodégradation.

Après l'étude par GC-MS en mode SIM^o de quelques composés carbonylés et du méthional considérés comme indicateurs de photo-oxydation (cf. Partie I, réf. 2), cette deuxième contribution partielle a pour objet l'étude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans les 4 mêmes sortes de yoghourt (nature, fraise, mocca et chocolat) stockés dans les mêmes conditions (7 °C; sous 0 et 2000 lux^{**}; tubes Philips 33) et conditionnés

* Poster présenté lors de la 100^{ème} assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 2 et 3 septembre 1988 à Neuchâtel.

** Les échantillons stockés à l'obscurité sont repérés ci-après par le suffixe .0, ceux à la lumière par le suffixe .1 (par ex. VB.0, VB.1).

dans les deux mêmes emballages extrêmes du point de vue de leur effet protecteur (verre brun, abrégé ci-après VB et polystyrène transparent incolore, abrégé ci-après PS). On se référera à nouveau au travail principal pour des indications plus détaillées concernant le déroulement de ce travail en commun (3).

Méthodes d'analyse

Détermination de l'indice de peroxydes

La détermination de l'indice de peroxydes a été effectuée selon la méthode de Hills et Thiel (4) modifiée par Dieffenbacher et Lüthi (5). Elle permet de mesurer directement l'indice de peroxydes des lipides des yoghourts, sans séparation préalable de ceux-ci.

Détermination de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre

Une partie aliquote de 200 g de yoghourt est préalablement dispersée au moyen d'un homogénéisateur (par ex. Polytron®) dans 250 ml d'hexane.

Sous agitation vigoureuse, on ajoute encore 50 ml de méthanol. Le mélange obtenu est alors centrifugé à 3500 tpm (diamètre du rotor: 30 cm) pendant 5 min. La phase légère est récoltée dans un ballon et la phase lourde jetée. Les solides accumulés à l'interface sont récupérés et redispersés dans 200 ml d'hexane. Après centrifugation dans les mêmes conditions, la phase légère à nouveau obtenue est ajoutée à la première portion d'extrait. Une fois réunis, ces extraits sont concentrés par évaporation sous vide à env. 30 °C dans un Rotavapor® (type R de Büchi, CH-9230 Flawil) jusqu'à un volume final d'environ 50 ml. Les traces d'eau présentes sont éliminées par adjonction d'une pointe de spatule de sulfate de sodium anhydre et celles de solides, par filtration. L'hexane résiduel est totalement évaporé sous vide à env. 30 °C. Sur le résidu sec ainsi obtenu est alors déterminée la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre à l'aide d'un Rancimat® (type 617 de Metrohm, CH-9100 Herisau) selon la méthode de Läubli et Bruttel (6). Ces déterminations sont effectuées à 110 °C.

Résultats et discussion

Les résultats des déterminations de l'indice de peroxydes sont présentés dans la figure 1 (A à D), ceux de la période d'induction, dans le tableau 1.

Pour les *yoghourts nature* (cf. fig. 1A), les indices de peroxydes mesurés confirment clairement les résultats des précédents essais (1).

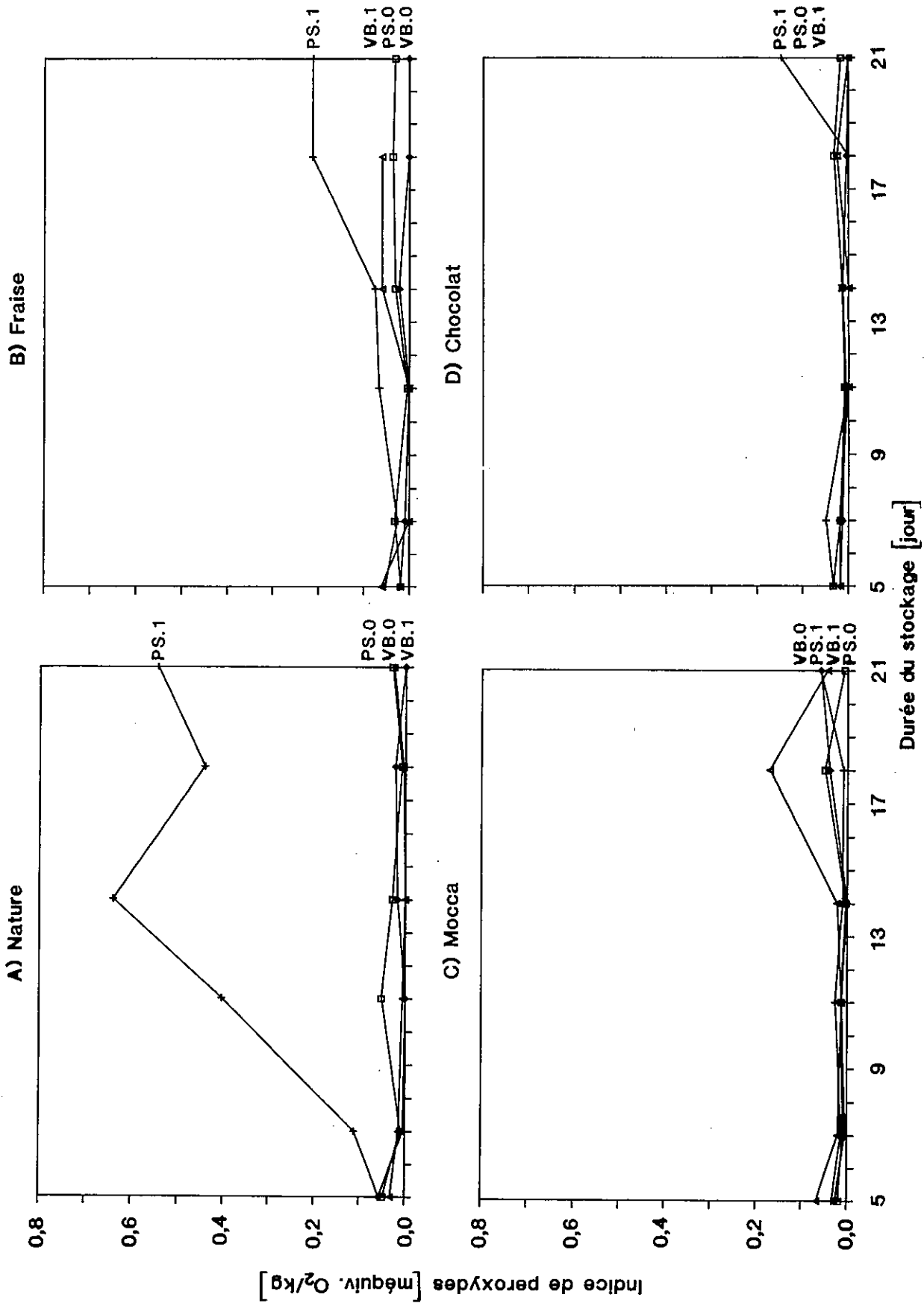


Fig. 1. Indice de peroxydes déterminé dans divers yoghourts (A à D) stockés dans les conditions suivantes:
 □ = PS.0 = polystyrène/obscurité + = PS.1 = polystyrène/lumière
 ◇ = VB.0 = verre brun/obscurité Δ = VB.1 = verre brun/lumière

Alors que, à la précision près de la méthode, les valeurs mesurées à l'obscurité ($\bar{x} \pm s = 0,023 \pm 0,021$ méquiv. O_2/kg^*) demeurent inchangées lors du stockage, quel que soit l'emballage considéré, on constate en revanche une augmentation sigmoïdale d'un facteur 10 (de 0,06 à 0,6 méquiv. O_2/kg environ) dans les échantillons de yoghourt nature stockés à la lumière dans le polystyrène incolore (PS.1). Les échantillons conservés à la lumière dans le verre brun n'accusent pas non plus de modification significative de leur indice de peroxydes ($\bar{x} \pm s = 0,014 \pm 0,013$ méquiv. O_2/kg^*).

Les *yoghourts aux fraises* (cf. fig. 1B) présentent, dans leur ensemble, un comportement semblable aux yoghourts nature, mais nettement moins prononcé (cf. partie I, réf. 2). L'augmentation mesurée dans les échantillons stockés à la lumière dans le polystyrène incolore (PS.1) est de l'ordre d'un facteur 4 (contre 10 pour les échantillons nature). Pour cet arôme, on ne constate à nouveau aucune différence significative entre les échantillons conservés dans ces 2 types d'emballage à l'obscurité et ceux conservés dans le verre brun à la lumière ($\bar{x} \pm s = 0,022 \pm 0,022$ méquiv. O_2/kg^*), ni d'évolution particulière en cours de stockage. Un point qui paraît aberrant (0,9 méquiv. O_2/kg) a été éliminé, correspondant au VB.1 au 21e jour de stockage.

Les *yoghourts au mocca* (cf. fig. 1C) et *au chocolat* (cf. fig. 1D) ne montrent aucune variation significative de leur indice de peroxydes au cours du stockage, quels que soient leur emballage et leur condition d'exposition à la lumière ($\bar{x} \pm s = 0,024 \pm 0,020$ méquiv. O_2/kg^* pour les yoghourts au mocca et $0,015 \pm 0,013$ méquiv. O_2/kg^* pour ceux au chocolat). Ces deux sortes de yoghourts sont probablement protégées tant par leurs antioxydants que par leurs pigments naturels.

Tableau 1. Comparaison de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre (méthode au Rancimate®)

Pool des échantillons suivants	Indice de peroxydes (méquiv. O_2/kg)	Période d'induction (heures/110 °C)
Nature: VB.0/18 jours + VB.0/21 jours	0,009	5,35
Nature: VB.1/18 jours + VB.1/21 jours	0,016	5,00
Nature: PS.0/18 jours + PS.0/21 jours	0,018	6,15
Fraise: PS.0/18 jours + PS.0/21 jours	0,033	6,92
Nature: PS.0/05 jours + PS.1/05 jours	0,052	5,50
Nature: PS.0/11 jours + PS.0/14 jours	0,052	5,20
Fraise: PS.1/18 jours + PS.1/21 jours	0,212	6,32
Nature: PS.1/18 jours + PS.1/21 jours	0,490	2,15

* Bien que les distributions correspondantes ne soient pas normales, les valeurs moyennes \bar{x} et écarts-types s ont pourtant été calculés de façon formelle, à titre indicatif.

Quant aux périodes d'induction de l'oxydation, la méthode d'extraction à froid des corps gras ne permet de récupérer que les graisses libres. Comme celles-ci ne se trouvent qu'en quantités minimales dans les yoghourts, il a fallu mélanger les extraits de 2 échantillons à teneur comparable en peroxydes (pool) pour disposer de suffisamment de graisses libres pour effectuer les déterminations. Les échantillons sont donc indiqués sous forme de paires dans le tableau 1. Les valeurs mesurées ne corrèlent pas avec les indices de peroxydes. Tout au plus peut-on percevoir une tendance à la décroissance des périodes d'induction lors d'une augmentation des indices de peroxydes correspondants (cas le plus typique: nature, pool des pots de polystyrène à 18 jours + 21 jours de stockage, à la lumière, resp. à l'obscurité).

Conclusion

Les résultats des déterminations des peroxydes confirment clairement l'effet protecteur de l'emballage en verre brun dans le cas des yoghourts nature et aux fraises. Ils révèlent en outre l'effet protecteur naturel des arômes «mocca» et «chocolat» à l'égard de la photo-oxydation. Ces résultats seront d'ailleurs confirmés ultérieurement par l'étude des vitamines A et B₂ (7) ainsi que par les examens sensoriels (8).

L'effet antioxydant du cacao et du café est connu depuis longtemps. Entre 1970 et 1975 tout particulièrement, plusieurs auteurs ont étudié les propriétés antioxydantes de ces deux arômes alimentaires (9). On a démontré qu'elles sont présentes non seulement dans la poudre de cacao, mais aussi dans les pelures des fèves de cacao. Un net effet de stabilisation a été obtenu par exemple en dispersant 1% de poudre de cacao dans des graisses animales, de la crème et de la margarine (9). La nature exacte des produits responsables de cet effet antioxydant n'a, semble-t-il, jamais été complètement élucidée. On a attribué ces propriétés à des composants phénoliques tels que tanins et dérivés dans le cas du cacao et, entre autres, aux acides chlorogénique, caféique et quinique dans le cas du café (10). Néanmoins, l'emploi d'extraits antioxydants à base de café ou de cacao a souvent fait apparaître des «faux-goûts» indésirables dans les produits ainsi stabilisés, ce qui a généralement entraîné leur abandon.

Dans le cas particulier des yoghourts, l'utilisation de tels arômes offre donc un effet protecteur remarquable contre la photo-oxydation, permettant ainsi un libre choix du matériau d'emballage. A cet effet protecteur, chimique, s'ajoute encore celui, physique, de l'intense pigmentation naturelle de ces arômes qui sont simultanément des colorants (cf. partie III, réf. 11).

Remerciements

Les auteurs remercient le Dr J.-O. Bosset de la Station fédérale de recherches laitières de Liebefeld-Berne pour sa lecture critique du manuscrit.

Résumé

Dans le cadre d'une série de recherches consacrées à l'étude de l'effet protecteur de divers emballages contre la photodégradation des produits laitiers, le présent travail décrit le comportement de certains yoghourts aromatisés (mocca et chocolat) et aux fruits (fraises) en cours de stockage, le yoghourt nature étant repris comme référence. L'indice de peroxydes et la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre y sont déterminés comme critères d'altération de la qualité de ces yoghourts. Les résultats obtenus confirment l'extrême sensibilité du yoghourt nature à l'égard de la photo-oxydation. Ils révèlent une sensibilité nettement moindre du yoghourt aux fraises et pratiquement aucune sensibilité des yoghourts au mocca et au chocolat. Cette gradation des effets mesurés y est interprétée en termes de teneur en antioxydants naturels et de pigmentation (faible pénétration de la lumière incidente) des produits considérés.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen des Schutzeffektes verschiedener Verpackungsmaterialien gegen Lichteinwirkung bei Milchprodukten befasst sich die vorliegende Arbeit mit dem Verhalten einiger aromatisierter Joghurts (Mocca und Schokolade) und Fruchtjoghurts (Erdbeer) im Laufe der Lagerung im Vergleich zu Joghurt nature. Die Peroxidzahl und Induktionsperiode während der Oxidation des freien Fettes wurden als Kriterien zur Beschreibung der Frische der Joghurts verwendet. Die Ergebnisse bestätigen die ausserordentliche Empfindlichkeit des Joghurts nature gegenüber lichtinduzierter Oxidation. Sie zeigen eine deutlich geringere Empfindlichkeit des Erdbeerjoghurts, während die Qualität von Mocca- und Schokoladdejoghurt durch Lichteinwirkung nicht beeinflusst wird. Die unterschiedlichen Reaktionen der aromatisierten Joghurts auf Lichteinfluss werden durch die Wirkung natürlicher Antioxidantien der Aromen einerseits und durch die Pigmente der Zusätze (Lichtabsorption) anderseits erklärt.

Summary

In the context of investigating the light protecting effects of different packing materials on the quality of dairy products, the present work considers keeping quality during storage of aromatised yoghurts (mocca and chocolate) and fruit yoghurt (strawberry), whole natural yoghurt serving as a reference. The freshness of the yoghurts has been characterized by means of peroxide value and induction period during oxidation of the free (non-bonded) fat. The results of this study confirm the extreme sensitivity of whole natural yoghurt against photo-oxidation. Fruit yoghurt is less sensitive. Mocca and chocolate flavoured yoghurts are non sensitive at all. The differences are explained in terms of natural antioxidants and of pigments of the flavours added.

Bibliographie

1. Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux

- gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt entier nature en cours de stockage. *Lebensm.-Wiss. -Technol.* **19**, 104–116 (1986).
2. *Bosset, J. O. et Gauch, R.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 165–174 (1988).
 3. Anonyme (en préparation).
 4. *Hills, G. L. and Thiel, C. C.*: The ferric thiocyanate method for estimating peroxide in the fat of butter, milk and dried milk. *J. Dairy Res.* **14**, 340–353 (1946).
 5. *Dieffenbacher, A. und Lüthi, B.*: Die direkte kolorimetrische Bestimmung der Peroxidzahl (POZ) in Milchprodukten. *Trav. chim. aliment. hyg.* **77**, 544–553 (1986).
 6. *Läubli, M. W. and Bruttel, P. A.*: Determination of the oxydative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (Cd 12–57) and the Rancimate method. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **63**, 792–795 (1986).
 7. *Tagliaferri, E.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* (en préparation).
 8. *Daget, Nicole*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* (en préparation).
 9. *Ziegleder, G. und Sandmeier, D.*: Antioxydative Wirkung von Kakao. *Zucker-Süßwaren-Wirtsch.* **35**, 217–222 (1982).
 10. *Dedwney, P. A., Meara, B. A. and Meara, M. L.*: Natural fat soluble antioxidants. *Food, R. A., Scientific and technical surveys* no 96, june 1977.
 11. *Desarzens, C.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 378–391 (1988).

Dr A. Dieffenbacher
 Marie-José Trisconi
 Nestec SA
 Département central d'assurance de qualité
 CH-1800 Vevey

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage*

The Protective Effect of Packing Material against
Photo-Oxidation

III. Study of pH Value and Colour of various Yogurts during Storage*

C. Desarzens

Ecole suisse d'ingénieurs des industries graphique et de l'emballage, Lausanne

Introduction

Dans le but d'accroître leur attractivité, la plupart des produits laitiers vendus dans les magasins et les supermarchés sont présentés sous un éclairage fluorescent relativement important s'étendant de 350 à 750 nm environ (cf. fig. 1). Une telle pratique de vente s'accompagne généralement d'une forte photodégradation, souvent ignorée, de ces produits. Il en résulte une diminution de leurs qualités organoleptiques et nutritionnelles avec apparition de faux-goûts (cf. parties I, II et V, réf. 1, 2 et 4), pertes de vitamines (cf. partie IV, réf. 3) et décoloration. Ces diverses altérations dépendent étroitement du produit laitier considéré, de son emballage ainsi que des conditions d'exposition à la lumière (couleur, intensité, durée et température).

Après une étude par GC-MS en mode SIM[®] de quelques composés carbonylés et du méthional (cf. partie I, réf. 1) puis une étude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre (cf. partie II, réf. 2) comme indicateurs de photo-oxydation, cette troisième contribution partielle a pour objet l'étude de l'acidité et de la couleur des mêmes yoghourts comme autres critères importants de qualité. En complément, une étude zonale des yoghourts nature, chocolat et mocca, une étude du yoghourt vanille ainsi qu'un test accéléré de photodégradation sous un éclairage beaucoup plus intense complètent le présent travail.

* Travail financé par la Commission pour l'encouragement de la recherche scientifique (CERS), projet no 1652, et présenté comme poster lors de la 100^{ème} assemblée annuelle de la SSCAA les 2 et 3 septembre 1988 à Neuchâtel.

Partie expérimentale

Choix et traitement des échantillons

Les yoghourts nature, fraise, mocca et chocolat proviennent du même lot d'échantillons que ceux utilisés pour les autres essais en commun (cf. parties I à V). Pour mémoire, il s'agit de yoghourts de 180 g, conditionnés en pots de verre brun (abrégé ci-après VB) ou de polystyrène incolore (abrégé ci-après PS), stockés à 7 °C jusqu'à 21 jours à l'obscurité (abrégée ci-après par le suffixe .0) ou à la lumière (abrégée ci-après par le suffixe .1). L'illumination, d'un flux de 2000 lux, est assurée par 6 tubes fluorescents du type Philips TL 33/40 W (cf. fig. 1). Les autres détails de cet essai sont indiqués dans le travail principal (5).

Les yoghourts vanille, utilisés exclusivement pour cet essai, proviennent d'un commerce de détail local. Leur conditionnement est identique aux précédents (VB et PS).

Le test accéléré de photodégradation a été effectué à env. 15 °C (refroidissement par circulation d'eau) sous un éclairage beaucoup plus bref, mais plus intense (130 000 au lieu de 2000 lux) généré par une lampe au xénon (type Suntest CPS de Heraeus AG, CH-8045 Zurich) pour une durée de stockage de 6 heures au maximum.

Mesure des spectres de transmission des matériaux d'emballage

Les spectres de transmission des matériaux d'emballage (PS et VB) ont été déterminés au moyen d'un spectrophotomètre UV – visible (type 8452 de Hewlett-Packard) couplé à un ordinateur WYSE 80386 (Stolz AG, CH-5405 Baden-Dättwil).

Mesure du pH

L'évolution du pH en cours de stockage a été suivie à l'aide d'un pH-mètre universel équipé d'une électrode de verre. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Mesure de la couleur L, a, b et des spectres de réflexion des échantillons

La mesure de la couleur L, a, b selon Hunter ainsi que des spectres de réflexion des yoghourts a été effectuée selon *Desarzens et al.* (6–7) à l'aide d'un spectrophotomètre Macbeth MS 2000 à lampe pulsée, équipé d'une cellule de mesure de 500 ml environ (8). Les échantillons ont été mesurés après un brassage soigneux de toute leur masse. Les yoghourts aux fraises ont préalablement été homogénéisés aussi finement que possible à l'aide d'un mixer de cuisine. Tous les échantillons, hormis ceux aux fraises en raison de leur inhomogénéité, ont en ou-

tre fait l'objet d'une étude zonale, la partie intérieure ayant été prélevée au moyen d'un emporte-pièce de 30 mm de diamètre.

Résultats et discussion

Spectres de transmission des emballages

La figure 2 montre les spectres de transmission des 2 emballages retenus pour cette étude comme étant extrêmes du point de vue de leur effet protecteur sur le contenu. Entre 310 et 510 nm environ, domaine correspondant approximativement à la 3ème bande d'absorption de la riboflavine (cf. partie IV, réf. 3), le verre brun VB présente un taux de transmission variant de 0 à 34% contre 12 à 59% pour le polystyrène transparent incolore PS. En d'autres termes, la transmission totale du PS (représentée par les intégrales hachurées en clair et en sombre sur la figure 2) est environ 4 fois plus importante que celle du VB (hachurée en sombre) dans le domaine spectral critique du point de vue de la photodégradation des produits laitiers en général, des yoghourts en particulier.

A cette importante différence de translucidité des matériaux s'ajoute encore celle de perméabilité aux gaz, à l'oxygène notamment (9-11), dont la synergie est particulièrement redoutée puisqu'elle est susceptible de générer de l'oxygène excité, des radicaux libres très réactifs ainsi que divers produits de la peroxydation lipidique, hautement indésirables (12-14), voire nocifs (15, 16).

Acidité

La figure 3 montre la lente acidification des échantillons en cours de stockage pour les 4 sortes de yoghourts considérées dans le travail principal. Les valeurs ne dépendent à nouveau ni de l'emballage, ni des conditions d'exposition à la lumière, mais uniquement de la durée du stockage (9, 17).

Couleur L, a, b et spectres de réflexion des yoghourts

La figure synoptique 4 (partie supérieure) indique l'évolution de la brillance ou luminance L des yoghourts *nature* (A), *fraise* (B), *mocca* (C) et *chocolat* (D) après brassage de toute leur masse. On y remarque une très légère diminution de la brillance du yoghourt *nature*, très clair et réfléchissant, au cours du stockage à la lumière dans le polystyrène incolore (PS. 1), voire dans le verre brun (VB.1). Inversement, on assiste à une légère augmentation de la brillance des yoghourts *mocca* et *chocolat* dans le polystyrène incolore comme, dans une moindre mesure, dans le verre brun. Pour ces deux sortes de yoghourts, colorés et plus foncés, cet ac-

croissement de la brillance se traduit pour l'œil par un blanchiment. On observe d'ailleurs un effet semblable avec les yogourts aux *fraises*, même à l'obscurité et dans les deux types d'emballage, dû vraisemblablement à une décoloration spontanée du colorant et des fruits.

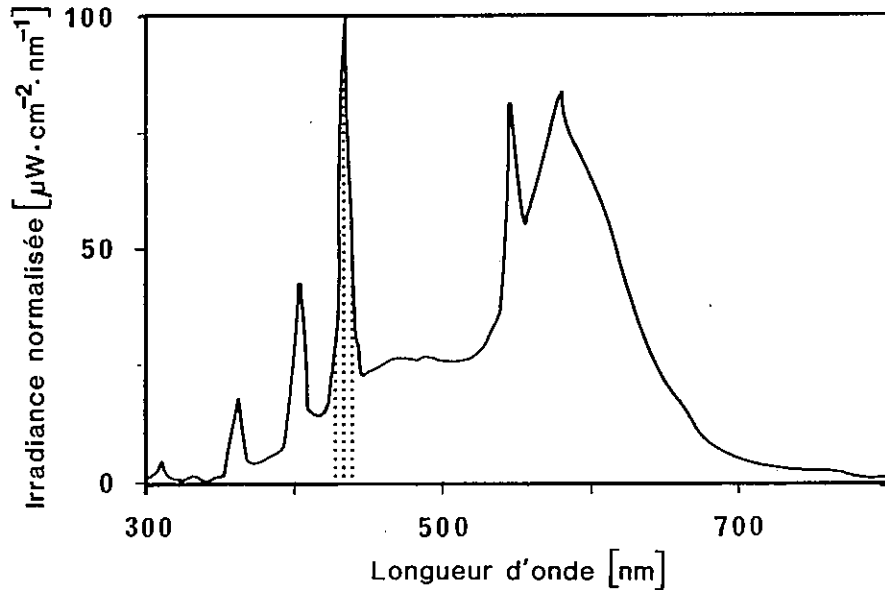


Fig. 1. Spectre d'émission des tubes fluorescents utilisés (TL Philips 33/40 W)
Le pic hachuré correspond à la raie d'émission (à 436 nm) de la vapeur de mercure du tube, malencontreusement situé au voisinage du maximum de la bande d'absorption de la riboflavine (444 nm).

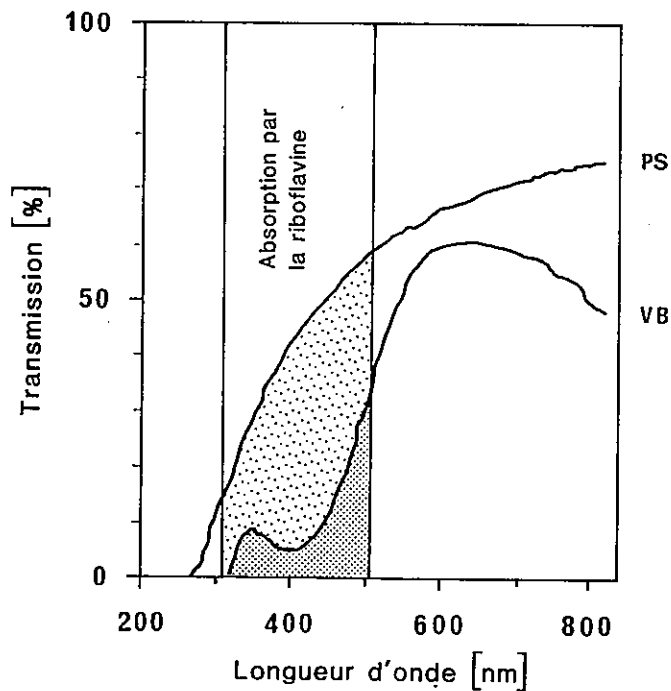


Fig. 2. Spectres de transmission des 2 emballages considérés (PS = polystyrène transparent incolore et VB = verre brun)

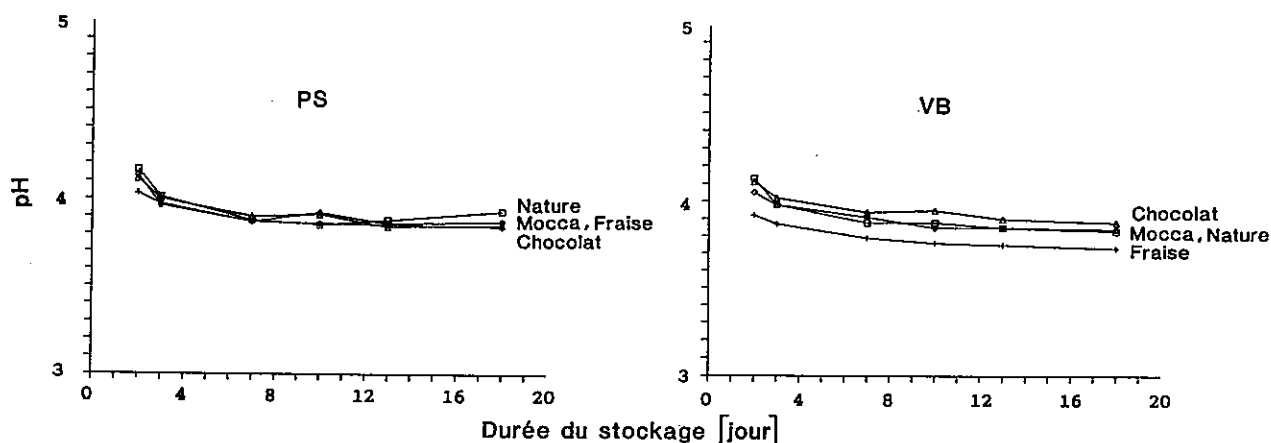


Fig. 3. Evolution du pH en cours de stockage dans 2 différents emballages (PS = polystyrène transparent incolore et VB = verre brun)
L'évolution du pH étant indépendante des conditions d'illumination, les valeurs indiquées sont les moyennes des valeurs mesurées avec et sans illumination.

La figure synoptique 4 (partie inférieure) confirme ces résultats *dans la zone intérieure* de ces mêmes yoghourts (A à D), mais évidemment en plus atténué. Il est intéressant de constater que cet effet de blanchiment est perceptible à l'intérieur même des yoghourts *mocca* et *chocolat* dont la pigmentation est pourtant relativement importante.

La figure synoptique 5 (partie supérieure) montre l'évolution de la composante a ($a > 0$: rouge; $a < 0$: vert) de ces mêmes yoghourts (A à D), *après brassage de toute leur masse*. On y constate que seul le yoghourt *nature* varie (affaiblissement de la teinte verte) en cours de stockage à la lumière, de façon nette dans le polystyrène incolore (PS.1) et plus faiblement dans le verre brun (VB.1). Pour le yoghourt *aux fraises*, la tendance à la diminution de a est indépendante des conditions de stockage (luminosité et type d'emballage). Elle doit à nouveau être interprétée en termes de vieillissement du colorant et des fruits.

La figure synoptique 5 (partie inférieure) confirme à nouveau ces résultats, en plus atténué, pour la *zone intérieure*.

La figure synoptique 6 présente l'évolution de la composante b ($b > 0$: jaune; $b < 0$: bleu) de ces 4 mêmes sortes de yoghourts (A à D) *après brassage de leur masse complète* (partie supérieure) et *quant à leur seule zone intérieure* (partie inférieure). Les résultats obtenus sont strictement les mêmes que précédemment pour la composante a (cf. figure 5 et discussion correspondante), mais en termes d'affaiblissement de la teinte jaune b cette fois-ci. La dérive (augmentation) de la composante b du yoghourt *aux fraises* est à nouveau non liée aux conditions du stockage.

Si l'on considère, pour le yoghourt *nature* exempt de toute addition de colorant, l'évolution simultanée des composantes a et b, on remarque qu'il s'agit d'une diminution de sa teinte vert-jaune due probablement à la lente destruction de sa riboflavine (cf. partie IV, réf. 3).

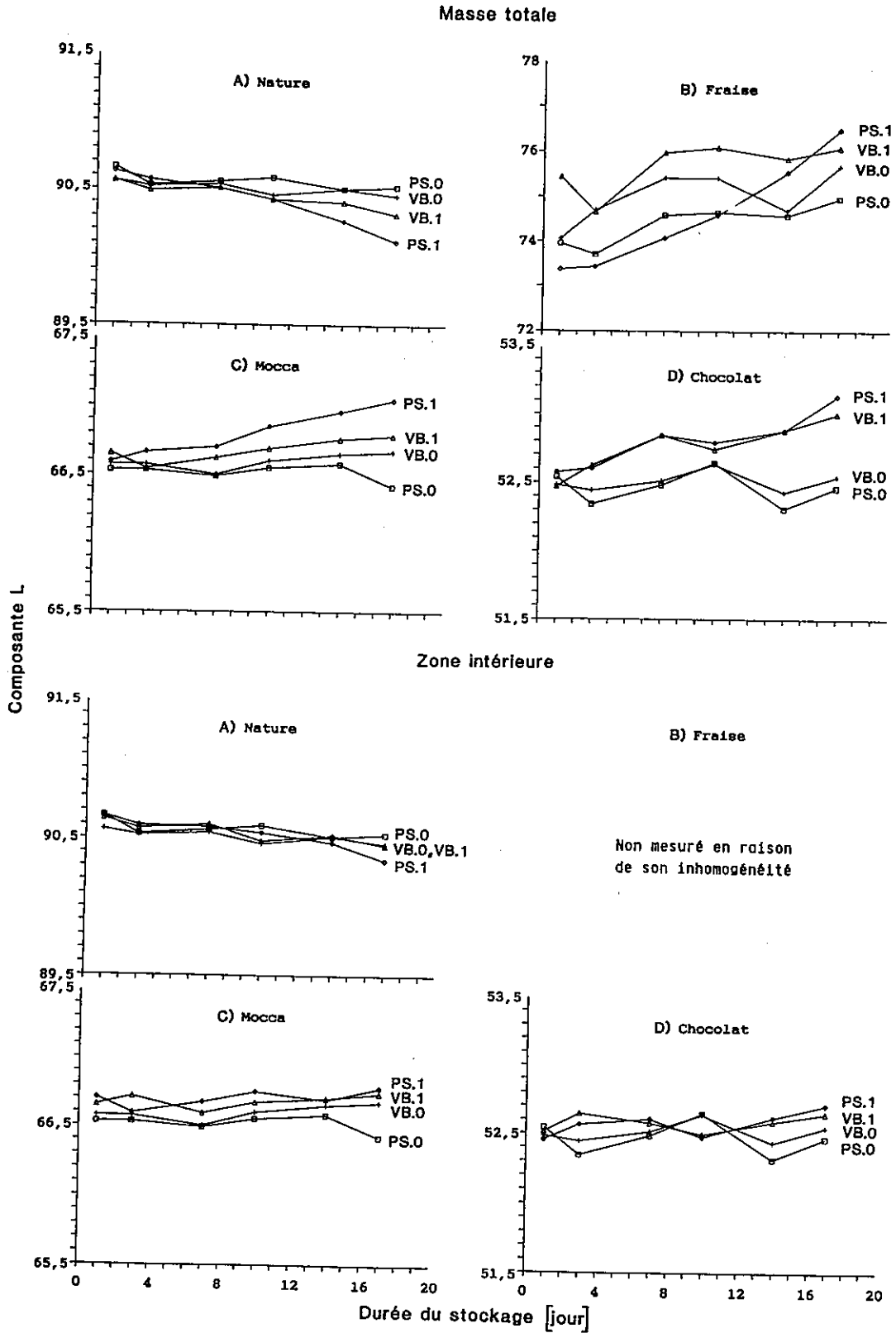


Fig. 4. Evolution de la composante L (brillance ou luminance) des yoghourts nature, fraise, mocca et chocolat dans diverses conditions de stockage (21 jours sous 0 et 2000 lux)
 $0 < L < 100$

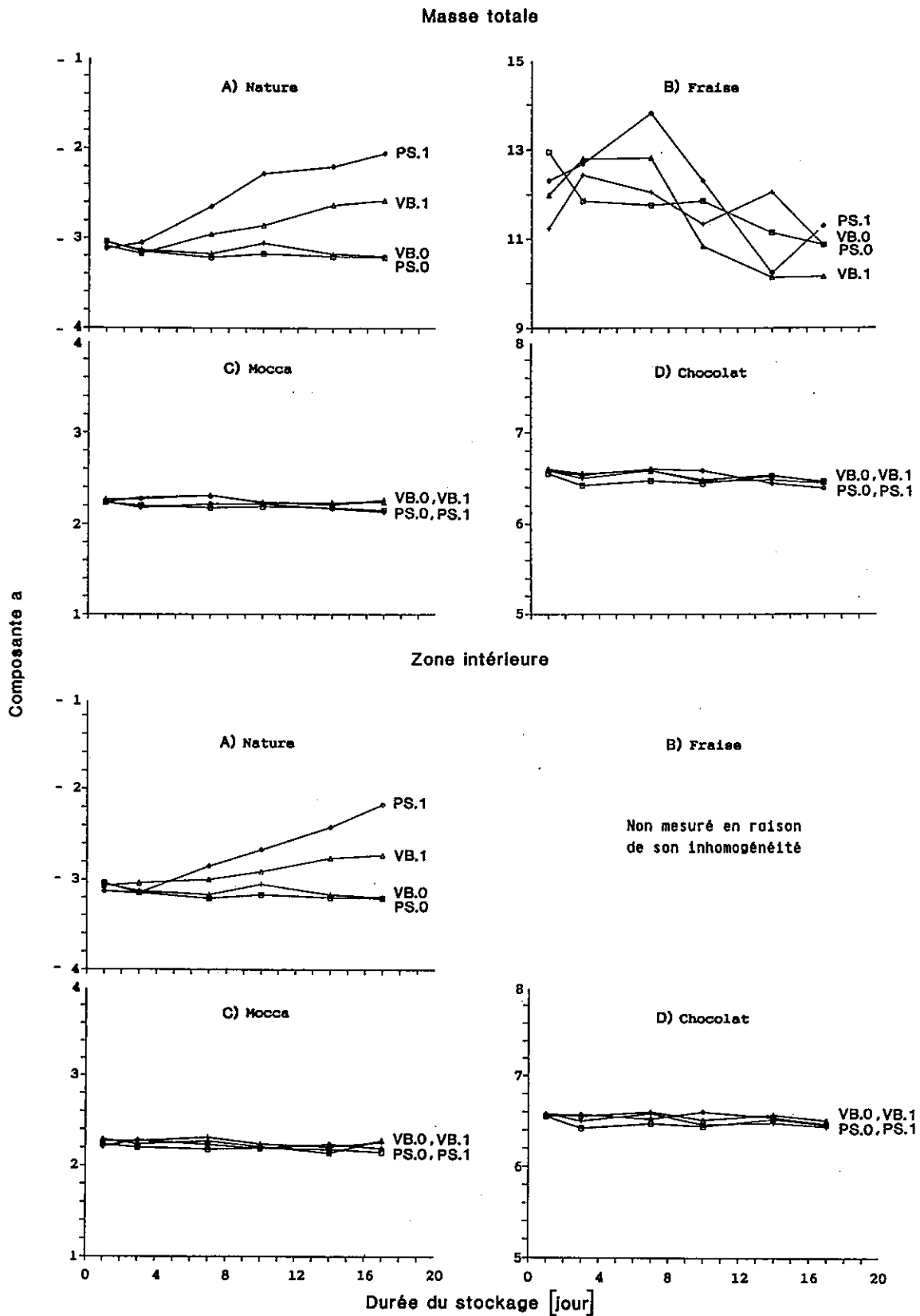


Fig. 5. Evolution de la composante a (vert-rouge) des yoghourts nature, fraise, mocca et chocolat dans diverses conditions de stockage (21 jours sous 0 et 2000 lux)
 $a < 0$: vert; $a > 0$: rouge

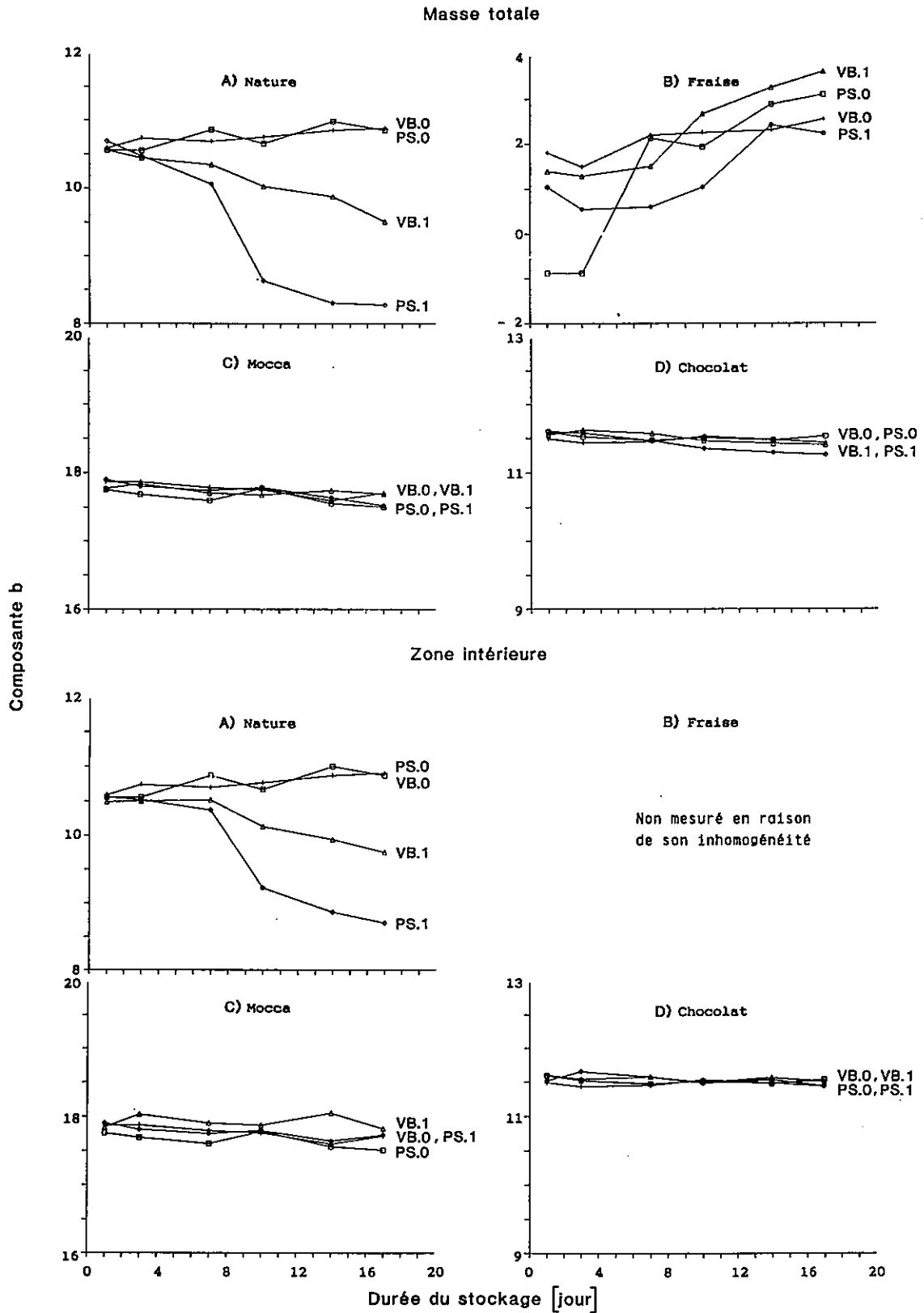


Fig. 6. Evolution de la composante b (bleu-jaune) des yoghourts nature, fraise, mocca et chocolat dans diverses conditions de stockage (21 jours sous 0 et 2000 lux)
 b < 0 : bleu; b > 0 : jaune

On retrouve un comportement analogue des composantes L (fig. 7), a (fig. 8) et b (fig. 9) des yoghourts *nature* (A), *mocca* (C), *chocolat* (D) et *vanille* (E) lors du test de vieillissement accéléré (env. 300 min) sous une illumination de 130 000 lux. Les yoghourts *aux fraises* n'ont pas été mesurés en raison de leur inhomogénéité.

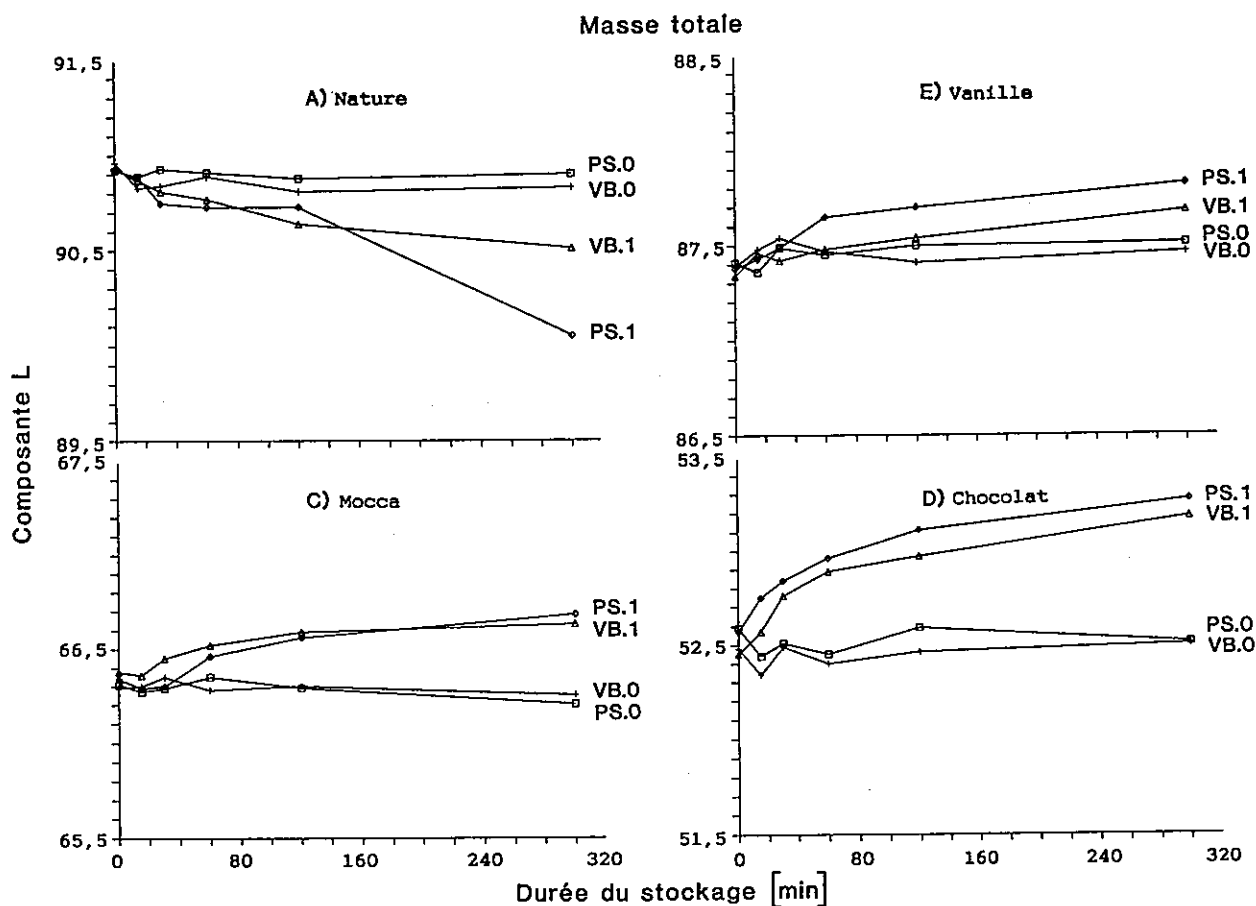


Fig. 7. Evolution de la composante L (brillance ou luminance) des yoghourts nature, vanille, mocca et chocolat dans un test de vieillissement accéléré (300 min sous 130 000 lux)
 $0 < L < 100$

Les spectres de réflexion des divers yoghourts exposés à la lumière, non rapportés ici en détail dans le présent travail*, présentent à nouveau une tendance au «nivellement», phénomène déjà observé avec le lait (6). Ce «nivellement spectral» s'explique à nouveau par le blanchiment mentionné précédemment lors de la discussion des valeurs de luminance L.

* Ces spectres peuvent être obtenus auprès de l'auteur.

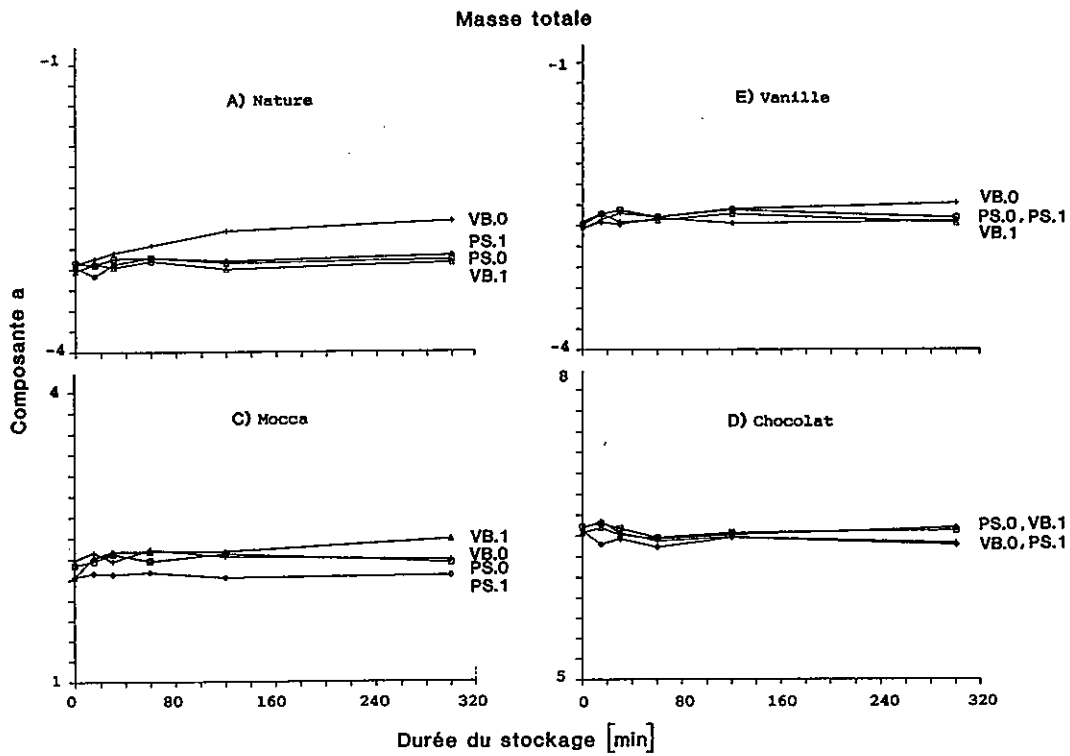


Fig. 8. Evolution de la composante a (vert→rouge) des yoghourts nature, vanille, mocca et chocolat dans un test de vieillissement accéléré (300 min sous 130 000 lux)
 a < 0 : vert; a > 0 : rouge

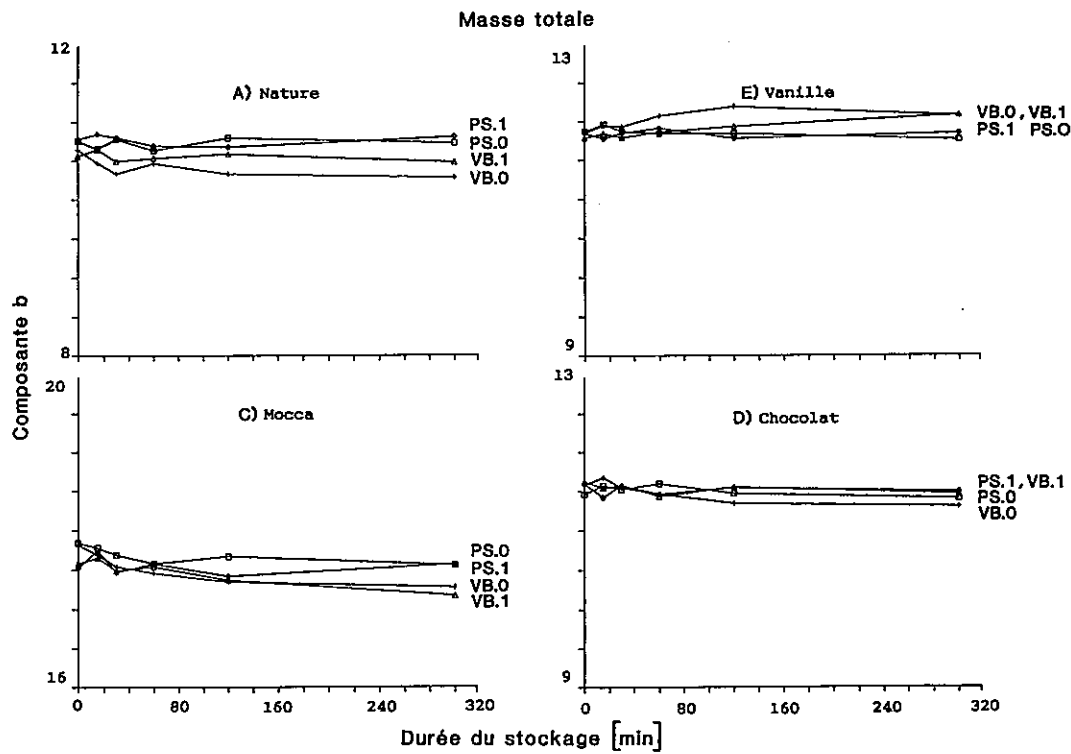


Fig. 9. Evolution de la composante b (bleu—jaune) des yoghourts nature, vanille, mocca et chocolat dans un test de vieillissement accéléré (300 min sous 130 000 lux)
 b < 0 : bleu; b > 0 : jaune

Conclusions

Du point de vue du critère de qualité que constitue l'acidité, le présent travail indique une évolution tout à fait normale des 4 sortes principales de yoghourts étudiées parallèlement par d'autres méthodes d'analyse (parties I à V). Cette évolution est indépendante des conditions de stockage (luminosité et type d'emballage).

Du point de vue de l'évolution de leur coloration au cours du stockage, on constate de grandes différences de photosensibilité entre les 5 sortes de yoghourts étudiées. Le yoghourt *nature* est particulièrement sensible à la lumière (faiblement quant à sa brillance L, fortement quant à ses composantes a = «verte» et b = «jaune»). Son changement de teinte semble s'expliquer par sa perte de riboflavine, de couleur verdâtre. Inversement, les yoghourts *mocca* et *chocolat* sont quasi insensibles à la photodégradation, protégés par leur teneur en antioxydants naturels (cf. partie II, réf. 2) et par leur pigmentation. Les yoghourts *vanille* et probablement ceux *aux fraises* constituent des cas intermédiaires. Les yoghourts *aux fraises* se sont révélés très difficiles à mesurer en raison de leur inhomogénéité, malgré un brassage et une homogénéisation préalables. Pour ces yoghourts, il eût été vraisemblablement préférable de retirer les morceaux de fruits avant la mesure. On constate dans tous les cas une décoloration ou blanchiment spontané de cette sorte de yoghourt en cours de stockage, indépendant même de l'illumination et du type d'emballage utilisé (verre brun ou polystyrène incolore).

Les différences existant entre les valeurs de L, a et b mesurées d'une part sur la seule zone intérieure, d'autre part sur l'ensemble de la masse du yoghourt après brassage permettent de se rendre compte, par extrapolation, de l'importance des altérations de couleur que subissent les couches directement en contact avec l'emballage. Or, ce sont précisément ces couches qui sont déterminantes pour l'aspect du produit à l'achat. Le problème est en fait moins crucial pour les autres paramètres de qualité, le goût par exemple, le produit étant généralement consommé après brassage par le consommateur, surtout lorsqu'il s'agit de yoghourts aromatisés ou aux fruits.

Les résultats des présents essais, réalisés sous un éclairage usuel de 2000 lux (vitrine ou présentoir de vente) pour une durée de stockage de 21 jours, sont en outre confirmés par ceux obtenus lors du test de vieillissement accéléré de 300 min sous un flux de 130 000 lux.

Du point de vue de l'emballage proprement dit, on constate une fois de plus l'effet protecteur important offert par le verre brun comparé au polystyrène transparent incolore (cf. parties I à V), fortement translucide et perméable à l'oxygène (9, 10, 11). S'il n'est pas indispensable pour les yoghourts *mocca* et *chocolat*, relativement insensibles à la photodégradation, le verre brun ou un équivalent, tel que le polystyrène cartonné ou au moins le polystyrène transparent brun (9), devrait être systématiquement utilisé pour les sortes photosensibles telles que *nature*, *fraise* et *vanille*.

Enfin, tous les résultats du présent travail sont en parfait accord avec ceux obtenus lors des autres études parallèles (teneurs en composés carbonylés, indice de

peroxydes, teneurs en vitamines et examens sensoriels: cf. parties I à V). On constate à nouveau que les examens sensoriels sont irremplaçables et insurpassables de par leur sensibilité, leur limite de détection, leur simplicité et leur temps de réponse pour mettre en évidence une photodégradation du produit.

Remerciements

Ce travail a été rendu possible grâce à l'aimable soutien financier de la Commission pour l'encouragement de la recherche scientifique (projet 1652 de la CERS). L'auteur tient également à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail, en particulier Mme *Th. Wolf* pour la dactylographie du texte, MM. *M. Ferri* et *R. Gauch* pour l'élaboration des figures, son collègue le Dr *J. O. Bosset* de la Station fédérale de recherches laitières (FAM) pour sa lecture critique du manuscrit, M. *B. Ecoffey* pour son constant soutien ainsi que la maison *Heraeus AG* pour le prêt du Suntest.

Résumé

Le présent travail a pour objet l'étude de l'acidification et de l'évolution de la couleur, mesurée par les 3 paramètres L, a et b selon Hunter, de yoghourts nature, fraise, mocca et chocolat en cours de stockage dans diverses conditions (21 jours, sous 0 et 2000 lux). En complément aux autres études parallèles, il recourt à un test de vieillissement accéléré de 300 min sous un flux de 130 000 lux. Il indique la photosensibilité toute particulière du yoghourt nature (diminution de sa teinte verte-jaune que pourrait expliquer sa perte en riboflavine). Inversement, il révèle la quasi-insensibilité des yoghourts mocca et chocolat, protégés par leur teneur en composés antioxydants naturels et par leur relativement intense pigmentation. Les yoghourts vanille (considérés exclusivement dans le test de vieillissement accéléré) et fraise constituent des cas intermédiaires du point de vue de la photosensibilité. Les yoghourts fraise ne permettent pas de tirer des conclusions précises en raison de problèmes métrologiques liés à leur inhomogénéité. L'ensemble des résultats obtenus indique, une fois encore, l'important effet protecteur des emballages en verre brun comparé à celui du polystyrène incolore transparent, surtout pour les couches de yoghourt directement en contact avec l'emballage. Or, ces couches sont précisément déterminantes pour l'aspect du produit à l'achat (critère de qualité).

Zusammenfassung

In Joghurt nature sowie in Erdbeer-, Mokka- und Schokoladajoghurts wurden während 21tägiger Lagerung bei unterschiedlichen Lagerbedingungen (0 und 2000 Lux) die Säuerung und die Veränderungen der Farbe untersucht. Letztere wurden anhand der Komponenten L, a und b gemäss Hunter gemessen. In Ergänzung zu den früheren Arbeiten wurden die Joghurtproben bei einer Beleuchtungsstärke von 130 000 Lux während 300 min experimentell einer beschleunigten Alterung unterzogen. Der Test liess bei Joghurt nature eine starke Lichtempfindlichkeit erkennen (Abnahme der Grün- und Gelbfärbung, möglicherweise mit dem Verlust an Riboflavin zu erklären). Dagegen erwiesen sich die Mokka-

und die Schokoladajoghurts eher als lichtunempfindlich. Ihr Gehalt an natürlichen Antioxidantien und ihre ziemlich starke Pigmentierung üben eine Schutzwirkung aus. Die Joghurts mit Erdbeer- und mit Vanillearoma (letztere nur in diesem Teil der Arbeit verwendet) nehmen hinsichtlich Lichtempfindlichkeit eine Zwischenstellung ein. Bei Erdbeerjoghurt führte eine gewisse Inhomogenität zu Messproblemen, so dass keine genauen Schlussfolgerungen möglich sind. Gesamthaft bestätigen aber die hier erhaltenen Resultate wiederum die starke Schutzwirkung der braun eingefärbten Gläser im Gegensatz zu den transparenten, ungefärbten Polystyrolbechern. Dies gilt vor allem für die Lagen des Füllgutes, die mit der Packung direkt in Berührung kommen und beim Kauf als Qualitätsmerkmal für das Aussehen des Produktes entscheidend sind.

Summary

The purpose of this analysis is to study the acidification and the development of colour, measured according to the 3 parameters L, a, b of Hunter in plain, strawberry, mocca and chocolate yoghurts which are held in storage under different conditions (21 days at 0 and 2000 lux). As a complementary test to others of the same type, is used an accelerated system of ageing of a 300 min period of lighting under 130 000 lux. It shows the very large photosensitivity of plain natural yoghurt (a diminution of the "green and yellow coordinates") which could explain its loss of riboflavine. On the other hand, it reveals the almost total insensitivity of mocca and chocolate yoghurts which are shielded by their relatively high content of natural anti-oxidizing elements and by their relatively pronounced coloring. Strawberry and vanilla yoghurts (the exclusive goal of this study) can be considered as intermediate cases from the point of view of photosensitivity. We cannot draw any definitive/precise conclusions from a study of the strawberry flavour because of metrological difficulties associated with their lack of homogeneity. Once again, most of the results show the importance of brown glass jar compared to transparent colourless polystyrene packing in the whole question of effective protection, and this especially for the layers of the product in direct contact with the material used in packaging. The packing really influences the look of the product on sale and can be a proof of quality.

Bibliographie

1. *Bosset, J. O. et Gauch, R.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 165–174 (1988).
2. *Dieffenbacher, A. et Trisconi, M.-J.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. II. Etude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 371–377 (1988).
3. *Tagliaferri, E.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **80**, fasc. 1/1989 (en préparation).
4. *Daget, Nicole*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **80**, fasc. 1/1989 (en préparation).

5. Anonyme: Article de synthèse (en préparation).
6. *Desarzens, C., Bosset, J. O. et Blanc, B.*: La photodégradation du lait et des produits laitiers. I. Altérations de la couleur, du goût et de la teneur en vitamines. *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **17**, 241–247 (1983).
7. *Bosset, J. O., Desarzens, C. et Blanc, B.*: La photodégradation du lait et des produits laitiers. II. Influence de certains facteurs chimiques et chimico-physiques sur l'altération de la seule couleur. *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **17**, 248–253 (1983).
8. *Bosset, J. O. et Misteli, K.*: Nouvelle cellule destinée à la détermination par photométrie de réflexion de la couleur d'échantillons opaques liquides, pâteux ou pulvérulents. *Trav. chim. aliment. hyg.* **69**, 109–115 (1978).
9. *Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.*: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt nature en cours de stockage. *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **19**, 104–116 (1986).
10. *Bosset, J. O., Gauch, R. et Bucher, R.*: Application d'une électrode sensible à la pression partielle de l'oxygène au dosage in situ de ce composant dans quelques produits laitiers fermentés. *Le Lait* **67**, 487–506 (1987).
11. *Desarzens, C. et Schaeffer, J.*: Mesure de la perméabilité de matériaux d'emballage. Valeurs non publiées (rapport interne).
12. *Korycka-Dahl, M. and Richardson, T.*: Photogeneration of superoxide anion in serum of bovine milk and in model systems containing riboflavin and amino acids. *J. Dairy Sci.* **61**, 400–407 (1978).
13. *Korycka-Dahl, M. and Richardson, T.*: Photogeneration of superoxide anion upon illumination of bovine milk serum proteins with fluorescent light in the presence of riboflavin. *J. Dairy Sci.* **62**, 183–188 (1979).
14. *Korycka-Dahl, M. and Richardson, T.*: Initiation of oxidative changes in foods. *J. Dairy Sci.* **63**, 1181–1198 (1980).
15. *Emerit, J., Fechner, J., Galli, A., Clavel, J.-P. et Congy, F.*: Les radicaux libres dérivés de l'oxygène et de la peroxydation lipidique. Rôle en biologie cellulaire et en physiopathologie. *Presse médicale* **15**, 751–754 (1986).
16. *Guillot, B. et Despages, G.*: Les radicaux libres à la racine des pathologies. *De Natura Rerum* **2**, 52–57 (1988).
17. *Bosset, J. O. et Gauch, R.*: Application d'une électrode sensible à la pression partielle du dioxyde de carbone au dosage in situ de ce composant dans quelques produits laitiers fermentés. *Le Lait* **67**, 487–506 (1987).

C. Desarzens
 Centre d'enseignement secondaire supérieur
 de l'Est vaudois (CESSEV)
 CH-1814 La Tour-de-Peilz

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans divers yoghourts en cours de stockage*

The Protective Effect of Packing Material against
Photo-Oxidation

IV. A Study of the Stability of the Vitamins A and B₂ in various
Yogurts during Storage

E. Tagliaferri

Département central d'assurance de qualité, Nestec SA, Vevey

Introduction

Pour évaluer l'effet protecteur de l'emballage d'une denrée alimentaire, d'un yoghourt par exemple, il est utile de suivre le comportement de ses vitamines sensibles notamment à la lumière, à l'oxygène, à la chaleur, à l'activité de l'eau (1, 2). Pour l'analyste, de telles vitamines peuvent en effet servir d'indicateurs de photodégradation.

Du point de vue nutritionnel, le yoghourt, comme le lait d'ailleurs, est une source importante de vitamine B₂ puisque 180 g de ce produit laitier, soit le contenu d'un pot ordinaire, correspondent environ au cinquième de la dose journalière recommandée. L'apport quotidien en vitamine A de cette même quantité de yoghourt n'est, en revanche, que de l'ordre du vingtième de nos besoins (3).

Dans le cadre d'une précédente étude analogue (4), les vitamines A et B₂ avaient été choisies pour estimer l'effet protecteur de 5 différents emballages quant à la photodégradation du yoghourt nature sous l'effet de la lumière émise par un tube fluorescent couramment utilisé dans les magasins et les supermarchés. Le présent travail a pour but d'étudier les pertes de ces vitamines en fonction tant de l'emballage que du parfum considéré. Cette contribution s'inscrit dans une suite de travaux consacrés à la formation de composés carbonylés, de méthional (5) et de peroxydes (6) ainsi qu'à l'altération de la couleur (7) et des qualités organoleptiques (8) des mêmes yoghourts en cours de stockage avec et sans exposition à la lumière.

* Poster présenté lors de la 100e assemblée annuelle de la SSCAA les 2 et 3 septembre 1988 à Neuchâtel.

Partie expérimentale

Choix et traitement des échantillons

Les yoghourts nature, fraise, mocca et chocolat proviennent du même lot d'échantillons que ceux utilisés pour les autres essais en commun (5–8). Pour mémoire, il s'agit de yoghourts de 180 g, conditionnés en pots de verre brun (VB) ou de polystyrène incolore (PS), stockés à 7 °C jusqu'à 21 jours à l'obscurité (suffixe .0) ou à la lumière (suffixe .1).

L'illumination, d'un flux de 2000 lux, est assurée par 6 tubes fluorescents du type Philips TL 33/40 W. Les autres détails de cet essai sont indiqués dans le travail principal (9).

Méthodes d'analyses

Les analyses ont été effectuées immédiatement après le prélèvement des échantillons, de telle sorte que les pertes éventuelles dues à d'autres facteurs que ceux étudiés sont négligeables.

Dosage de la vitamine A

Le dosage de cette vitamine a été effectué par chromatographie liquide à hautes performances de la fraction insaponifiable des lipides. Cette méthode a été développée en modifiant une méthode d'analyse destinée, à l'origine, à la vitamine D₃ (10).

Dans un ballon de verre brun de 250 ml, une partie aliquote de 40 g d'échantillon a été mélangée à 7 g d'hydroxyde de potassium en pastilles (Merck no 5033), 60 ml d'éthanol (Merck no 985) et une pointe de spatule d'hydroquinone (Merck no 4610). La saponification a été effectuée à reflux et sous atmosphère d'azote pendant 30 min dans un bain-marie bouillant. Après refroidissement à la température ambiante, le produit de la saponification a été extrait 5 fois de suite avec des portions de 50 ml d'éther de pétrole (P.E: 40 à 50 °C, Merck no 1775). Après réunion de ces divers extraits, la phase organique ainsi obtenue a été concentrée sous pression réduite et le résidu repris dans 3 ml de la phase mobile utilisée ci-après pour la séparation chromatographique par HPLC.

Le système HPLC utilisé travaille en mode isocratique. Il est constitué d'une pompe Beckmann 114 M, d'un détecteur UV de type LDC UV III Monitor à longueur d'onde fixe (326 nm) et d'une colonne à phase directe Sphérisorb Si 60 (250 mm x 4,6 mm; 5 µm). Dans de telles conditions, le temps de rétention de la vitamine A (all-trans-rétinol) est d'environ 8 min (fig. 1).

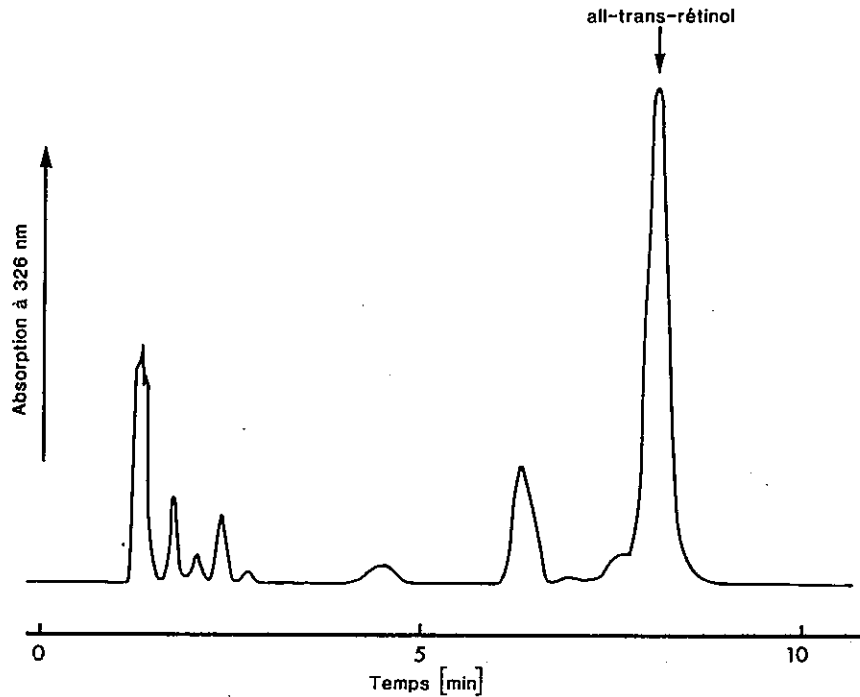


Fig. 1. Séparation chromatographique de la vitamine A (all-trans-rétinol) par HPLC

Dosage de la vitamine B₂

Le dosage de la vitamine B₂ a été effectué par fluorimétrie (excitation à 450 nm; émission à 525 nm) de l'extrait hydrolysé d'un aliquot de 10 g d'échantillon (11). Une correction (blanc) tenant compte d'éventuelles substances interférentes a été effectuée après la destruction sélective de cette vitamine par le dithionite de sodium (Merck no 6507).

Résultats et discussion

Vitamine A

De façon générale, on constate que les pertes en cette vitamine sont relativement faibles. Seul le *yoghourt nature* (fig. 2A) stocké à la lumière dans le polystyrène transparent incolore (PS.1) présente une diminution significative de sa teneur en vitamine A.

On peut noter que la lumière utilisée (cf. le spectre d'émission sur la fig. 1 de la réf. 7) n'est que partiellement absorbée par cette vitamine. C'est surtout la raie du mercure à 366 nm, peu intense, qui est absorbée. A cette longueur d'onde, l'absorption de la lumière par la vitamine A n'est que de l'ordre de 20% de l'absorption au maximum du pic situé à 326 nm (fig. 3).

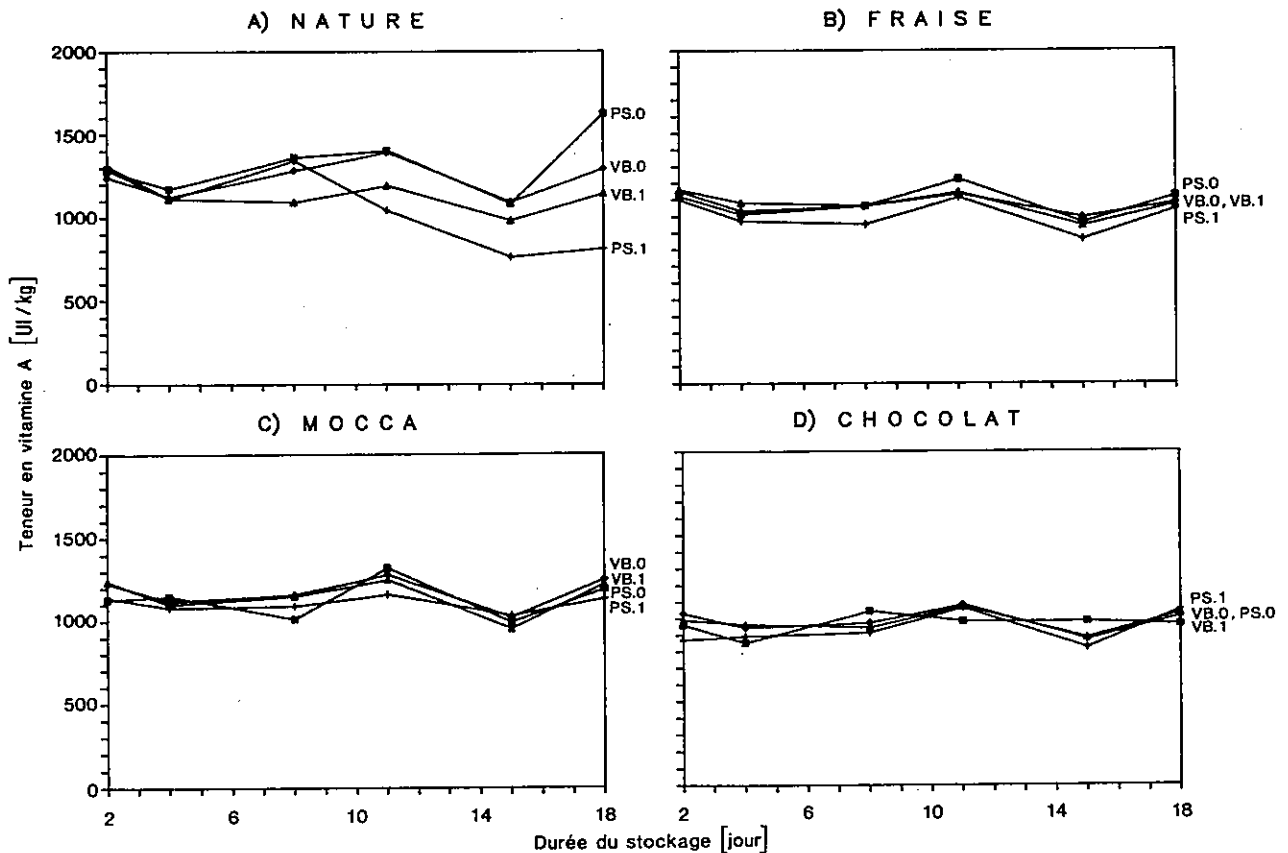


Fig. 2. Teneur en vitamine A de divers yoghourts (A à D) stockés dans les conditions suivantes:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| □ = PS.0 = polystyrène / obscurité | + = PS.1 = polystyrène / lumière |
| ◇ = VB.0 = verre brun / obscurité | △ = VB.1 = verre brun / lumière |

Quelles que soient les conditions de stockage considérées (PS.0, PS.1, VB.0, VB.1), le *yoghourt fraise* (fig. 2B) n'indique aucune perte sensible en vitamine A, en dépit de la présence de quantités non négligeables de peroxydes dans cette sorte de yoghourt exposé à la lumière dans du polystyrène transparent incolore (6). Les peroxydes ne semblent donc pas influencer notablement la stabilité de cette vitamine.

Le colorant généralement utilisé pour renforcer la coloration du yoghourt fraise est de l'extrait de betterave rouge. Le spectre d'absorption d'un tel extrait contenant env. 1% de bétanine présente un maximum à 530 nm. Dans la région spectrale intéressante, soit entre 366 et 436 nm, les taux d'absorption de la lumière se situent entre 25 et 40% du maximum d'absorption (fig. 4). Cette barrière supplémentaire à la pénétration de la lumière utilisée pourrait donc suffire pour protéger la vitamine A de la photodégradation.

Les *yoghourts mocca et chocolat* (fig. 2C et 2D) ne présentent pas non plus de pertes en vitamine A, quelles que soient les conditions de stockage considérées (PS.0, PS.1, VB.0, VB.1). *Dieffenbacher et Trisconi* (6) ont montré que la teneur en peroxydes y était très faible en raison de la présence d'antioxydants naturels dans

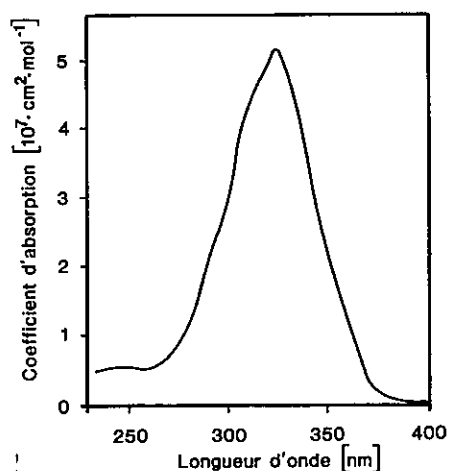


Fig. 3. Spectre d'absorption de la vitamine A (all-trans-rétinol)

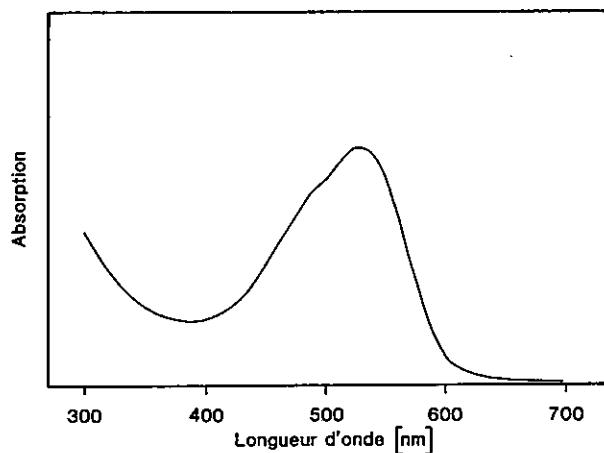


Fig. 4. Spectre d'absorption d'un extrait de betterave rouge (Dr. F.-K. Marcus, D-2054 Geesthacht) contenant env. 1% de bétanine

les extraits de café et de cacao utilisés. La très bonne stabilité de la vitamine A dans ces sortes de yoghourts semble plutôt due à l'effet protecteur des pigments colorés contenus dans ces extraits, agissant à nouveau comme barrière à l'égard de la pénétration de la lumière dans le produit.

Vitamine B₂

Contrairement à la vitamine A qui s'est révélée relativement peu sensible lors de ce test de stockage à la lumière, la vitamine B₂ subit des pertes pouvant atteindre 55% pour le *yoghourt nature* entreposé 21 jours à la lumière dans un gobelet de polystyrène transparent incolore (PS.1). La figure 5A, qui décrit la dégradation de cette vitamine au cours du temps, rappelle une cinétique de réaction du premier ordre.

Le spectre d'absorption de la riboflavine possède de larges bandes avec des maxima à 223, 268, 359–375, 446 et 475 nm (fig. 6). Or, le tube fluorescent utilisé (Philips 33) émet précisément plusieurs bandes et 3 raies à 366, 405 et 436 nm dans ce domaine, cette dernière étant d'ailleurs la plus intense de tout le spectre (7). La remarquable — mais indésirable — coïncidence de certaines bandes et raies d'émission du tube avec des bandes d'absorption de la riboflavine explique la photo-dégradation marquée de cette dernière dans le yoghourt nature stocké à la lumière dans le polystyrène incolore (PS.1). Ce yoghourt stocké dans les mêmes conditions, mais conditionné dans du verre brun (VB.1), ne révèle en revanche aucune perte sensible en cette vitamine, ce qui confirme les résultats de la précédente étude (4) quant au pouvoir photoprotecteur de ce type d'emballage.

Des pertes en vitamine B₂ ont également été observées dans le *yoghourt fraise* (fig. 5B) exposé à la lumière lorsqu'il est conditionné dans des gobelets de

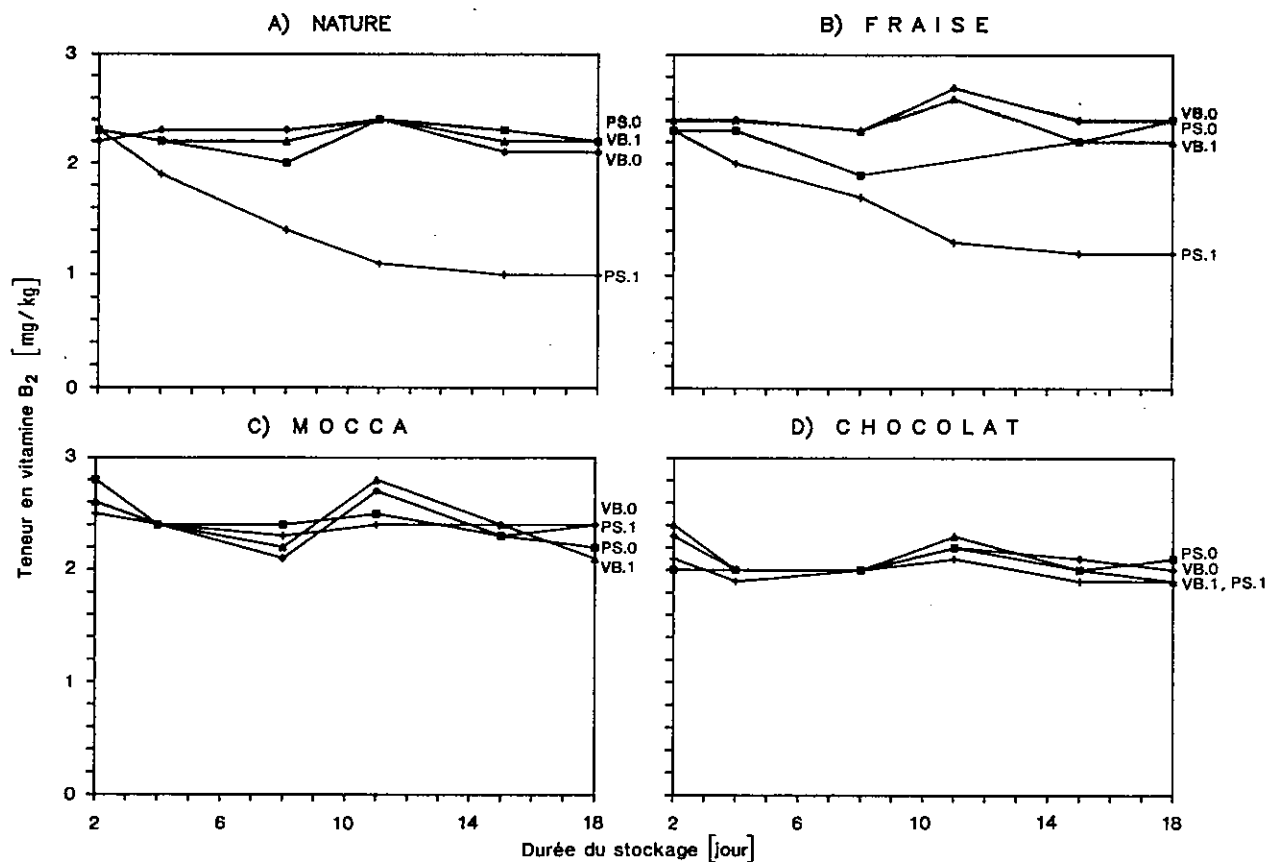


Fig. 5. Teneur en vitamine B₂ de divers yogourts (A à D) stockés dans les conditions suivantes:

□ = PS.0 = polystyrène / obscurité
 ◇ = VB.0 = verre brun / obscurité

+ = PS.1 = polystyrène / lumière
 △ = VB.1 = verre brun / lumière

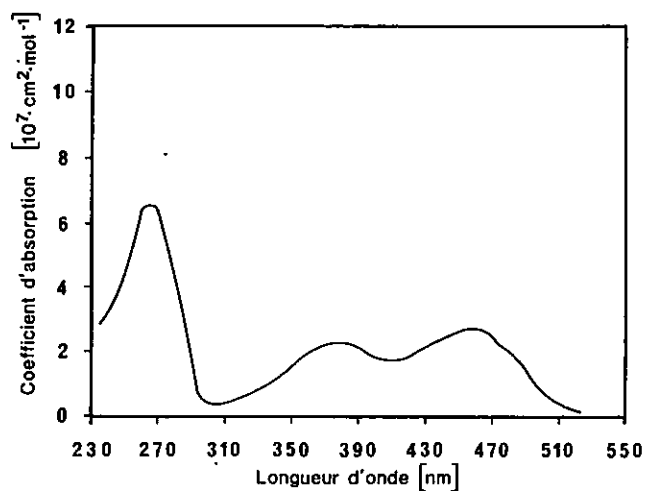


Fig. 6. Spectre d'absorption de la vitamine B₂ (riboflavine)

polystyrène transparent incolore (PS.1). On peut donc en déduire que la bétanine, ajoutée comme colorant, n'offre pas une barrière suffisante pour protéger cette vitamine. Les bandes d'absorption de la bétanine ne recouvrent pas suffisamment celles de la riboflavine. Le yoghourt fraise exposé au même éclairage, mais stocké dans du verre brun (VB.1), ainsi que d'ailleurs les autres variantes (PS.0 et VB.0) ne subissent aucune perte en vitamine B₂.

On ne constate aucune perte dans les *yoghourts mocca et chocolat* (fig. 5C et 5D), quelles que soient les conditions du stockage (PS.0, PS.1, VB.0, VB.1). Il est des plus vraisemblables que les pigments naturels contenus dans les extraits de chocolat et de café exercent un effet protecteur en tant que barrière à la lumière.

Conclusion

Cette étude confirme l'ensemble des résultats obtenus par les autres laboratoires participant à ce travail avec d'autres méthodes d'analyse (5—8). Elle met en évidence l'importante photodégradation de la vitamine B₂ (riboflavine) et, dans une moindre mesure, celle de la vitamine A (all-trans-rétinol) du *yoghourt nature* stocké dans des gobelets de *polystyrène incolore* exposés à la lumière (PS.1). Les pots de *verre brun* offrent en revanche une bonne photoprotection à l'égard de ces deux vitamines (cf. spectres d'absorption correspondants sur la fig. 2 de la réf. 7). Ces résultats confirment d'ailleurs ceux déjà obtenus lors d'une précédente étude (4).

En ce qui concerne le *yoghourt fraise* stocké à la lumière dans les gobelets de *polystyrène incolore* (PS.1), sa vitamine A n'est pratiquement pas altérée alors que sa vitamine B₂ subit une perte de près de 50%. La perte de vitamine B₂ pour le *yoghourt fraise* n'étant que de peu inférieure à celle observée, dans les mêmes conditions de stockage (PS.1) pour le *yoghourt nature* (soit 55%), on peut en déduire que la bétanine — ajoutée aux fraises comme colorant — n'offre qu'un effet protecteur limité à l'égard de la riboflavine.

Il semble en outre que la perte de la vitamine B₂ ne soit pas directement liée à la présence de peroxydes dans le yoghourt. La teneur relativement faible en ces derniers dans le *yoghourt fraise* comparée à la celle élevée dans le *yoghourt nature*, pour des conditions de stockage identiques (PS.1, réf. 6) ne permet pas d'expliquer l'importante perte en vitamine B₂ mesurée dans le yoghourt fraise.

Enfin, la remarquable stabilité des vitamines A et B₂ dans les *yoghourts mocca et chocolat* met à nouveau en évidence l'important effet protecteur naturel de ces parfums sur ces deux vitamines comme d'ailleurs sur bien d'autres grandeurs chimiques, physiques ou sensorielles considérées dans ce travail (5—8). Il semble pourtant que ce soit bien plus leur teneur en pigments foncés que leur teneur en antioxydants naturels qui soit à l'origine de la stabilité de ces deux vitamines. Pour ces deux sortes de yoghourts, le choix du matériau d'emballage n'a donc pratiquement aucune importance pour la conservation de la qualité. Le *polystyrène transparent incolore* (PS) est amplement suffisant.

Remerciements

L'auteur remercie le Dr *J.-O. Bosset* de la Station fédérale de recherches laitières de Liebefeld-Berne pour sa lecture critique du manuscrit. Il remercie également le Dr *M. van Schothorst*, directeur du département Assurance de qualité de Nestec SA pour son soutien lors de ce travail.

Résumé

Le présent travail a pour objet l'étude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans 4 sortes de yoghourts (nature, fraise, mocca et chocolat) stockés à 7 °C pendant 3 semaines consécutives à la lumière ou à l'obscurité. Ces vitamines sont en effet de bons indicateurs de la photodégradation de ces yoghourts. Seuls 2 types d'emballage ont été retenus pour ce travail: les gobelets en polystyrène transparent incolore et les pots de verre brun translucide, choisis comme exemples extrêmes de translucidité et de perméabilité aux gaz. Les résultats indiquent une légère perte en vitamine A uniquement dans le yoghourt nature stocké à la lumière dans le polystyrène incolore. Cette vitamine demeure pratiquement stable dans tous les autres cas envisagés. Quant à la vitamine B₂, on constate également des pertes importantes de l'ordre de 50 à 55%, mais seulement dans les yoghourts nature et fraise stockés à la lumière dans le polystyrène incolore. Ces résultats confirment donc ceux obtenus précédemment avec le yoghourt nature, mettant en outre en évidence l'effet protecteur naturel des pigments plutôt que des antioxydants contenus dans les extraits de café et de chocolat. Le pouvoir photoprotecteur de la bétanine, ajoutée comme colorant sous la forme d'extrait de betterave rouge dans le yoghourt fraise, semble beaucoup plus marqué à l'égard de la vitamine A que de la B₂.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Stabilität der Vitamine A und B₂ in 4 Joghurtsorten (nature, Erdbeer, Mocca und Schokolade) bei 7 °C während 3 Wochen Lagerung unter Lichteinwirkung oder in der Dunkelheit zu untersuchen. Diese beiden Vitamine sind gute Indikatoren für die Photolyse in Joghurts. Es wurden folgende Verpackungstypen, als extreme Beispiele für den Schutz gegenüber Licht und Sauerstoff, verwendet: durchsichtige, farblose Polystyrolbecher und durchsichtige Braungläser. Unter Belichtung wird Vitamin A nur in Joghurt nature in den farblosen Polystyrolbechern leicht abgebaut, während es in den anderen Proben praktisch konstant bleibt. Der Vitamin-B₂-Gehalt sinkt in der Grössenordnung von 50–55% in Joghurt nature und Erdbeerjoghurt in der farblosen Polystyrolverpackung. Diese Arbeit bestätigt früher erhaltene Resultate mit Joghurt nature. Der natürliche Schutz dieser beiden Vitamine in Mocca- und Schokoladajoghurt muss eher der Anwesenheit von Pigmenten als derjenigen von Antioxidantien im Kaffee- und Schokoladeextrakt zugeschrieben werden. Der mögliche Lichtschutz von Betanin, zugegeben als Farbstoffextrakt aus Randen, ist in Erdbeerjoghurt für das Vitamin A ausgeprägter als für das Vitamin B₂.

Summary

The present study concerns the stability of the vitamins A and B₂ in 4 types of yogurts (plain, strawberry, mocca and chocolate) which were stored at 7 °C for a period of three weeks, and either exposed to light (2000 lux; tubes Philips 33/40 W) or kept in the dark. These vitamins were chosen because they are suitable indicators for the photodegradation of the said yogurts. Among the 5 types of packaging materials studied earlier, only two were tested in the present work: colourless polystyrene cups and small jars of brown tinted glass, representing respectively the worst and the best protection against photodegradation and oxidation. Slight losses of vitamin A were observed in plain yogurt contained in colourless polystyrene, whereas this vitamin proved to be stable in the flavoured yogurts. Vitamin B₂ was destroyed to the extent of 50–55% only in plain and strawberry-flavoured yogurts stored in polystyrene cups. The results amply confirm those obtained earlier on plain yogurt, and demonstrate the natural protective effect of the pigments, rather than that of the antioxidants contained in the mocca and chocolate extracts used as ingredients. The photoprotective effect of betanine, contained in the red beet extract used as a colour in the strawberry-flavoured yogurt, seems to be very limited. No measurable degradation of both vitamins was observed in yogurts packed in brown glass.

Bibliographie

1. Desarzens, C., Bosset, J. O. et Blanc, B.: La photodégradation du lait et des produits laitiers. I. Altérations de la couleur, du goût et de la teneur en vitamines. *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **17**, 241–247 (1983).
2. Hoskin, J. C.: Effect of fluorescent light on flavour and riboflavin content of milk held in modified half-gallon containers. *J. Food Protect.* **51**, 19–23 (1988).
3. Committee on Dietary Allowances. Food and Nutrition Board: Recommended dietary allowances, 9th edition, pp. 55–60 (Vitamin A), 87–91 (Vitamin B₂) and appended table. National Academy Press, Washington DC 1980.
4. Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt nature en cours de stockage. *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **19**, 104–116 (1986).
5. Bosset, J. O. et Gauch, R.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 165–174 (1988).
6. Dieffenbacher, A. et Trisconi, M.-J.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. II. Etude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 371–377 (1988).
7. Desarzens, C.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 378–391 (1988).
8. Daget, N.: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **80**, 87–99 (1989).
9. Anonyme: Article de synthèse (en préparation).

10. *Nabholz, A. and Herforth, S.*: High pressure liquid chromatographic determination of vitamin D₃ in dietetic products. *Trav. chim. aliment.* **71**, 100–107 (1988).
11. *Loy, H. W. Jr.*: Report on riboflavin. *J. Assoc. Off. Analist. Chem.* **32**, 461–467 (1949).

E. Tagliaferri
Nestec SA
Département d'assurance de qualité
CH-1800 Vevey

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

V. Etude sensorielle de divers yoghourts en cours de stockage*

The Protective Effect of Packing Material against Photo-Oxidation

V. Flavour Study of various Yogurts during Storage

Nicole Daget

Centre de recherche Nestlé, Nestec SA, Vers-chez-les-Blanc

Introduction

La qualité des produits laitiers se mesure notamment à leur impact sensoriel qui les fait juger bons, frais, mauvais ou altérés. Avant même de prendre conscience de la dégradation de leurs constituants nutritionnels et de leur état d'oxydation, l'analyse sensorielle permet de suivre leur évolution au cours du stockage. Or, dans les magasins et les supermarchés, on trouve précisément les produits laitiers placés directement sous une rampe fluorescente destinée à les mettre en valeur et à accroître leur attrait visuel, mais au détriment de leur qualité.

L'analyse sensorielle est donc un outil analytique simple et sensible, à même de déceler de façon précoce les modifications chimiques qui réduisent tant l'acceptabilité que la valeur nutritionnelle de tels produits.

Partie expérimentale

Choix et traitement des échantillons

Tous les yoghourts étudiés ont été fabriqués au cours de la même matinée, avec les mêmes laits et cultures dans une importante laiterie industrielle. Ils provenaient des mêmes lots d'échantillons utilisés pour les autres études parallèles (1-4). Il s'agissait à nouveau de yoghourts nature, aux fraises, mocca et chocolat, conditionnés en portions de 180 g dans des pots de verre brun (VB) ou de polysty-

* Poster présenté lors de la 100e assemblée annuelle de la SSCAA les 2 et 3 septembre 1988 à Neuchâtel.

rène transparent incolore (PS). Ces deux types d'emballages ont été choisis pour cette étude parce qu'ils sont fort répandus dans le commerce et qu'ils correspondent en outre aux emballages extrêmes considérés sous l'angle de leur translucidité et de leur perméabilité aux gaz (5).

Durant tout l'essai, ces yoghourts ont été stockés à environ 7 °C pour moitié à la lumière (sous 6 tubes Philips 33/40 W) à raison de 12 h/24 h et pour moitié à l'obscurité complète, comme référence, afin de tenir compte du vieillissement naturel des yoghourts (6).

Après 0, 2, 6, 9, 13 et 16 jours de stockage, des prélèvements ont été effectués simultanément dans les deux conditions d'éclairement, soit à la lumière (2000 lux) et à l'obscurité (0 lux).

Préparation des échantillons pour l'analyse sensorielle

Les yoghourts ont été examinés immédiatement à l'ouverture, puis mélangés à la cuillère dans des bols à raison de 3 pots identiques par échantillon et servis aux dégustateurs entre 13 et 18 °C sur de petites assiettes à sucre codées.

Mesure sensorielle

Une épreuve en triangle (7) a été effectuée afin de mettre en évidence une différence éventuelle Δ entre les échantillons stockés à la lumière et ceux stockés à l'obscurité. Il a en outre été demandé aux dégustateurs de compléter cette épreuve

1. en notant l'importance de cette différence Δ au moyen d'une échelle à 6 points allant de 0 (= différence nulle) à 5 (= très grande différence);
2. en caractérisant, à l'aide d'une terminologie spontanée (rance, goût de lumière etc.), la nature de cette différence;
3. en indiquant leur préférence personnelle.

Afin d'éviter que les dégustateurs ne soient influencés par d'autres critères (couleur, aspect, consistance) que celui de la seule saveur, cette épreuve a été effectuée sous lumière rouge dans des boxes individuels.

Composition du jury

Le jury de dégustation était constitué de 15 personnes (11 femmes et de 4 hommes), âgées de 20 à 50 ans, sélectionnées sur la base de leurs aptitudes à reconnaître les saveurs et les odeurs puis entraînées à l'analyse sensorielle. Seules 3 personnes ont manqué l'une ou l'autre des séances de dégustation.

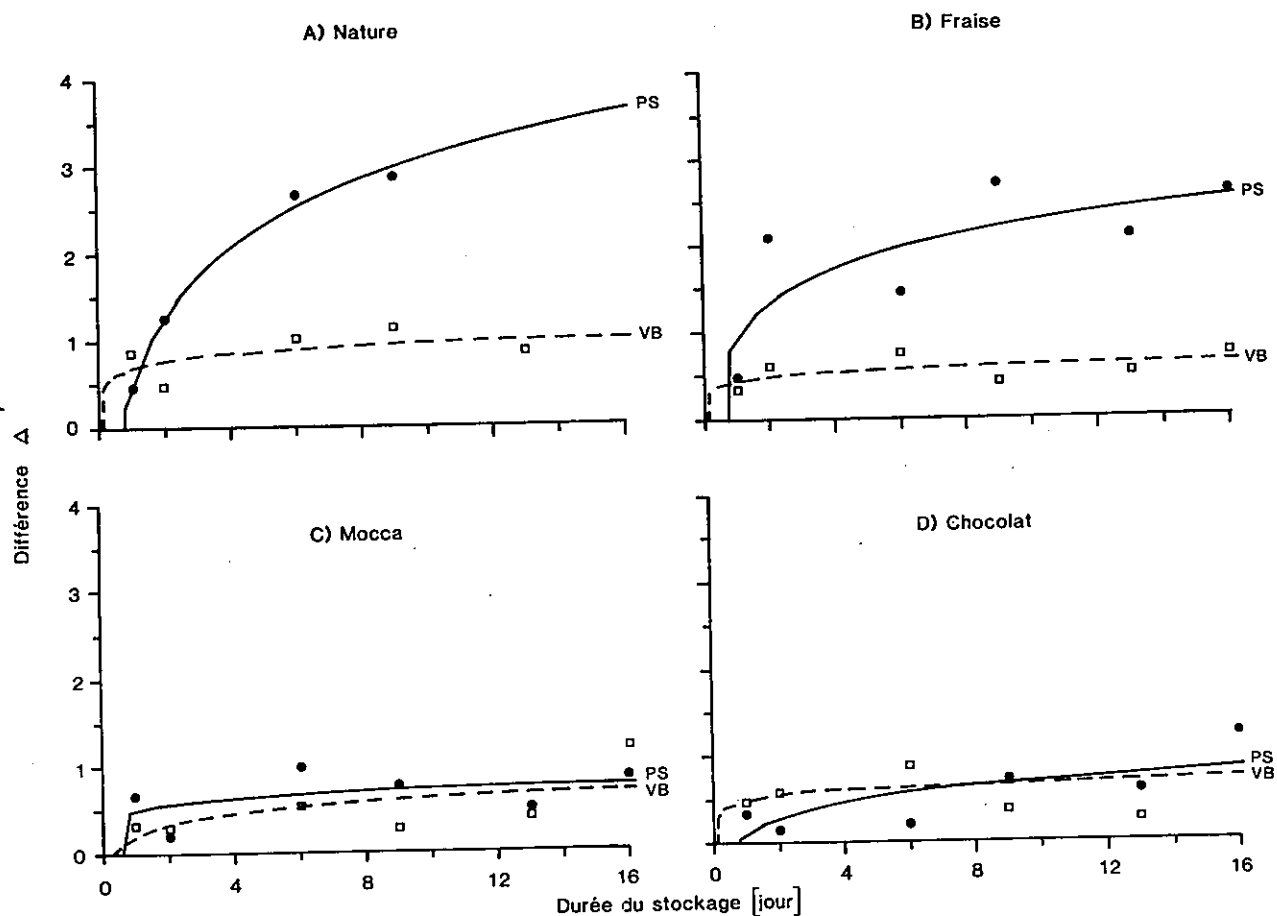


Fig. 1. Cinétique de l'altération de la flaveur des divers yogourts (A à D) stockés à la lumière dans du polystyrène transparent (PS) ou du verre brun (VB)

Légende L'altération est mesurée par la différence Δ perçue par les dégustateurs, lors des épreuves en triangle, entre les échantillons exposés à la lumière et ceux conservés à l'obscurité

Résultats

Yoghourt nature

La figure 1A et le tableau 1 indiquent l'évolution des différences Δ perçues en cours du stockage entre les échantillons exposés à la lumière et ceux correspondant gardés à l'obscurité. Dans les gobelets de polystyrène transparent incolore, on constate une altération y très marquée dont la cinétique peut être décrite par une fonction logarithmique:

$$y = 0,49 + 1,135 \ln x,$$

où x est le temps de stockage en jours, régression caractérisée par un coefficient de corrélation $r = 0,996$.

Tableau 1. Résultats de l'épreuve sensorielle effectuée avec le yoghourt nature

Emballage	Durée du stockage (jour)	Nombre de dégustateurs	Nombre de réponses justes	Probabilité des réponses justes fournies ¹	Intensité moyenne de la différence ²	Préférence exprimée: obscurité/lumière ³
Verre brun	1	15	4	0,791 NS	0,87	2/2
	2	15	7	0,203 NS	0,47	2/2
	6	15	8	0,0882 NS	1,00	3/2
	9	15	9	0,0308 *	1,13	5/2
	13	14	7	0,149 NS	0,85	5/1
Polystyrène transparent	1	15	8	0,0882 NS	0,47	4/2
	2	15	8	0,0882 NS	1,27	8/0
	6	15	11	0,00181 ***	2,67	8/0
	9	15	13	0,0000314 ***	2,87	12/0

¹ Les seuils de confiance sont les suivants: NS = non significatif; * = significatif à $P = 0,95$; *** = significatif à $P = 0,999$.

² La différence moyenne mesure l'altération perçue.

³ L'absence de préférence peut être calculée par la différence entre le nombre total de dégustateurs et la somme des préférences (obscurité + lumière) exprimées.

Tableau 2. Résultats de l'épreuve sensorielle effectuée avec le yoghourt fraise

Emballage	Durée du stockage (jour)	Nombre de dégustateurs	Nombre de réponses justes	Probabilité des réponses justes fournies ¹	Intensité moyenne de la différence ²	Préférence exprimée: obscurité/lumière ³
Verre brun	1	15	4	0,791 NS	0,33	2/2
	2	15	6	0,382 NS	0,60	3/1
	6	15	10	0,0085 ***	0,73	2/4
	9	15	5	0,596 NS	0,40	3/2
	13	14	5	0,524 NS	0,50	4/1
	16	14	7	0,149 NS	0,71	4/1
Polystyrène transparent	1	15	5	0,596 NS	0,47	5/0
	2	15	12	0,000285 ***	2,07	11/1
	6	15	9	0,0308 *	1,43	7/1
	9	15	13	0,0000314 ***	2,67	11/0
	13	14	9	0,174 NS	2,07	8/1
	16	14	11	0,000691 ***	2,57	11/0

¹ Les seuils de confiance sont les suivants: NS = non significatif; * = significatif à $P = 0,95$; *** = significatif à $P = 0,999$.

² La différence moyenne mesure l'altération perçue.

³ L'absence de préférence peut être calculée par la différence entre le nombre total de dégustateurs et la somme des préférences (obscurité + lumière) exprimées.

Tableau 3. Résultats de l'épreuve sensorielle effectuée avec le yoghourt mocca

Emballage	Durée du stockage (jour)	Nombre de dégustateurs	Nombre de réponses justes	Probabilité des réponses justes fortuites ¹	Intensité moyenne de la différence ²	Préférence exprimée: obscurité/lumière ³
Verre brun	1	15	4	0,791 NS	0,33	1/2
	2	14	7	0,149 NS	0,29	2/2
	6	15	7	0,203 NS	0,53	5/1
	9	14	4	0,739 NS	0,28	2/1
	13	12	5	0,368 NS	0,42	2/2
	16	14	5	0,524 NS	1,21	2/3
Polystyrène transparent	1	15	6	0,382 NS	0,67	3/2
	2	14	3	0,895 NS	0,21	2/1
	6	15	10	0,0085 **	1,00	4/4
	9	14	6	0,31 NS	0,78	3/1
	13	12	5	0,368 NS	0,50	4/1
	16	14	6	0,31 NS	0,86	5/1

¹ Les seuils de confiance sont les suivants: NS = non significatif; * = significatif à $P = 0,95$; *** = significatif à $P = 0,999$.

² La différence moyenne mesure l'altération perçue.

³ L'absence de préférence peut être calculée par la différence entre le nombre total de dégustateurs et la somme des préférences (obscurité + lumière) exprimées.

Tableau 4. Résultats de l'épreuve sensorielle effectuée avec le yoghourt chocolat

Emballage	Durée du stockage (jour)	Nombre de dégustateurs	Nombre de réponses justes	Probabilité des réponses justes fortuites ¹	Intensité moyenne de la différence ²	Préférence exprimée: obscurité/lumière ³
Verre brun	1	15	7	0,203 NS	0,47	4/1
	2	14	8	0,0576 NS	0,57	2/4
	6	15	6	0,382 NS	0,86	2/4
	9	14	5	0,524 NS	0,35	2/2
	13	12	2	0,946 NS	0,25	2/0
	16	14	8	0,0576 NS	1,21	5/2
Polystyrène transparent	1	15	4	0,791 NS	0,33	3/1
	2	14	5	0,036 *	0,14	0/2
	6	15	8	0,0882 NS	0,20	2/0
	9	14	6	0,31 NS	0,71	3/3
	13	12	3	0,819 NS	0,58	3/1
	16	14	8	0,0576 NS	1,21	4/2

¹ Les seuils de confiance sont les suivants: NS = non significatif; * = significatif à $P = 0,95$; *** = significatif à $P = 0,999$.

² La différence moyenne mesure l'altération perçue.

³ L'absence de préférence peut être calculée par la différence entre le nombre total de dégustateurs et la somme des préférences (obscurité + lumière) exprimées.

Inversement, on observe une quasi stabilité du même yoghourt conditionné dans le verre brun.

Ces résultats confirment ceux déjà obtenus lors d'une étude analogue dans laquelle l'altération du yoghourt nature avait été particulièrement sensible dans le polystyrène transparent incolore comparativement aux 4 autres types d'emballages considérés (5). La cinétique de l'altération y , moyenne des deux essais combinés (fig. 2), obéit également à une fonction logarithmique du type:

$$y = 0,61 + 1,021 \ln x,$$

où x est le temps de stockage en jours, régression caractérisée par un coefficient de corrélation $r = 0,936$.

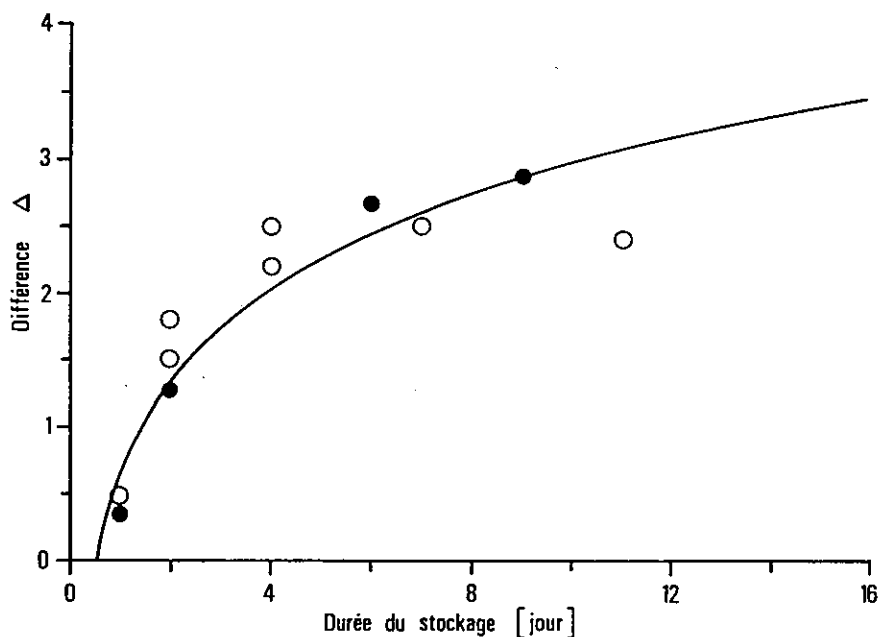


Fig. 2. Cinétique de l'altération de la saveur du yoghourt nature stocké à la lumière dans du polystyrène transparent (PS)

Légende Compilation des résultats du 1er essai O et du présent travail ●. L'altération est à nouveau mesurée par la différence Δ entre les échantillons exposés à la lumière et ceux conservés à l'obscurité

Cette altération a été en outre perçue beaucoup plus tôt dans le polystyrène transparent que dans le verre brun, soit après 2 et 9 jours respectivement. Elle est décrite en termes de goût de «lumière» et de rance.

Yoghourt fraise

La figure 1B et le tableau 2 indiquent les résultats correspondant obtenus avec le yoghourt fraise. La présence de morceaux de fruits dans la masse explique la plus grande dispersion des résultats des examens sensoriels pour cette sorte de yoghourt. L'évolution des différences Δ révèle à nouveau une importante altéra-

tion y de la flaveur dont la cinétique suit encore une fonction logarithmique du type:

$$y = 0,925 + 0,572 \ln x,$$

où x est le temps de stockage en jours, régression caractérisée par un coefficient de corrélation $r = 0,767$.

Cette altération dans les gobelets de polystyrène transparent incolore est néanmoins un peu moins marquée dans cette sorte de yoghourt que dans le yoghourt nature. Dès le 2^e jour, on y décèle déjà une note «rance» et «fermentée». On constate un parallélisme entre l'évolution de la flaveur et celle des pertes en vitamine B₂ (4).

Yoghourts mocca et chocolat

Les figures 1C et 1D de même que les tableaux 3 et 4 présentent les résultats correspondant aux yoghourts mocca et chocolat. Quelles que soient les conditions de stockage envisagées (polystyrène transparent incolore ou verre brun, à la lumière ou à l'obscurité), les différences Δ perçues ne sont pas significatives. Seuls quelques dégustateurs notent «moins bon», «moins aromatique» après 9 jours et «moins bon» après 13 jours à la lumière pour les yoghourts mocca. Une seule personne indique «un peu tourné» après 13 jours à la lumière pour les yoghourts chocolat.

Discussion

Sous l'effet d'une exposition à la lumière dans des gobelets de polystyrène transparent incolore, les formules aromatisées au café et au chocolat ne présentent ni le goût dit «de lumière», ni celui de «rance» fortement perçus dans les yoghourts nature et fraise. Ces arômes constituent donc une protection naturelle efficace contre la photo-oxydation comme l'ont déjà mis en évidence la détermination de l'indice de peroxydes (2), la mesure de la couleur (3) ainsi que les dosages des vitamines A et surtout B₂ (4) effectués parallèlement sur les mêmes échantillons.

Avec le yoghourt nature, le plus sensible de tous, cette altération est décrite par les termes de «rance» et de «goût de lumière». Elle explique la préférence irréfutable des dégustateurs pour les échantillons conservés à l'obscurité.

La perception de ces faux-goûts précède d'ailleurs nettement les autres modifications chimiques et physiques mises en évidence: 2 jours pour une variation sensorielle contre environ 4 jours pour la vitamine B₂ (4) et environ 7 jours pour la composante b de la couleur (3) et pour l'incidence de peroxydes (2). Toutes les cinétiques observées semblent être du premier ordre.

Il est probable que des composants carbonylés tels que propanal, butanal, pentanal, pentanone, hexanal et hexanone (1) apparaissent en même temps que les défauts de goûts observés. Les premiers dosages effectués après 3 jours mettent

déjà en évidence ces composants dans le yoghourt nature stocké à la lumière dans le polystyrène transparent incolore (1). *Bassette* (8) signale également la formation précoce de pentanal et d'hexanal dans du lait soumis à un éclairage direct à la lumière solaire, de l'ordre de 150 ppb après 20 min pour décroître ensuite à 110 ppb, alors que l'hexanal croît régulièrement pendant tout l'essai. Ces composés pourraient être les précurseurs, voire les responsables des faux-goûts perçus par les dégustateurs.

Essai accéléré complémentaire

Le nombre relativement restreint des analyses de composants carbonylés effectuées parallèlement par GC-MS en mode SIM sur les mêmes échantillons ainsi que le décalage chronologique de ces analyses (1) par rapport aux examens sensoriels rendent difficile une analyse de corrélation de ces variables au cours du temps de stockage à la lumière. C'est la raison pour laquelle a été entrepris le présent essai complémentaire, plus facile à contrôler, destiné à vérifier le rôle-clé de cette classe de composants dans l'origine des défauts de goût dus à la photolyse du lait et des produits laitiers en général.

Du lait, placé dans un ballon de verre réfrigéré, a été exposé sous agitation pendant 10 minutes à la lumière d'une lampe (9) plongeante, émettant un spectre du type solaire (fig. 3). Des échantillons de ce lait ont été prélevés à intervalles réguliers. Les produits volatils générés par cette exposition ont été isolés et concentrés à l'aide de pièges à poudre de graphite, puis injectés par désorption thermique grâce à un four à micro-ondes (MW-1 de J. Rektorik, CH-1202 Genève) dans un chromatographe gaz/liquide de Hewlett-Packard, selon une technique semblable à celle décrite par *Bosset et Gauch* (10). Les conditions de ce piègeage étaient les suivantes: portions aliquotes de 20 ml de lait à 50 °C, sous agitation magnétique; sous flux d'azote à raison de 60 ml/min pendant 20 min; pièges de type 1-1010R (Rektorik, CH-1202 Genève). Les conditions chromatographiques étaient les suivantes: colonne Carbowax 20 M de 30 m de long; azote comme gaz porteur; détection à FID et FPD*.

Après identification des pics (fig. 4), une analyse de variance (BMDP 9D) a permis de mettre en évidence une étroite corrélation entre la formation de pentanal et l'altération du goût. 35 échantillons ont servi pour sélectionner 25 chromatogrammes obtenus dans des conditions identiques*.

Parallèlement, un jury composé de 6 dégustateurs entraînés a noté, sur une échelle linéaire de 20 cm, l'altération des échantillons de lait présentés en deux blocs selon un plan aléarisé, en prenant à nouveau le lait non irradié comme référence. Une régression linéaire calculée entre la note moyenne attribuée à l'altération du goût ($= y$) et la surface du pic du pentanal ($= x$) donne un coefficient de corrélation r égal à 0,905 (fig. 5). Ce composant est donc un très bon indicateur

* Les conditions expérimentales détaillées sont disponibles auprès de l'auteur.

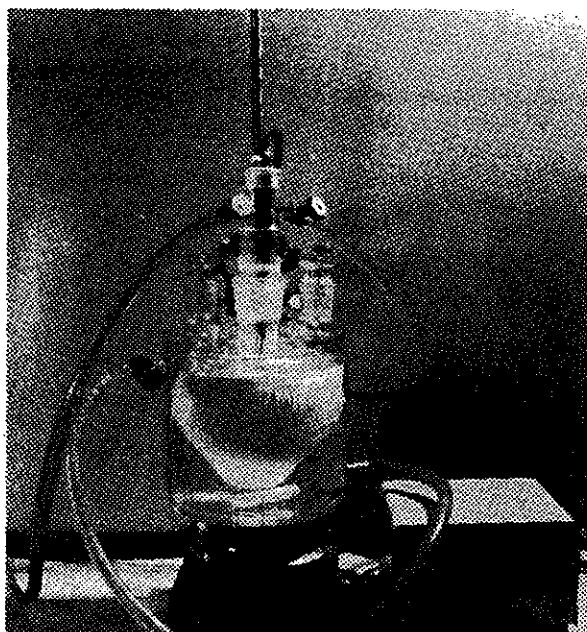


Fig. 3. Dispositif expérimental utilisé pour le test accéléré complémentaire, destiné à étudier les premiers composés formés par la photo-oxydation du lait

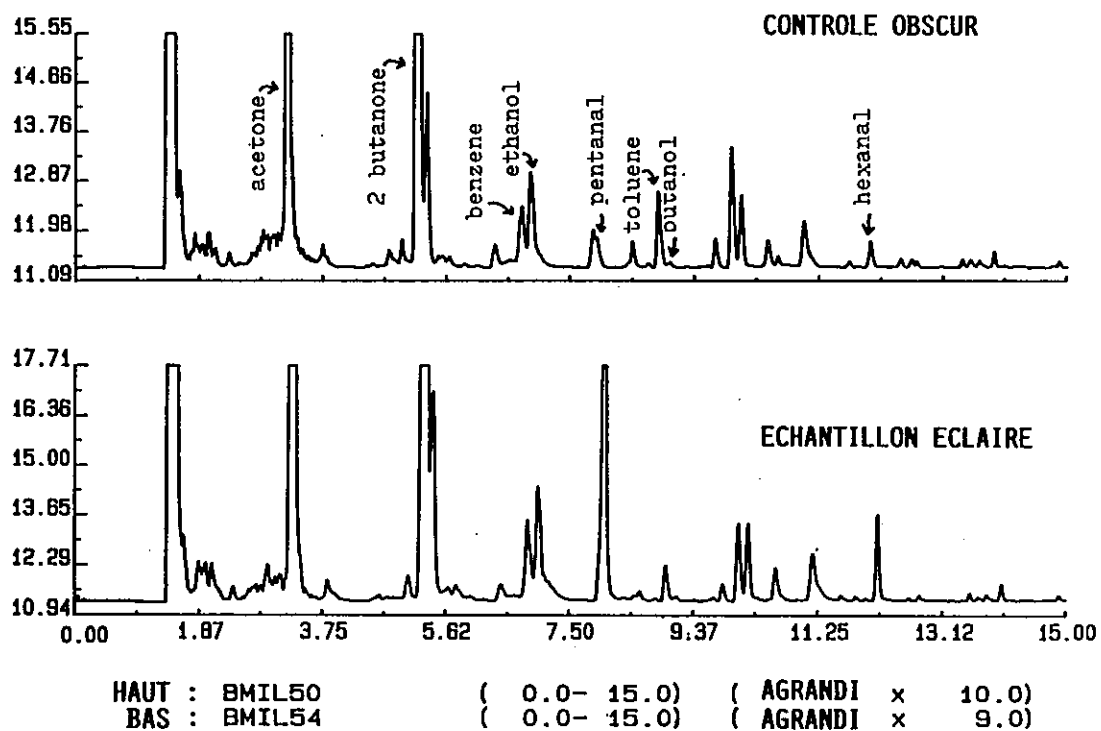


Fig. 4. Chromatogramme GC-FID des composés volatils isolés par piègeage à partir de laits sans (en haut) et avec (en bas) exposition à la lumière

du faux-goût provoqué par la photo-oxydation du lait. Il est en outre formé bien avant les premiers peroxydes.

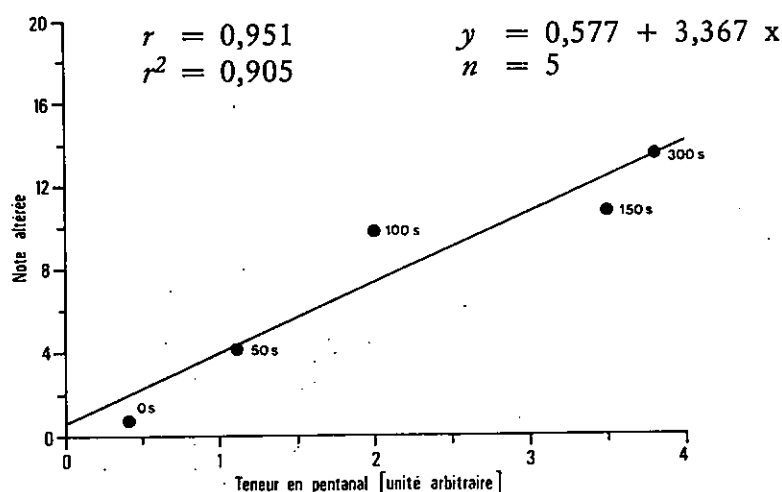


Fig. 5. Droite de régression de l'intensité de l'altération de la flaveur en fonction de la quantité de pentanal produite par la photo-oxydation du lait

Légende Les points correspondent aux valeurs mesurées lors des prélèvements effectués après 0, 50, 100, 150 et 300 s d'exposition à la lumière

Conclusion

Pour *Shipe* et al. (11), un lait irradié développe des faux-goûts dont celui dit «de lumière». Ce dernier semble avoir deux composantes: une note «rôtie» ou «brûlée» qui serait due à la dégradation des composants protéiques du sérum et une note «oxydée» ou «rance» attribuée à une oxydation des lipides qui produisent des composés carbonylés. Ces deux composantes se développeraient à deux vitesses différentes, la première («rôtie» ou «brûlée») apparaissant avant la seconde («oxydée» ou «rance»). Parmi les composés formés, on peut citer le pentanal apparaissant tout au début, puis l'hexanal, des mercaptans, des sulfures et des disulfures. Le test au TBA est inadéquat pour appréhender ce «goût de lumière».

Dans le cas du yoghourt nature, la première note («rôtie» ou «brûlée») ne semble pas être présente, mais plutôt une certaine «acidité» suivie par la note «oxydée» ou «rance» qui domine.

Ces notes sont désagréables et poussent les consommateurs à rejeter de tels produits laitiers (12). Elles ont donc des conséquences économiques non négligeables. Une protection efficace contre la photo-oxydation des yoghourts est donc indispensable. Si cette protection n'est pas naturellement offerte par le produit lui-même, comme c'est le cas pour les yoghourts mocca et chocolat protégés par leurs pigments et par leurs antioxydants naturels, on doit la garantir par le choix d'un emballage adéquat tel que le verre brun par exemple.

Remerciements

L'auteur tient à remercier le jury de dégustateurs pour sa collaboration efficace, Mme *Junod* et Melle *Tschäler* pour leur assistance au cours des essais, MM. *Rei-*

neccius et de *Gaulmyn* pour leurs analyses par GC lors de l'essai complémentaire, Mlle *Heierli* pour son patient travail dactylographique ainsi que son collègue le Dr *Bosset* de la Station fédérale de recherches laitières de Liebefeld-Berne pour sa lecture critique du manuscrit.

Résumé

Le présent travail a pour objet l'étude de l'altération de la saveur de yoghourts (nature, fraise, mocca et chocolat) stockés à 7 °C pendant 3 semaines consécutives à la lumière et à l'obscurité (référence). Cette altération a été mesurée par un jury de 15 dégustateurs à l'aide d'épreuves en triangle, notée sur une échelle à 6 points et caractérisée par une terminologie spontanée avec indication de la préférence. Les résultats obtenus confirment ceux des 4 études conduites parallèlement par d'autres laboratoires avec d'autres méthodes analytiques. Ils révèlent à nouveau une photosensibilité extrême du yoghourt nature, grande du yoghourt fraise et quasi nulle des yoghourts mocca et surtout chocolat. Cette gradation dans l'altération de la saveur sous l'effet de la lumière s'explique par les teneurs différentes tant en pigments qu'en antioxydants naturels des yoghourts considérés. Du point de vue de l'effet protecteur de l'emballage, le verre brun se révèle toujours supérieur au polystyrène transparent incolore. Un test accéléré complémentaire a été effectué avec du lait pour étudier par voie instrumentale l'origine des composés responsables du faux-goût perçu: une analyse par GC-FID interprétée grâce à une étude statistique multivariée confirme le rôle clé des composés carbonylés, du pentanal tout particulièrement, formés lors de la photo-oxydation du lait et des produits laitiers.

Zusammenfassung

In Joghurt (nature, Erdbeer, Mokka, Schokolade) wurden nach 3 Wochen Lagerung bei 7 °C unter Lichteinwirkung und im Dunkeln (Kontrolle) die Geschmacksveränderungen untersucht. Die sensorische Prüfung wurde von einem Panel von 15 Personen mit dem Triangeltest, einer Benotungsskala von 6 Punkten, freier Charakterisierung und Angabe der besten Probe ausgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die Resultate von 4 weiteren Untersuchungen, die von anderen Laboratorien mit anderen Analysemethoden parallel durchgeführt wurden. Dabei ergab sich wiederum, dass Joghurt nature sehr stark lichtempfindlich ist. Bei Erdbeeryoghurt erweist sich die Lichtempfindlichkeit als etwas geringer, während sie bei Mokka- und Schokoladeryoghurt praktisch null ist. Die unterschiedlichen lichtinduzierten Geschmacksveränderungen lassen sich auch hier durch die verschiedenen Gehalte an Pigmenten und natürlichen Antioxidantien der untersuchten Joghurtsorten erklären. Die Schutzwirkung ist bei braunem Glas besser als bei transparenten, ungefärbten Polystyrolbechern. Zusätzlich wurde instrumental ein Schnelltest mit Milch zur Ermittlung des Ursprungs der für den Geschmacksfehler verantwortlichen Komponenten ausgeführt. Die GC-FID-Analyse wurde mit einem multivariaten Test statistisch ausgewertet. Dabei hat sich bestätigt, dass die Carbonylverbindungen und vor allem das Pentanal durch Lichtoxidation in Milch und Milchprodukten entstehen und bei der Bildung des Abgeschmackes eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Summary

Changes in (natural, strawberry, mocha, chocolate) yoghurt flavours, stored for 3 weeks at 7 °C, exposed to light or darkness (reference) have been studied. Sensory analysis has been made by a panel of 15 members using the triangle test, a 6 points scale, a free characterization and an indication of preference. The results confirm those obtained from 4 parallel tests carried out by other laboratories using different methods. They show that natural yoghurt is extremely sensitive to light. Photosensitivity is somewhat lower in strawberry yoghurt and almost null in mocha and chocolate yoghurt. These differences in light induced flavour changes are certainly due to in pigment and natural antioxidant contents of the analyzed yoghurt types. Brown-coloured glass gives better light protection than the transparent uncoloured polystyrene cup. Additionally, a rapid test was carried out with milk to find the origin of the compounds responsible for the flavour defect. The GC-FID analyses were evaluated by means of a short multivariate statistical analysis. It has been confirmed that the carbonyl compounds and particularly pentanal are produced by photooxidation and play a key-role in the development of the off flavour.

Bibliographie

1. *Bosset, J. O. et Gauch, R.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yoghourts en cours de stockage: *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 165–174 (1988).
2. *Dieffenbacher, A. et Trisconi, M.-J.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. II. Etude de l'indice de peroxydes et de la période d'induction de l'oxydation de la graisse libre dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 371–377 (1988).
3. *Desarzens, C.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. III. Etude du pH et de la couleur de divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **79**, 378–391 (1988).
4. *Tagliaferri, E.*: Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. IV. Etude de la stabilité des vitamines A et B₂ dans divers yoghourts en cours de stockage. *Trav. chim. aliment. hyg.* **80**, 77–86 (1989).
5. *Bosset, J. O., Daget, N., Desarzens, C. M., Dieffenbacher, A., Flückiger, E., Lavanchy, P., Nick, B., Pauchard, J.-P. et Tagliaferri, E.*: Influence de la translucidité et de la perméabilité aux gaz de différents matériaux d'emballage sur la qualité du yoghourt nature en cours de stockage. *Lebensm.-Wiss.-Technol.* **19**, 104–116 (1986).
6. Anonyme: Article de synthèse (en préparation).
7. Sensory Analysis Methodology. Triangular test – 11.0. International Standard. ISO 4120–1983 (E) (1983).
8. *Bassette, R.*: Effects of light on concentrations of some volatile materials in milk. *J. Milk Food Technol.* **39**, 10–12 (1976).
9. *Löliger, J.*: Procédé et dispositif d'appréciation rapide et quantitative de l'oxydabilité de produits alimentaires. Brevet suisse CH 62 4771 A5 (Dépôt: 01. 09. 1978 / Publication: 14. 08. 1981m).
10. *Bosset, J. O. und Gauch, R.*: Einfache Probenvorbereitung zur quantitativen «Multiple-Headspace»-Bestimmung flüchtiger Komponenten mit Hilfe von Adsorptionspatronen. *J. Chromatogr.* **456**, 417–420 (1988).

11. *Shipe, W. F., Bassette, R., Deane, D. D., Dunkley, W. L., Hammond, Z. G., Harper, W. J., Kley, D. H., Morgan, M. E., Nelson, J. H. and Scanlan, R. A.*: Off flavor of milk: Nomenclature, standards and bibliography. *J. Dairy Sci.* **61**, 855–869 (1978).
12. *Bray, S. L., Duthie, A. H., Rogers, R. P.*: Consumers can detect light induced flavor in milk. *J. Food Protect.* **40**, 586–587 (1977).

Nicole Daget
Centre de recherches Nestlé
Nestec SA
CH-1000 Lausanne 26