

OXYDATION RADIOINDUITE DE LA GRAISSE DE POULET ET DE LA GRAISSE DE BEURRE

INFLUENCE DES ANTIOXYGÈNES

J. P. TONNELAT ⁽¹⁾ et J. FLANZY

Avec la collaboration technique de Jacqueline MEUROT-THÉVENOUX

*Service de Biochimie et de Nutrition,
Centre national de Recherches zootechniques, Jouy-en-Josas (Seine et Oise)*

SOMMAIRE

L'irradiation de graisse de poulet et de graisse de beurre par un rayonnement γ variant de 1 à 4 Megarad accélère la formation des produits de l'autoxydation de ces graisses.

Les antioxygènes (butylhydroxytoluène et de DL α tocophérol) à des doses de 0,1 0,01, 0,005 p. 100 agissent favorablement en allongeant la période d'induction.

Les phénomènes d'oxydation radioinduite sont plus importantes dans la graisse de poulet que dans celle du beurre. Les teneurs en acides polyinsaturés de ces deux graisses sont certainement responsables de ces différences.

Il est enfin suggéré que l'addition d'antioxygènes à la ration des volailles pourrait avoir un effet favorable sur les caractères organoleptiques des carcasses de poulets irradiés.

INTRODUCTION

Une bibliographie importante existe sur l'emploi des rayonnements ionisants pour la stérilisation des aliments.

Il apparaît ainsi que les modifications chimiques subies par les aliments ainsi traités représentent actuellement un des plus grands obstacles à la généralisation du procédé. En effet, ces changements chimiques s'accompagnent de goûts et d'odeurs indésirables attribués en partie aux produits de transformation des lipides sous l'action des rayonnements. C'est pourquoi des travaux ont été consacrés à l'étude des transformations subies par les lipides sous l'influence des radiations ionisantes. Nous citerons à ce propos : les travaux de LUCK et KUHN sur les huiles et graisses naturelles et hydrogénées d'une part, sur les esters purs d'acide oléique d'autre part ; ceux de CHIPAULT et al., qui

(1) Stagiaire de la Chaire de Technologie de l'École nationale d'Agriculture de Grignon.

étudient l'influence des différents facteurs tels que : présence d'eau, température d'irradiation et de stockage, présence d'anti-oxygènes, etc... sur la concentration des produits résultant de l'oxydation radioinduite ; les études de LEA et de COLEBY ; la revue d'ensemble de GATINEAU et UZZAN.

Nous nous proposons d'étudier l'inhibition par les antioxygènes de synthèse de la formation des produits d'oxydation radioinduite. Notre étude porte sur 2 sortes de graisses, différant par leur composition en acides gras et leur teneur en insaponifiable :

- une graisse de dépôt (poulet) ;
- une graisse de sécrétion (graisse de beurre de vache).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Obtention des graisses.

a) *Poulet* : 300 g. de tissu adipeux viscéral sont prélevés à l'abattage sur un lot d'animaux soumis à un régime alimentaire standard.

Ce tissu est fondu dans un bain de paraffine à 90°C sous atmosphère de CO₂. La graisse fondue est filtrée, toujours sous atmosphère de CO₂, sur filtre plissé dans entonnoir chauffé électriquement.

La graisse est directement recueillie dans des flacons de 60 ml qui seront soumis à l'irradiation. L'analyse de la graisse nous a donné la composition suivante en acides gras :

acides saturés totaux.....	26%
acide oléique.....	57%
acides polyinsaturés.....	17% (dont 15% d'acide linoléique)

b) *Graisse de beurre* : Le lait frais est écrémé. La crème obtenue est laissée 12 à 14 h. à 4°C. Après ce temps cette crème est barattée dans un homogénéiseur jusqu'à formation de beurre. Celui-ci est lavé, malaxé et fondu à 50°C sous CO₂. La séparation de la phase grasse et de la phase aqueuse est conduite dans une ampoule à décarter, la température de la masse étant toujours 50°C.

La graisse de beurre ainsi obtenue est recueillie dans des flacons de 60 ml.

L'analyse de la graisse nous a donné la composition suivante en acides gras :

acides saturés totaux.....	64%
acide oléique.....	34%
acides polyinsaturés.....	2% (dont 0,7% d'acide linoléique)

Addition des antioxygènes

Tant que la graisse est fluide, on procède à l'addition des antioxygènes aux taux suivants : 0,1 p. 100, 0,01 p. 100, 0,005 p. 100 de la matière grasse. Les antioxygènes utilisés sont le Butylhydroxy-toluène (BHT) et le DL α tocophérol.

Irradiation

Le rayonnement est fourni par une source de ⁶⁰Co. Les doses utilisées sont indiquées dans chacun des tableaux.

Tests analytiques

Il est procédé sur tous les échantillons à une cinétique d'oxydation. Pour cela, 30 g. de chacun des échantillons de graisse irradiée sont placés dans des cristallisoirs (1) 70 dans une étuve éclairée en lumière blanche et chauffée à 60°C.

On effectue des prélèvements de graisse à intervalles réguliers et on procède sur chaque échantillon :

- à la mesure de l'indice de peroxyde ;
- à la mesure de la densité optique pondérée (D. O. P) à 233 et 270 m μ

IRRADIATION DE LA GRAISSE DE POULET

TABLEAU I

Irradiation 4 M. rad.

Temps d'exposition dans l'étuve éclairée (en jours)		Départ 0	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	7 jours	8 jours	9 jours
Témoir irradié	I. p	57	170	280	280	530	2 410	2 060	2 080
	a	1350	1 640	2 410	2 580	2 770	2 410	2 060	2 080
	b	43,0	74,0	112,0	145	178	221	176	204
	K	31,4	22,2	21,6	17,8	15,5	10,9	11,7	10,2
BHT 0,1 %	I. p	33	9,6	20	16	14	24	18	43
	a	642	690	675	705	810	585	685	725
	b	36,0	40,0	40,0	51	43	42,5	39,4	44,5
	K	17,8	17,3	16,9	13,8	18,8	13,7	17,4	16,3
BHT 0,01 %	I. p	42	55	33	31	43	62	85	130
	a	650	690	835	950	955	1000	1190	1420
	b	44,5	39	47	43,5	49,5	49,5	50,5	58,5
	K	15,7	17,7	17,8	21,8	19,3	20,1	23,8	24,3
Tocopherol 0,1 %	I. p	9,3	42	16	30	17	210	1 930	2 460
	a	550	680	665	750	900	1 680	1 930	2 460
	b	23,1	25,5	26	33,6	40	60,5	67,5	93
	K	23,8	26,6	25,7	22,4	22,4	27,8	28,6	23,2
Témoir non irradié	I. p	8,5	0,0	7,0	4,9	46	170	1 810	2 260
	a	360	440	458	432	570	1 420	1 810	2 260
	b	39,2	43,6	42,5	44	52,5	45	59,5	90
	K	9,2	9,4	10,8	9,8	10,8	31,5	30,4	25,4

I.p = Indice de peroxydes en m.eq/kg

a = D.O.P à 233 mμ

b = D.O.P à 270 mμ

K = D.O.P à 233 mμ

K = D.O.P à 270 mμ

IRRADIATION DE LA GRAISSE DE POULET

TABLEAU 2

Irradiation : 1,8 M. rad.

Temps d'exposition dans l'étuve éclairée (en jours)	Départ 0	1 J	2 J	3 J	6 J	7 J	8 J	9 J	10 J	13 J	14 J	15 J
		Témoin irradié	2,8 320 23 43,9	7,4 310 25 12,5	13,7 430 21 20,4	54,5 520 18 29,0	220 18,50 49 37,7					
Tocophérol 0,1 %	6,0 340 27 42,6	24,3 400 28 44,3	16,7 550 30 48,3	19,9 510 28 18,2	24,4 650 34 19,1	41,3 660 33 20,0	44,7 750 37 20,2	52,2 710 35 20,3	60,8 800 36 22,2	68,2 880 40 22,0	72 880 55 16,0	100
BHT 0,1 %	17,3 330 29 41,4	11,5 340 31 41,0	9,0 340 30 41,3	5,7 300 24 12,5	5,4 360 31 41,6	1,7 370 30 12,3	8,7 370 32 11,6	21,0 310 29 10,7	16,2 380 29 13,2	12,0 330 25 13,2	14,5 430 28 15,3	14,6
BHT 0,01 %	6,3 370 27 43,7	13,9 380 27 44,0	4,2 405 22 48,3	12,4 310 18 17,2	33,7 390 21 48,6	9,1 430 19 22,8	14,1 450 26 17,3	26,4 360 21 47,2	22,6 460 23 20,0	20,7 330 20 16,5	27,6 570 26 21,8	91,1
BHT 0,005 %	9,7 360 22 46,5	13,2 360 23 45,5	8,6 430 27 45,9	12,4 330 18 18,3	17,1 420 22 49,1	7,1 430 23 48,7	24,1 460 28 46,4	26,8 420 22 49,1	35,2 500 19 26,3	114,2 4210 28 43,2	240	
Témoin non irradié	3,6 250 26 9,5	3,5 250 24 10,4	6,5 270 27 40,0	4,7 230 20 11,5	32,8 300 27 44,1	18,2 320 24 43,3	30,1 430 26 46,5	92,5 760 25 30,4				

On calcule alors le rapport $K = \frac{\text{DOP à } 233 \text{ m}\mu}{\text{DOP à } 270 \text{ m}\mu}$

— au dosage des composés carbonylés totaux (dans le cas du beurre). Les méthodes utilisées sont les suivantes :

a) Indice de peroxyde — Méthode à l'iode, à froid Wolff-1953

b) Dosage des composés carbonylés par formation de dinitro-phénylhydrazones, et mesure de la coloration obtenue Henick et al.

c) Mesure des densités optiques pondérées (D. O. P.) (1) Wolff-1957 Environ, 100 mg de graisse exactement pesés sont dissous dans 100 ml de cyclohexane optiquement plat. On dilue ultérieurement cette solution pour que la densité optique soit comprise entre 0,2 et 0,8. Si a g. dans b ml. donnent une densité optique D, la D. O. P. sera

$$\frac{D \times b}{a} \text{ par gramme}$$

RÉSULTATS

a) Développement des goûts et odeurs.

Nous n'avons pas organisé la dégustation systématique de ces graisses irradiées mais nous avons recueilli les impressions globales du personnel du laboratoire.

Il résulte de cette confrontation que dans le cas de la graisse de poulet, les mauvais goûts et odeurs apparaissent légèrement dans tous les échantillons irradiés.

Dans le cas du beurre, les avis sont plus nuancés : les mauvais aromes apparaissent dans le cas de l'échantillon surchargé en tocophérol quand l'indice de peroxyde dépasse 20 meq./kg — l'addition du BHT, aux doses de 0,1 p. 100 ou p. 100 0,001 semble être plus efficace puisqu'après 20 jours d'étuve, il n'y a apparition d'aucun défaut organoleptique.

b) Actions chimiques des radiations ionisantes.

Voir tableaux 1 et 2 et figures 1, 2, 3, 4.

Ces résultats confirment que l'irradiation abrège la période d'induction et que ce phénomène est proportionnel à la dose reçue par l'échantillon.

Les échantillons témoins non irradiés sont plus stables que leurs homologues irradiés.

c) Action des antioxygènes.

Les antioxygènes utilisés retardent sensiblement la formation des produits d'oxydation. On peut classer l'activité de ces antioxygènes par ordre décroissant :

BHT 0,1 p. 100 > BHT 0,01 p. 100 > tocophérol 0,1 p. 100 BHT 0,005 p. 100.

DISCUSSION

Dans le cas de la graisse de beurre, la formation des peroxydes et des composés carbonylés est simultanée. En effet, les tests (indice de peroxyde et teneur en composés carbonylés totaux) montrent une même période d'induction.

(1) Étant donné que les produits responsables de l'absorption aux longueurs d'ondes considérées sont inconnus, il semble préférable d'exprimer les résultats en D. O. P. plutôt qu'en extinction spécifique, E 1%/1 cm.

L'analyse du spectre UV par contre, n'est pas significative. En effet, 2 séries de graisses de beurre d'origine différente ont été irradiées.

Dans la 1^{re} série d'échantillons :

- La D. O. P. à 233 m μ varie de 400 à 500 ;
- La D. O. P. à 270 m μ est de l'ordre de 50 ;
- Le rapport $K = \frac{\text{DOP à 233}}{\text{DOP à 270}}$ est de l'ordre de 9.

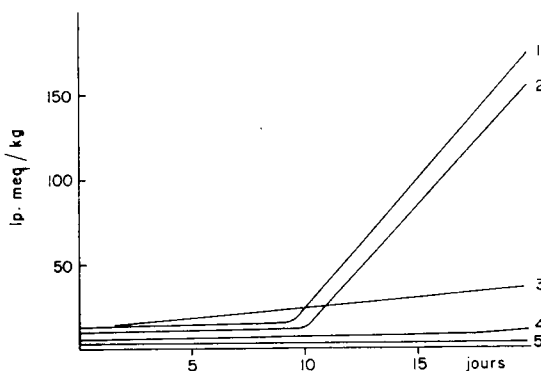


FIG. 1 — Évolution de l'indice de peroxyde — Irradiation 1 M. rad.

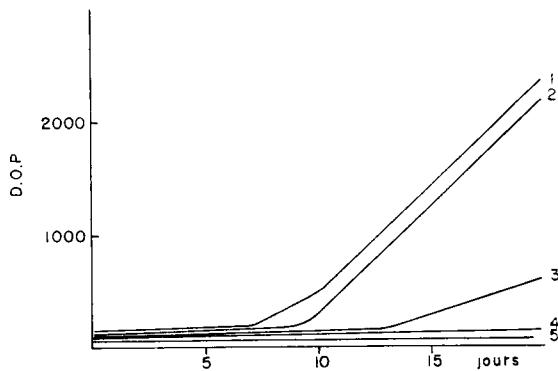


FIG. 2 — Évolution des composés carbonylés par lecture de la D. O. P. à 430 m μ des dinitrophénylhydrazones. — Irradiation 1 M. rad.

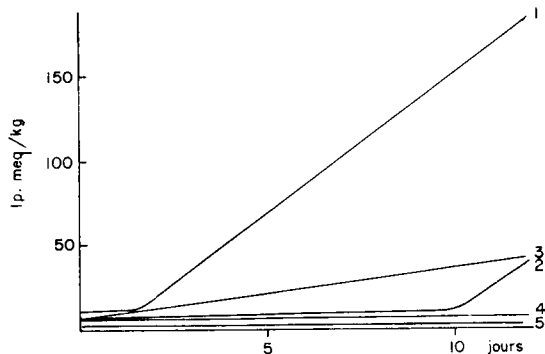


FIG. 3 — Évolution de l'indice de peroxyde — Irradiation 4,3 M. rad.

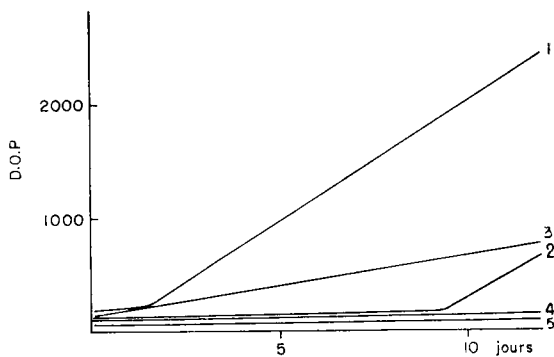


FIG. 4 — Évolution des composés carbonylés par lecture de la D. O. P. à 430 m μ des dinitrophénylhydrazones. — Irradiation 4,3 M. rad.

Figures. — Irradiation de la graisse de beurre.

Cinétique de l'évolution des produits d'autoxydation dans l'étuve à 60° C, éclairée.

- Courbe 1 : Témoin irradié ;
- Courbe 2 : Témoin non irradié ;
- Courbe 3 : Graisse surchargée en antioxygène (0,1 % de tocophérol) ;
- Courbe 4 : Graisse surchargée en antioxygène (0,01 % de BHT) ;
- Courbe 5 : Graisse surchargée en antioxygène (0,1 % de BHT).

Dans la 2^{eme} série d'échantillons :

- La D. O. P. à 233 m μ varie de 1 100 à 1 700
- La D. O. P. à 270 m μ varie de 80 à 100 et K est de l'ordre de 15 à 20.

Dans les 2 séries et pour un échantillon donné, ces valeurs varient peu au cours de la cinétique.

Ainsi le spectre UV semble plus caractéristique de la graisse de beurre étudiée que de son altération.

Dans le cas de la graisse de poulet, le spectre UV, par contre, confirme et complète les renseignements fournis par l'indice de peroxyde.

Ainsi, dans le cas du témoin irradié il y a accroissement des systèmes diéniques conjugués jusqu'à une D. O. P. maximum à 233 m μ de 2.800, parallèlement à une augmentation des systèmes triéniques. Il y a donc production d'hydroperoxydes (comme l'indique l'indice de peroxyde) mais aussi production de triènes conjugués associés à des cétones insaturées et à des dicétones.

Après 96 heures, il semble que les hydroperoxydes se décomposent pour donner ces produits intermédiaires de l'oxydation. Dans le cas de l'échantillon supplémenté en BHT 0,1 p. 100, les phénomènes sont ralentis au point qu'il n'y a aucune évolution dans les triènes et les diènes conjugués.

L'indice de peroxyde semblerait indiquer que l'échantillon à 0,1 p. 100 de tocophérol et le témoin non irradié ont un comportement identique mais le rapport K de l'échantillon additionné de tocophérol est constant, et varie de 9,2 à 25 pour le témoin non irradié. Il semblerait donc que l'irradiation ait provoqué une diminution des triènes conjugués, une accumulation et une accélération dans la production des peroxydes, qui donnent naissance aux produits secondaires d'oxydation. L'échantillon non irradié ne s'autoxyde que plus lentement, pour n'arriver aux mêmes valeurs de l'indice de peroxyde qu'après 216 h.

Des expériences préalables de François et Pihet avaient montré que des poulets pouvaient stocker dans leurs graisses de dépôt 0,006 p. 100 de BHT quand leur alimentation était supplémentée en BHT à la dose de 0,1 p. 100. Comme, d'autre part, nous montrons qu'une dose de 0,005 p. 100 de BHT ajoutée aux graisses de poulets a pour effet d'augmenter la période d'induction de ces graisses, on peut prévoir que l'addition de BHT à la ration des volailles aurait un effet favorable sur les caractères organoleptiques des carcasses de poulets irradiées.

Cette étude ne constitue qu'un travail préliminaire. En effet, nos constatations ont porté sur des graisses simples. Si on envisage la généralisation de l'emploi des radiations ionisantes pour la stabilisation des denrées alimentaires, les substrats irradiés seront alors sous leur forme complexe (le beurre d'une part et le poulet entier, d'autre part) dont le comportement sera certainement différent du produit simple.

Des études ultérieures devraient donc porter sur des mélanges complexes, eau + graisse, eau + graisse + muscle, etc.

REMERCIEMENTS

Nous remercions bien vivement la Société Conservatome qui a procédé à l'irradiation des graisses et la Société Shell St-Gobain qui nous a procuré le butylhydroxytoluène.

Reçu en juillet 1961.

SUMMARY

RADIOINDUCED OXIDATION OF CHICKENFAT AND BUTTERFAT.
INFLUENCE OF ANTIOXYGENS

Irradiation of chickenfat and butterfat by γ -rays varying from 1 to 4 Megarad accelerates the formation of autooxidation products from these fats.

The antioxidants (butylhydroxytoluene and DL α -tocopherol) at doses of 0,1, 0,01, 0,005 p. 100 have a beneficial effect increasing the period of induction.

The phenomena of radioinduced oxidation are more important in chickenfat than in butterfat. The contents of polyunsaturated acids of these two fats are evidently responsible for these differences.

Finally it is suggested that the addition of antioxidants to the diet of fowls might have a beneficial effect on the organoleptic characters of the frames of irradiated chickens.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CHIPAULT J. R., PRIVETT O. S., MIZUNO G. R., NICHELL E. C., LUNDBERG W. O., 1957. Effect of ionizing radiations on fatty acid esters. *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1713-1720.
- COLEBY B., 1959. Chemical changes produced in lipids by irradiation. *Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **6**, 71-75.
- FRANÇOIS A. C., PIHET A., 1960. Influence de l'ingestion d'antioxygènes sur la composition de certains tissus et sur la stabilité des graisses de réserve du porc et du poulet. *Ann. Zootech.*, **9**, 195-208.
- GATINEAU A., UZZAN A., 1959. La radioactivité dans le domaine des corps gras et dérivés. *Rev. Franc. Corps Gras*, **6**, 166-177, 228-239.
- HENICK A. S., BENCA M. F., MITCHELL J. H. JR, 1954. Estimating carbonyl compounds in Rancid Fats and Foods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 88-91.
- LEA C. H., 1959. Chemical changes in stored foods when microbial spoilage is not limiting. *Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **6**, 86-95.
- LUCK H., KUHN H., 1959. Einwirkung ionisierender Strahlen auf Fette. *Z. Lebensmittel Untersuch.*, **110**, 430-442.
- WOLFF G., WOLFF J. P., 1953. *Méthodes d'analyse et de contrôle industriel des matières grasses*, 134-135, Dunod, Paris.
- WOLFF J. P., 1957. Application de la spectrophotométrie U. V. à l'examen de la qualité des corps gras alimentaires. *Ann. Falsif. Fraudes*, **50**, 149-162.