

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation. Partie I, Étude 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. Part...

Autor(en): **Bosset, J.O. / Gauch, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **79 (1988)**

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982582>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Effet protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation

I. Etude par GC-MS de quelques composés carbonylés et du méthional dans divers yogourts 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 yoghurt 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 yogourts 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 yogourts 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
 - Backflush delay: 10 s
 - Desorption power: 2
 - Desorption time: 6 s
 - Bypass delay: 9 s
 - Gaz porteur: He
 - Pression en tête de colonne: 1,5 bar
 - Débit dans la colonne: 0,71 ml/min
 - Débit de split: 19 ml/min
 - 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)
Heptanal + 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).

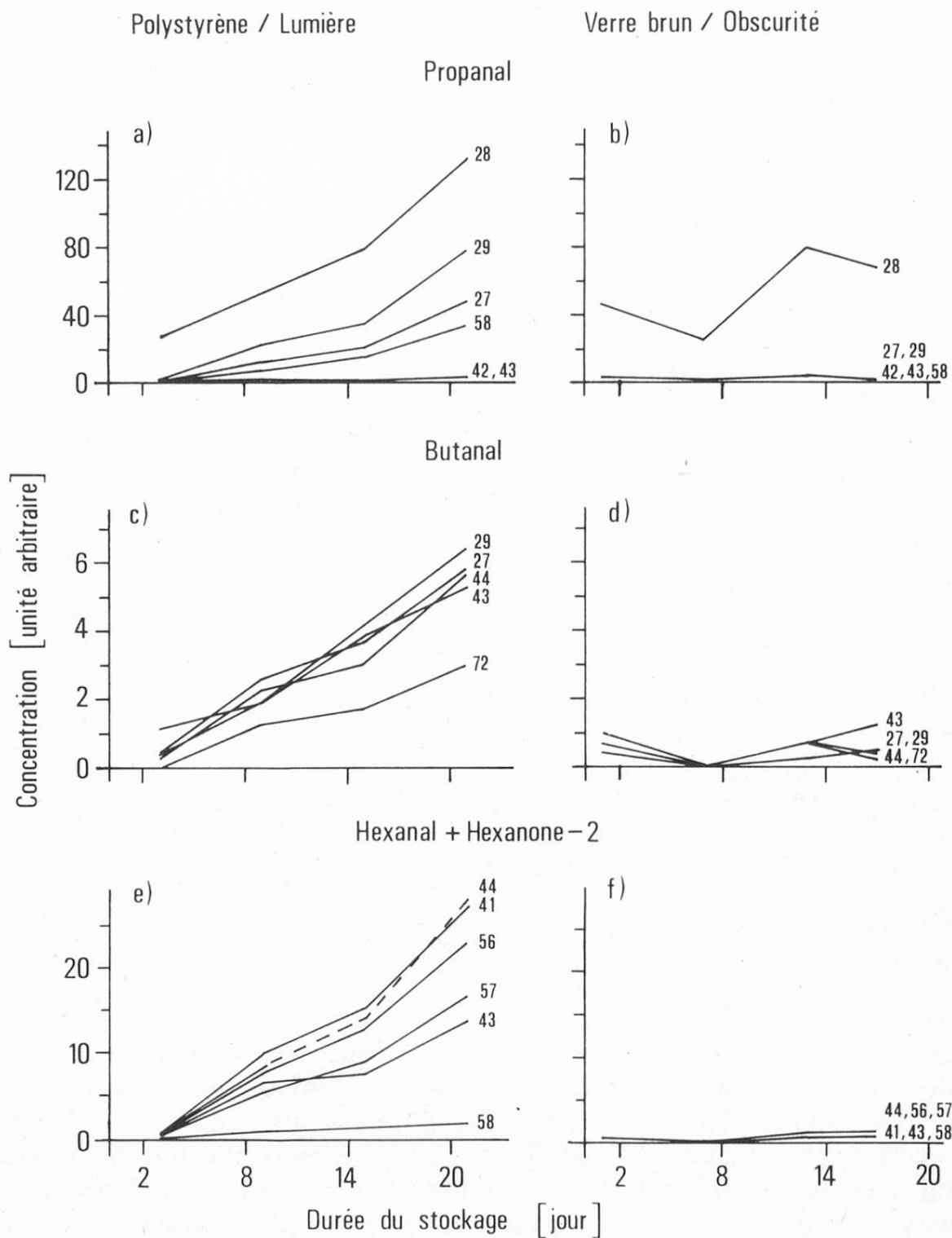


Fig. 1. Evolution de quelques composés carbonyles dans le yoghourt *nature* stocké dans deux conditions extrêmes quant à l'emballage et à l'éclairage

Du point de vue de la formation des composés carbonyles 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.

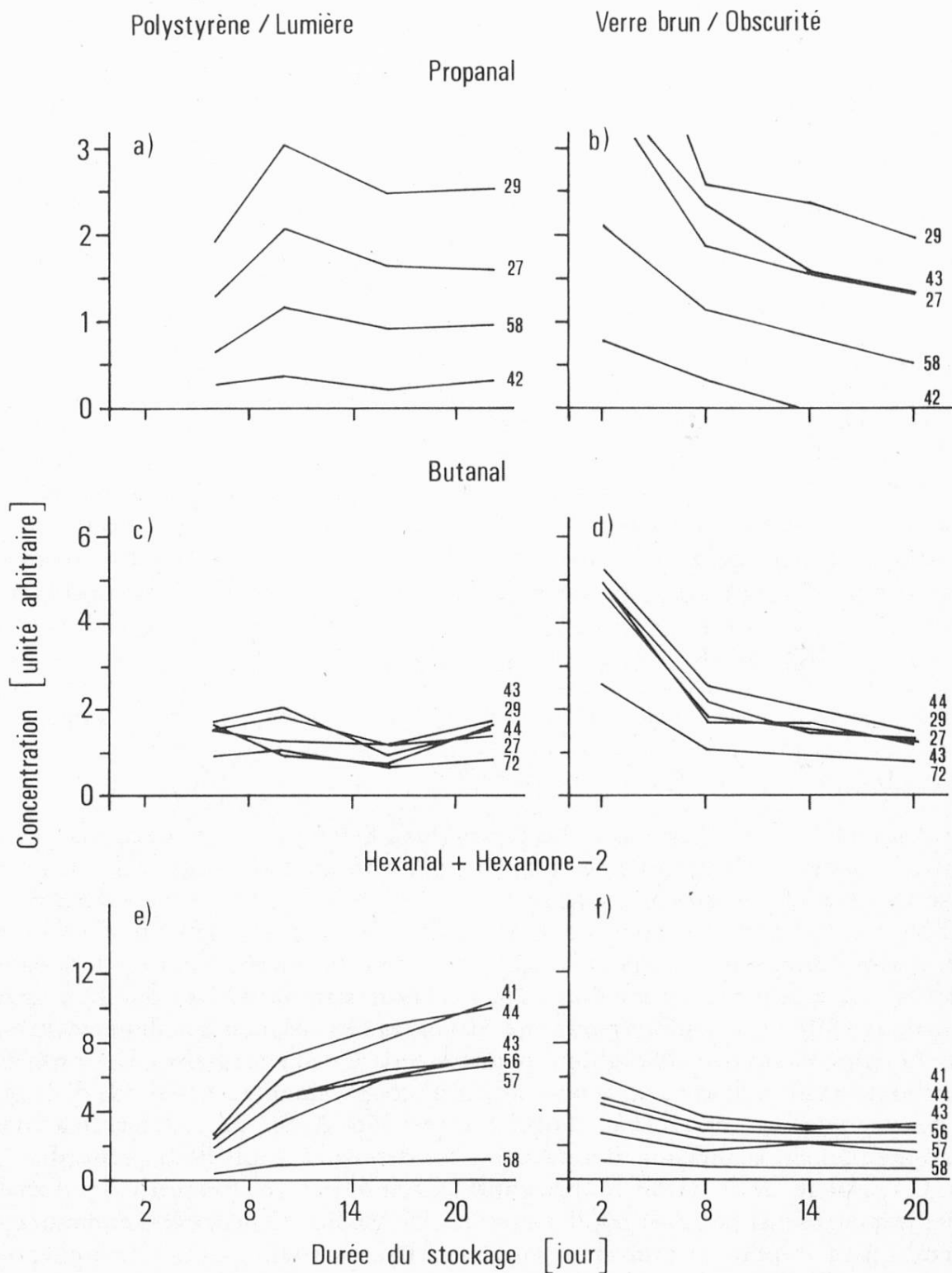


Fig. 2. Evolution de quelques composés carbonyles dans le yoghourt *aux fraises* stocké dans deux conditions extrêmes quant à l'emballage et à l'éclairage

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 Erdbeeryoghurt 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 Schokoladeyoghurt 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 moca 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., Bossét, 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 yoghurt 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