

STABILITÉ EN ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE DES CAROTÉNOÏDES DE LA LUZERNE DÉSHYDRATÉE

J. P. MELCION et J. DELORT-LAVAL

*Laboratoire de Technologie des Aliments des Animaux,
Centre national de Recherches zootechniques, I. N. R. A.,
78350 Jouy en Josas*

RÉSUMÉ

Dans deux séries d'essais de conservation de luzerne déshydratée et agglomérée à l'échelle semi-industrielle, l'une en période estivale, l'autre hivernale, 10 tonnes de produit à 9-10 p. 100 d'humidité ont été simultanément conservées en silos de caoutchouc butyl vulcanisé, sous atmosphère d'azote, de gaz carbonique ou sous vide initial, parallèlement à un témoin conservé sous abri en sacs de papier. Les teneurs en carotènes, xanthophylles totales, ainsi que la dureté et la friabilité des agglomérés ont été déterminées, à différents intervalles de temps, sur les échantillons correspondants.

Après 4 mois de conservation à 15-20°C, la perte en caroténoïdes est, en atmosphère contrôlée, inférieure à celle enregistrée dans des conditions d'entreposage ordinaires, en dépit d'une bonne stabilité dans le témoin ; cette décroissance est toujours plus importante pour les carotènes (30-45 p. 100) que pour les xanthophylles (16-24 p. 100). L'azote se révèle dans les deux essais l'agent de conservation le meilleur (perte nulle en carotènes) tandis que le gaz carbonique paraît moins intéressant. Par contre, l'emploi du vide a donné des résultats prometteurs en raison de la simplicité de sa mise en œuvre. La conservation en atmosphère contrôlée assure une meilleure préservation de la dureté des agglomérés.

Sous réserve que la résistance à l'usure mécanique du silo en caoutchouc butyl soit améliorée, ce matériau paraît apte à freiner la détérioration des caroténoïdes, grâce à ses propriétés isolantes (lumière, température) et à son inertie chimique.

INTRODUCTION

L'intérêt de la farine de luzerne pour le monogastrique réside d'abord dans sa teneur en protéines et aussi dans la présence, à des taux qui varient en fonction de nombreux facteurs agronomiques, du carotène (100 à 300 mg/kg de matière sèche) précurseur de la vitamine A et des xanthophylles (300 à 800 mg/kg de matière sèche), composées surtout de lutéine (60 p. 100), néoxanthine (12 p. 100)

et violaxanthine (18 p. 100) (LIVINGSTON *et al.*, 1968). Ces dernières substances et notamment la lutéine ont un pouvoir de coloration de certains produits animaux (œufs, pattes de volailles, truites). Comparées chez le poulet de chair à un produit de synthèse (β -8-apo caroténal) dont le pouvoir jaunissant est élevé, les xanthophylles de la luzerne s'avèrent cependant d'une moindre efficacité, en raison d'un taux de fixation dans les lipides corporels environ 4 fois plus faible (FERRANDO et MAINGUY, 1969). Leur rôle dans la pigmentation de l'œuf semble complémentaire de celui d'autres sources de substances colorantes (maïs jaune, gluten de maïs, extrait de piment) (SULLIVAN et HOLLEMAN, 1962) et dépend de la nature des acides gras de la ration (BLUM et LECLERCQ, 1970).

Le carotène est sensible à de nombreux facteurs qui favorisent son oxydation : rayonnements ultra-violet, chaleur, humidité, présence d'ions métalliques... La luzerne séchée au soleil perd en quelques jours la plus grande part (70 p. 100) de son

TABLEAU I

Conservation des caroténoïdes des fourrages
(données bibliographiques)

Auteur	Fourrage	Humidité (%)	Température de conservation (°C)	Mode de conservation	Durée de conservation (mois)	Pertes en carotènes (%)	Pertes en xanthophylles (%)
BAILEY <i>et al.</i> , 1949	Luzerne	5-8	20 40	air air	2	30	
					2	75	
FERRER, 1972	Luzerne	8-12	ambiante	air	5	44	46
GOLIK <i>et al.</i> , 1971	Farine d'herbe	12-15	10-20	N ₂ + CO ₂	4	2	
HOFFMAN <i>et al.</i> , 1945	Luzerne (farine)	8	40	air	2	33	
					4	37	
				N ₂	2	0	
					4	0	
KNOWLES <i>et al.</i> , 1968	Luzerne (farine)	9,2 7,8	32 32	air air	3	78	64
					3	68	52
LAGUTA, 1970	Farine d'herbe	8-12	- 12 à + 6	air	2	23-29	
					4	48	
			9 à 25	air	2	32-55	
				N ₂ ou CO ₂	2	25	
TAYLOR et RUSSELL, 1938	Luzerne (farine)		0,5	air air confiné vide	12	70	
					12	80	
					12	23	

activité vitaminique (FRANÇOIS, 1950). Il en est de même pratiquement pour les xanthophylles, bien que la vitesse de dégradation semble inférieure (KNOWLES *et al.*, 1968). La déshydratation, en inhibant l'activité des enzymes, réduit cette perte, dont l'importance (8 à 30 p. 100) dépend des conditions du traitement (humidité initiale et finale du produit traité, température et durée de déshydratation) en particulier dans le cas des carotènes et de la lutéine (LIVINGSTON, KNOWLES et KOHLER, 1970). Au cours de l'entreposage, la perte se poursuit : elle est plus notable à température et humidité élevées (BAILEY, ATKINS et BICKHOFF, 1949 ; LAGUTA, 1970). Après 12 semaines à 9 p. 100 d'humidité, à 32°C, KNOWLES *et al.*, (1968) mettent en évidence une diminution du taux de carotène de 78 p. 100 (soit 80 p. 100 par rapport à la luzerne fraîche) en l'absence de protection lors du stockage ; celle des xanthophylles est de 64 p. 100 (soit 78 p. 100 par rapport au produit frais) dans les mêmes conditions. Sous l'action d'un antioxydant (éthoxyquin) à 2,5 p. 100 d'humidité et après 12 semaines, les taux de dégradation sont considérablement réduits (37 contre 76 pour le carotène, 31 contre 52 pour les xanthophylles totales, 17 contre 48 pour la lutéine).

Une bonne conservation de ces substances exige soit une extraction de la plante fraîche, soit la déshydratation de la luzerne, technique qui, pour des raisons pratiques (facilité de récolte et de conservation), a connu dans un passé récent un essor rapide. Mais cette conservation est également favorisée par l'addition d'antioxydants ou par un stockage sous gaz inerte ou sous vide, procédé qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux (tabl. 1) et auquel le silo à parois de butyl semble particulièrement adapté. C'est pourquoi, il nous a paru utile d'entreprendre, pour apprécier l'intérêt de ce nouveau matériau, deux séries d'essais sur la conservation sous vide ou sous gaz inerte, des carotènes de la luzerne déshydratée et d'inclure dans notre étude l'examen des xanthophylles, souvent négligées malgré leur intérêt économique.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

1. — Matière première

Deux essais de conservation de 4 mois portent sur un mélange de plusieurs variétés de luzerne (*Émeraude, du Puits*) récolté le premier en mai 1969, en deuxième coupe ; le second en septembre 1970, en quatrième coupe. Un blutage du fourrage déshydraté l'a enrichi en feuilles et donc en caroténoïdes et matières azotées : il dose (en p. 100 de la matière sèche) 24,7 p. 100 de protéines brutes, 20,2 de cellulose brute et 12,0 de cendres brutes, et se présente, après agglomération, sous la forme de cylindres de 8 mm de diamètre, dont le taux d'humidité est d'environ 9 p. 100.

2. — Mise en œuvre de la conservation

Le produit est conservé dans trois silos cylindriques d'une capacité unitaire de 15 m³. Ceux-ci sont fabriqués à partir d'une feuille de caoutchouc butyl (copolymère d'isobutylène et d'isoprène) vulcanisé, d'une épaisseur de 0,75 mm. Ils comportent une ouverture de chargement, un orifice de déchargement et plusieurs piquages pour les prises d'échantillons, les tuyaux de gaz et les sondes à thermocouple de repérage des températures. Les mêmes silos ont servi dans les deux essais. Le produit témoin est conservé sous abri en sacs de papier (5 couches) de 50 kg.

Neuf tonnes de luzerne sont conservées durant 4 mois dans chacun des 3 silos : dans le silo (V), le vide est réalisé au moyen d'une pompe à lisier, branchée sur la prise de force d'un tracteur, qui crée une dépression initiale de 40 cm de mercure.

Dans les silos sous azote (A) et sous gaz carbonique (C), le contenu des silos est balayé par 2,5 fois leur volume nominal soit 40 à 45 m³ du gaz introduit.

3. — Contrôles

Sauf dans le silo sous vide, les prélèvements de gaz au cours de la conservation sont effectués à 1 et 3 m du sol, à la périphérie de la masse d'agglomérés. Les ampoules de prélèvements sont rincées et remplies par dépression, en contact avec H₂SO₄ (N/1 000) ; leurs teneurs en oxygène (silos A et C) ou en gaz carbonique (silo A) sont déterminées selon les principes décrits par CHARLET-LÉRY (1958).

Les températures extérieures sont enregistrées à l'aide d'un thermomètre enregistreur et, dans la seconde série d'essais, par un appareil enregistreur (MECI), muni de sondes à thermocouple, placées à la fois dans les silos et à proximité du lot témoin entreposé en sacs.

Les échantillons sont prélevés, à l'aide d'une vis de faible diamètre (15 cm) placée dans l'axe du silo, à 1 m environ du bord supérieur ainsi qu'à proximité du fond. Pour chaque traitement et dans les deux séries d'essais, les prises d'échantillons ont lieu à 15, 30, 60 et 120 jours. Cependant, les prélèvements intermédiaires sont omis dans le silo initialement placé sous vide.

Les prélèvements d'échantillons ont toujours lieu sous une légère surpression de gaz. Plusieurs réinjections de gaz ont été effectuées au cours de la conservation dans le silo sous atmosphère de gaz carbonique, pour tenter de réduire la teneur en oxygène du milieu. L'échantillon du produit témoin est chaque fois prélevé sur deux sacs neufs, pour supprimer les effets possibles d'un brassage répété à l'air libre.

La dureté (DELORT-LAVAL et DREVET, 1970) et la friabilité (SCHULTZ, 1965) sont déterminées sur les agglomérés après divers temps de conservation.

Pour le dosage des caroténoïdes, les pigments de la luzerne broyée finement sont extraits jusqu'à épuisement par un mélange hexane-acétone (7/3) durant 12 heures. Les chlorophylles sont saponifiées à froid avec de la potasse méthanolique à 40 p. 100, puis les pigments restants sont repris dans l'éther de pétrole, chromatographiés sur colonne d'alumine pour séparer les carotènes des xanthophylles. L'éluion des carotènes est faite par l'éther de pétrole, celle des xanthophylles par l'éthanol à 96 p. 100. Chacun d'eux est ensuite dosé par spectrophotométrie d'absorption à 445-450 nm.

Les déterminations sont toujours effectuées en triple sur chaque échantillon.

RÉSULTATS

I. — Dosage des caroténoïdes

Les résultats de dosage des caroténoïdes sont groupés dans les tableaux 2 à 4. L'importance des pertes en caroténoïdes constatées au cours de la conservation dépend de 4 facteurs principaux : a) la durée de conservation ; b) le mode de conservation ; c) la nature de la substance étudiée ; d) les conditions de l'essai et notamment la saison durant laquelle il se déroule.

a) Influence de la durée de conservation.

La teneur en caroténoïdes accuse un fléchissement général au cours du temps et cette décroissance paraît sensiblement linéaire. Il est donc possible de l'exprimer en termes de pertes relatives par unité de temps (tabl. 4). Cet effet s'observe pour tous les modes de conservation, mais la disparition n'est pas la même dans tous les cas. Ainsi, chez le témoin, la perte globale en 4 mois est de 32,7 et 25,9 p. 100 respectivement dans la première série d'essais pour les carotènes et les xanthophylles, et de seulement 6,5 p. 100 dans la seconde pour les deux groupes de substances. A l'opposé, dans le produit conservé sous atmosphère d'azote, cette perte est de 0 et 6,3 p. 100 dans la première série d'essais, et de 0 dans la seconde.

TABLEAU 2

Teneur en caroténoïdes de la luzerne au cours de sa conservation en atmosphère contrôlée
(essai juin-septembre 1969)

Traitement (¹)	Durée de conservation (j)	0	15	30	60	120
		p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
A	Carotènes.....	195	196	192	188	194
	Xanthophylles.....	481	474	451	467	451
C (haut)	Carotènes.....	202	195	191	188	175
	Xanthophylles.....	496	484	462	463	422
C (bas)	Carotènes.....	202	195	195	188	183
	Xanthophylles.....	496	484	457	460	423
V	Carotènes.....	200	—	—	—	185
	Xanthophylles.....	493	—	—	—	438
T	Carotènes.....	199	196	167	159	134
	Xanthophylles.....	490	477	413	420	363

(¹) A : conservation sous atmosphère d'azote ;

V : silo sous vide initial ;

C : conservation sous atmosphère de gaz carbonique ;

T : témoin en sacs.

haut : prélèvement en haut du silo ;

bas : prélèvement en bas du silo ;

TABLEAU 3

Teneur en caroténoïdes de la luzerne au cours de sa conservation en atmosphère contrôlée
(essai octobre 70-janvier 71)

Traitement (¹)	Durée de conservation (j)	0	15	30	60	120
		p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
A	Carotènes.....	328	320	298	325	329
	Xanthophylles.....	654	666	679	643	657
C (haut)	Carotènes.....	310	333	286	323	307
	Xanthophylles.....	644	689	659	650	644
C (bas)	Carotènes.....	329	311	299	324	313
	Xanthophylles.....	672	662	679	644	657
V	Carotènes.....	332	—	—	—	291
	Xanthophylles.....	667	—	—	—	618
T	Carotènes.....	325	340	279	308	304
	Xanthophylles.....	661	696	633	648	618

(¹) A : conservation sous atmosphère d'azote ;

V : silo sous vide initial ;

C : conservation sous atmosphère de gaz carbonique ;

T : témoin en sacs.

haut : prélèvement en haut du silo ;

bas : prélèvement en bas du silo ;

TABLEAU 4

Pertes moyennes en caroténoïdes par mois de conservation

	Traitement (1)	En mg		En p. 100 de la teneur initiale	
		Carotènes	Xanthophylles	Carotènes	Xanthophylles
Première série d'essais 1969 (période estivale)	A	0	7,5	0	1,6
	C (haut)	6,7	18,5	3,3	3,7
	C (bas)	4,7	18,2	2,4	3,7
	V	3,7	13,7	1,9	2,8
	T	16,2	31,7	8,2	6,5
Seconde série d'essais 1970 (période hivernale)	A	0	0	0	0
	C (haut)	1,0	0	0,3	0
	C (bas)	4,0	3,7	1,2	0,5
	V	10,2	14,7	3,1	2,2
	T	5,2	10,7	1,6	1,6

- (1) A : conservation sous atmosphère d'azote ;
 C : conservation sous atmosphère de gaz carbonique ;
 bas : prélèvement en bas du silo ;
 haut : prélèvement en haut du silo ;
 V : silo sous vide initial ;
 T : témoin en sacs.

TABLEAU 5

Efficacité relative des différents traitements pour la conservation des caroténoïdes

	Traitements (1)	E (2)	
		1 ^{re} série (été)	2 ^e série (hiver)
Carotènes totaux	A	1,45	1,08
	C (bas)	1,36	1,03
	C (haut)	1,30	1,01
	V	1,38	0,96
Xanthophylles totales	A	1,24	1,06
	C (bas)	1,16	1,06
	C (haut)	1,16	1,04
	V	1,20	1,00

- (1) A : conservation sous atmosphère d'azote ;
 C : conservation sous atmosphère de gaz carbonique,
 bas : prélèvement en bas du silo,
 haut : prélèvement en haut du silo ;
 V : silo sous vide initial ;

(2) E :
$$\frac{\text{teneur finale (traitement)}}{\text{teneur finale (témoin)}}$$

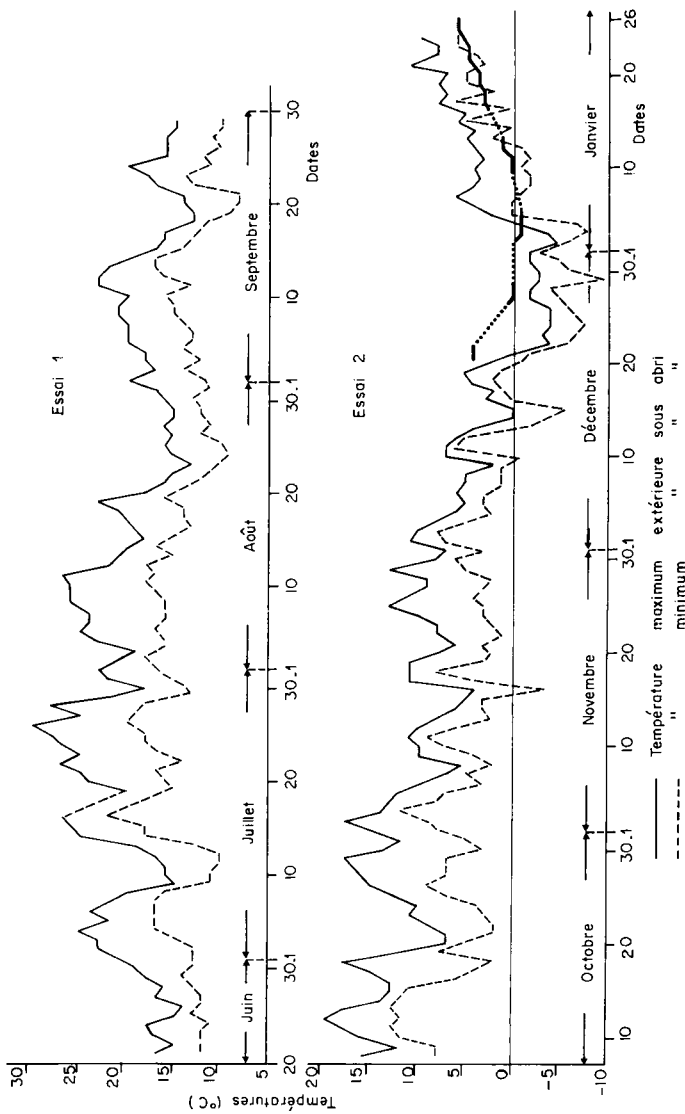


FIG. 1. — Diagrammes des températures durant la conservation

b) *Mode de conservation.*

S'ils se différencient tous du témoin entreposé à l'air libre, les divers modes de conservation ne se distinguent pas significativement les uns des autres par leurs teneurs en caroténoïdes (tabl. 5). L'entreposage sous atmosphère d'azote se classe toutefois en premier dans les deux séries d'essais ; en présence de ce gaz la perte de carotène est nulle, celle des xanthophylles ne dépasse pas 6,3 p. 100 dans les plus mauvaises conditions.

c) *Nature de la substance.*

Les pertes en xanthophylles totales sont sensiblement comparables en valeur relative à celles subies par le carotène : les différences de comportement entre ces deux groupes de substances ne sont marquées que pour la luzerne conservée en sacs de papier, dont la teneur en carotène tend à décroître plus rapidement que celle des xanthophylles.

d) *Période de conservation.*

Dans nos conditions expérimentales, les deux séries d'essais diffèrent très significativement. La comparaison des températures enregistrées sous abri durant les deux essais, et à l'intérieur du silo à la fin du deuxième essai (fig. 1), fournit un élément d'explication du phénomène observé. Toutefois, la stabilité de la teneur en carotène de notre luzerne en période hivernale doit être considérée comme exceptionnellement élevée.

2. — *Dosage des gaz*

Les résultats du dosage des gaz dans les silos après divers temps de conservation sont donnés dans le tableau 6. Seules de faibles différences apparaissent entre dosages

TABLEAU 6

Dosage de l'oxygène résiduel dans les silos (en p. 100)

Essai	Silo (1)	Temps (j)	0	15	30	60	67	120
1 ^{re} série 1969 (période estivale)	A	Avant prélèvement	—	—	—	1,2	—	—
		Après prélèvement	—	—	3,5	1,2	—	1,9
	C	Avant prélèvement	—	5,5	—	1,2	—	—
		Après prélèvement	—	5,9	3,4	1,9	—	11,0
2 ^e série (2) 1970 (période hivernale)	A		4,5	4,5	5,5	2,1	0,8	1,5
	C (haut)		10,5	—	14,0	9,8	7,0	18,3
	C (bas)		4,5	11,7	10,5	8,2	6,0	18,2

(1) A : conservation sous atmosphère d'azote ;

C : conservation sous atmosphère de gaz carbonique ;

haut : prélèvement en haut du silo ; bas : prélèvement en bas du silo.

(2) Sauf au temps 0, les prélèvements de gaz sont effectués avant la collecte de l'échantillon de luzerne.

effectués avant et après prélèvements des agglomérés, qui n'ont donc pas perturbé l'atmosphère interne du silo.

La teneur en oxygène du silo sous atmosphère d'azote reste faible (2 à 5 p. 100), mise à part une contamination entre le 15^e et le 25^e jour, dans le premier essai par suite d'une déchirure faite lors du prélèvement des agglomérés. La présence constante d'un faible taux d'oxygène paraît principalement due à la présence de gaz occlus dans les agglomérés et/ou à une étanchéité médiocre des ajutages.

Par contre, la teneur en oxygène du silo sous atmosphère de gaz carbonique est restée élevée (5 à 15 p. 100) malgré plusieurs réinjections de gaz et une surveillance constante de l'étanchéité ; de plus, cette teneur s'accroît notablement au-delà de deux mois de conservation ; cela pourrait résulter d'un balayage insuffisant au départ ou de la fragilité relative de la paroi des silos, vis-à-vis des appareillages métalliques qui ont provoqué de petites déchirures impossibles à colmater dans cette feuille de butyl de faible épaisseur (0,75 mm).

3. — Mesures physiques sur les agglomérés

Aucun effet significatif du traitement ne peut être mis en évidence au cours de la première série d'essais (tabl. 7). Dans la deuxième expérience, la dureté évolue en fonction du temps, d'une manière variable selon le mode de conservation ; le maintien des agglomérés en atmosphère confinée semble en garantir mieux la constance.

TABLEAU 7

Mesures physiques sur les agglomérés

Essai	Paramètre mesuré	Temps (j)	A *	C (bas) *	C (haut) *	V *	T *
1	Dureté (kgf/cm d'aggloméré)	0	—	—	—	—	—
		60	38	35	35	—	36
		120	37	42	41	38	41
	Friabilité (%)	0	—	—	—	—	—
		60	5,0	2,4	2,6	—	1,6
		120	3,4	3,2	2,5	1,3	1,2
2	Humidité (%)	0	8,8	8,5	8,9	8,7	9,7
		120	8,6	8,2	8,4	8,0	9,6
	Dureté (kgf/cm d'aggloméré)	0	28,2	28,0	26,6	30,3	28,3
		120	23,6	26,1	28,0	25,9	20,5
	Friabilité (%)	0	1,9	2,4	1,7	2,2	2,0
		120	2,2	2,1	1,8	2,1	2,3

* A : conservation sous atmosphère d'azote ;

C : conservation sous atmosphère de gaz carbonique ;

bas : prélèvement en bas du silo ;

haut : prélèvement en haut du silo ;

V : silo sous vide initial ;

T : témoin en sacs.

DISCUSSION

Appliquée à des quantités de fourrage déshydraté suffisantes pour permettre une extrapolation industrielle du procédé, notre recherche s'est heurtée à diverses difficultés tant matérielles que méthodologiques. C'est ainsi que la nécessité d'une planification rigide des essais à la mise en silos des agglomérés n'est pas sans inconvénient. Nous avons notamment constaté à la partie inférieure du silo sous vide de la deuxième série d'essais l'existence d'une zone d'agglomérés très humides : le remplissage ayant été effectué sous une pluie intermittente, l'eau emmagasinée à la mise en silo se serait condensée au cours de l'entreposage à la partie inférieure, ce qui pourrait en expliquer la moins bonne conservation. Par ailleurs, en raison de la masse même des produits conservés, le prélèvement d'un échantillon représentatif ne perturbant pas les conditions de conservation et notamment la composition de l'atmosphère du silo est délicat. L'examen de la composition des gaz montre que ce risque est faible, tant que le gaz de conservation est maintenu en surpression dans l'enceinte au cours du prélèvement ; mais un nouveau balayage a été nécessaire lorsque des déchirures dans l'enveloppe du silo ont été constatées. Enfin sur le plan analytique, la méthode de dosage du carotène et des xanthophylles est entachée d'une incertitude qui nous interdit de considérer comme significatives les différences observées entre les divers agents de conservation et nous conduit à n'attribuer à leur classement qu'une valeur indicative.

Malgré ces difficultés, l'efficacité des gaz inertes pour la conservation des caroténoïdes des fourrages a pu être confirmée. L'importante différence constatée entre les deux séries d'essais est toutefois surprenante, s'agissant d'une luzerne spécifiquement garantie « sans antioxydants » par l'unité de déshydratation. Un essai tardif de détection de la présence éventuelle d'un antioxydant par chromatographie en phase gazeuse, laisse à penser que du BHT (di-tert-butylhydroxytoluène) a pu être ajouté à la luzerne au moment de la déshydratation. En fait, lorsqu'au cours d'un essai parallèle, nous avons comparé, conservés en sacs de papier dans les mêmes conditions, cette luzerne expérimentale (339 mg/kg de β -carotène) à un produit commercial (129 mg/kg) contenant 150 p.p.m. d'éthoxyquinoléine, nous avons pu constater, après 4 mois de conservation, que la perte globale en carotène pratiquement nulle dans le produit protégé (1,5 p. 100), atteignait 15 p. 100 dans la luzerne expérimentale. Une telle perte, bien que mesurée dans des conditions hivernales, semble peu élevée. Notre observation, comparée à nombre de données bibliographiques démontrant toutes la médiocre stabilité des caroténoïdes de la luzerne, tendrait à confirmer que les résultats des deux essais doivent être différemment interprétés et que la conservation en atmosphère confinée présente un intérêt médiocre à partir du moment où la luzerne a été traitée par une quantité suffisante d'antioxydant, même si son efficacité est moindre que celle de l'éthoxyquinoléine. Mais cette faible dégradation des caroténoïdes en hiver peut également correspondre à une réduction de l'activité lipoxygénasique (GROSSMAN *et al.*, 1969) due aux conditions de déshydratation de la luzerne ou à sa variété botanique.

Parmi les milieux de conservation que nous avons comparés, l'azote se révèle dans nos deux essais l'agent le meilleur (tabl. 5). Le gaz carbonique paraît moins intéres-

sant : nous n'avons pu maintenir longtemps une atmosphère privée d'oxygène dans nos silos initialement balayés par ce gaz lourd qui serait capable de diffuser ou de s'échapper par les déchirures même invisibles de la toile. L'emploi du vide a donné dans la première expérience un résultat prometteur et économiquement avantageux, en raison de la simplicité de sa mise en œuvre et de son faible coût. La faiblesse des pertes enregistrées dans ce silo resté fermé durant 4 mois pourrait s'expliquer soit par le ralentissement des échanges gazeux avec l'extérieur du fait d'une perméabilité limitée du butyl, soit par la réduction du rapport gaz/matière solide par suite de l'établissement du vide et d'un tassement mécanique des agglomérés : la pression partielle d'oxygène est en effet vraisemblablement réduite dans l'aggloméré placé temporairement sous vide.

Pour ce qui concerne l'aptitude du « butyl » à freiner la détérioration des substances fragiles, comme les carotènes et les xanthophylles, rappelons que les principaux paramètres dont dépend cette préservation sont la qualité de l'enveloppe du silo et le choix du gaz qu'il contient. Or, le caoutchouc butyl est un matériau chimiquement inerte et l'absence de parties métalliques réduit l'oxydation catalytique des caroténoïdes ; mais, en raison de sa faible épaisseur, cette enveloppe est mécaniquement fragile vis-à-vis des appareils de remplissage ou de vidange (vis, pelles), même si sa souplesse d'emploi en rend le maniement aisé, aussi bien pour le colmatage des brèches que pour la fermeture du silo après vidange partielle. En pratique, son étanchéité insuffisante n'a rendu possible le maintien du vide dans nos silos d'essai que durant 24 heures. Enfin, la vidange a été laborieuse du fait de la nécessité d'extraire à la pelle une part importante du contenu du silo et ce, avec précaution, de manière à ne pas provoquer de déchirures.

En somme, l'étanchéité même de la feuille de caoutchouc butyl et son imperméabilité aux gaz conditionnent au premier chef l'efficacité de la conservation sous gaz inerte de la luzerne déshydratée. Il conviendrait aussi d'assurer, après une conservation continue, une exploitation du silo en un court laps de temps. Le traitement sous vide doit tenir compte de ces mêmes impératifs et ne peut s'appliquer qu'avec une enveloppe mécaniquement intacte et capable d'assurer le maintien du vide initial pendant une durée suffisante. Une augmentation de l'épaisseur de la feuille de butyl serait vraisemblablement susceptible d'améliorer la résistance mécanique et donc l'étanchéité de ce type de silo.

Reçu pour publication en juin 1973.

REMERCIEMENTS

L'expérience s'est déroulée à la Fabrique de Mélanges Alimentaires Expérimentaux de l'I. N. R. A. (B. GIBOULOT). Les dosages chimiques ont été effectués au Laboratoire d'Essai et d'Analyse des Aliments de l'I. N. R. A., sous la responsabilité de P. VALDEBOUZE, les analyses de gaz au Laboratoire de Recherches sur la Conservation et l'Efficacité des Aliments de l'I. N. R. A. par M^{lle} MOREL, la recherche des antioxydants par J. P. WOLFF (Laboratoire Wolff) et les calculs statistiques par la Station de Biométrie de l'I. N. R. A. (M. TOMASSONE). Que tous soient ici remerciés de leur concours.

Cette recherche a été financée par un fonds de concours de la Société Esso-Chimie (France) et Butyl-Products LTD (Grande-Bretagne). Les gaz de conservation ont été en partie gracieusement fournis par l'Air Liquide.

SUMMARY

STABILITY OF DEHYDRATED LUCERNE CAROTENOIDS
IN A CONTROLLED ATMOSPHERE

In two series of conservation experiments on dehydrated and pelleted lucerne made on a semi industrial scale, the first series during summer and the other during winter, 10 tons of product at 9 to 10 p. 100 moisture content were stored in vulcanized butyl rubber silos, one lot in an atmosphere of nitrogen, another in carbon dioxide and another under vacuum. At the same time, a similar test lot was stored in paper bags under cover.

At different intervals of time, the contents of carotene and total xanthophyll, the hardness and friability of pellets were tested on the corresponding samples.

After 4 months storage at 15-20°C, the carotenoid losses from the product stored in a controlled atmosphere are lower than those recorded under normal storage conditions which always lead to greater losses of carotenoids (35-40 p. 100) than xanthophylls (16-24 p. 100). In both series of experiments, the nitrogen atmosphere proved to be the best conservation agent (no loss of carotene), whereas the carbon dioxide atmosphere appeared to be less efficient. However, storage under vacuum has given promising results due to its simplicity. Conservation in a controlled atmosphere provides better preservation of pellet hardness.

Provided that the mechanical strength of the silo made of butyl rubber sheeting is improved, this material seems to effectively retard the degradation of carotenoids owing to its insulating properties (light, temperature) and to its chemical resistance.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAILEY G. F., ATKINS M. E., BICKHOFF E. M., 1949. Carotene retention in alfalfa meal. Effect of moisture content. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2033.
- BLUM J. C., LECLERCQ B., 1970. Influence de la nature des lipides alimentaires sur le transfert des caroténoïdes à l'œuf. *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, **10**, 73-79.
- CHARLET-LÉRY G., 1958. Précisions analytiques obtenues avec certains appareils de dosages physiques (Beckman O₂, analyseur infra-rouge CO₂). *Proceedings of the 1st. Symp. on Energy Metab.*, Copenhagen, sept. 1958. *Europ. Ass. anim. Prod.*, **8**, 124-126.
- DELORT-LAVAL J., DREVET S., 1970. Méthodes d'appréciation de la dureté des fourrages agglomérés. *Ind. Alim. anim.*, **213**, 43-54.
- FERRER A., 1972. Étude des pertes en caroténoïdes de la luzerne de la « Vallée de l'Ebre » par effet de la déshydratation industrielle. *Fourrages*, **49**, 41-52.
- FERRANDO R., MAINGUY P., 1969. La couleur du poulet de chair. *C. R. d'expérimentation*. Documentation Roche.
- FRANÇOIS A. C., 1950. Contribution à l'étude de la teneur en carotènes de quelques fourrages. *Ann. agron.*, **1**, 243-251.
- GOLIK M., ALEKSANDROVNA I., GEJLENKO V., SEMASHKO V., 1971. Stabilisation du carotène dans le fourrage séché par les gaz inertes (en russe). *Mukomol'no Elevatornaja Prom.*, **37**, 13-14.
- GROSSMAN S., BEN AZIZ A., BUDOWSKI P., ASCARELLI I., GERTLER A., BIRK Y., BONDI A., 1969. Enzymic oxidation of carotene and linoleate by alfalfa : extraction and separation of active fractions. *Phytochem.*, **8**, 2287-2293.
- HOFFMAN E. J., LUM F. G., PITTMAN A. L., 1945. Retention of carotene in alfalfa stored in atmosphere of low oxygen content. *J. agric. Res.*, **71**, 361-373.
- KNOWLES R. E., LIVINGSTON A. L., NELSON J. W., KOHLER G. O., 1968. Xanthophyll and carotene storage stability in commercially dehydrated and freeze dried alfalfa. *J. agric. Food Chem.*, **16**, 654-658.
- LAGUTA A.F., 1970. Conservation du carotène dans une farine d'herbe (en russe). *Zhivotnovodstvo* **7**, 37-39.
- LIVINGSTON A. L., KNOWLES R. E., NELSON J. W., KOHLER G. O., 1968. Xanthophyll and carotene loss during pilot and industrial scale alfalfa processing. *J. agric. Food Chem.*, **16**, 84-87.

- LIVINGSTON A. L., KNOWLES R. E., KOHLER G. O., 1970. Xanthophyll, carotene and α -tocopherol stability in alfalfa as affected by pilot and industrial scale dehydration. *Tech. Bull. U. S. D. A., Agric. Res. Service*, n° 1414, 1-14.
- SCHULTZ, 1965. Über das Messen der mechanischen Festigkeit von gepressten Mischfutter. *Die Mühle*, **102**, 147-150.
- SULLIVAN T. W., HOLLEMAN K. A., 1962. Effect of alfalfa meal, corn gluten meal and other dietary components on egg yolk color. *Poult. Sci.*, **41**, 1474-1478.
- TAYLOR M. W., RUSSELL W. C., 1938. The stability of carotene in plant tissues. *J. Nutr.*, **16**, 1-13.
-