

milk powders is about 1,8 p. 100 ; that of various different milk flours sold commercially lies between 0,5 p. 100 and 1,6 p. 100 ; finally concentrated milks (whether sweetened or not) examined contained from 0,21 p. 100 to 0,31 p. 100 of citric acid.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. S. ARUP. *Analyst*, **63**, 635-643. 1938.
- [2] L. H. LAMPITT. *Analyst*, **62**, 654-665. 1936.
- [3] J. R. MARIER et M. BOULET. *J. Dairy Sci.*, **41**, 1683-1692. 1958.
- [4] H. H. SOMMER et E. B. HART. *J. Biol. Chem.*, **35**, 313. 1918.
- [5] F. SOXHLET et T. HEINKEL. *Munch. med. Woch.*, **53**, 32, 8. 1888.
- [6] O. TURQUAND. *Thèse doctorat vétérinaire*, Lyon 1960.
- [7] H. WEIL-MALHERBE et A. D. BONE. *Biochem. J.*, **45**, 377-381. 1949.

LES ACIDES POLYINSATURÉS DU BEURRE (1)

Influence de la saison

par

SIMONE KUZDZAL-SAVOIE et W. KUZDZAL

Station centrale de Recherches laitières
et de Technologie des Produits animaux.

Centre national de Recherches zootechniques, Jouy-en-Josas (S.-et-O.)

I. — INTRODUCTION

Les acides polyinsaturés de la matière grasse du beurre ont été étudiés au cours des dix dernières années par de nombreux auteurs, tant en Europe (MATTSSON, 1949 ; MATTSSON, THOMÉ et SWARTLING, 1951 a et 1951 b ; STADHOUDERS et MULDER, 1955 ; SWARTLING et MATTSSON, 1956 ; MATTSSON et SWARTLING, 1958 ; JENSEN, PEDERSEN et OVERGAARD, 1958 ; KUZDZAL-SAVOIE et KUZDZAL, 1961), qu'en Amérique (SMITH et JACK, 1954 ; WOOD et HAAB, 1957) et Nouvelle-Zélande (MCDOWELL, 1953).

Ces auteurs ont établi que la teneur du beurre en acide diène conjugué est étroitement liée à l'indice d'iode. Nous trouvons ainsi une grande amplitude de variation de cette teneur, avec un maximum vers la fin de l'été dans les pays où le régime de stabulation alterne avec le régime de pâturage. Par contre, lorsque les vaches restent au pâturage toute l'année (cas de la Nouvelle-Zélande),

(1) *Ann. Technol. agric.*, 1961, **10** (1), 73.

l'indice d'iode est minimum pendant l'été et la teneur du beurre en diène conjugué atteint elle-même sa valeur minimum à la même époque.

Les teneurs du beurre en triène non conjugué sont généralement plus élevées lorsque l'indice d'iode est lui-même plus élevé.

Un certain désaccord apparaît si l'on confronte les différentes publications concernant l'acide diène non conjugué. Selon certains auteurs (en particulier STADHOUDERS et MULDER, 1955) il y a moins de diène non conjugué pendant la période de pâturage que pendant la période de stabulation. D'après d'autres travaux (MATTSSON, THOMÉ et SWARTLING, 1951 b ; WOOD et HAAB, 1957), il semble que la teneur en diène non conjugué du beurre reste relativement stable au cours de l'année.

La teneur du beurre en acide tétraène non conjugué varie peu.

Enfin les teneurs en acides triène et tétraène conjugués qui ont été signalées, nous semblent trop faibles pour que l'existence d'une variation saisonnière soit vraiment démontrée.

Dans la présente publication nous donnons les résultats d'une étude sur les acides polyinsaturés du beurre obtenu au Centre National de Recherches Zootechniques de Jouy-en-Josas. Cette étude a été poursuivie d'avril 1959 à avril 1960.

Nous adopterons les expressions : acides diène, triène et tétraène conjugués d'une part, et diène, triène et tétraène non conjugués d'autre part. En effet, s'il a été montré que l'acide triène non conjugué du beurre est l'acide linoléique de structure cis-cis-cis (SHORLAND et HANSEN, 1956) et que l'acide tétraène non conjugué est l'acide arachidonique (déjà isolé du beurre en 1934 par BOWORTH et SISSON) de structure toute cis (SCOTT et al., 1959) il n'en reste pas moins que l'acide diène non conjugué du beurre n'est pas l'acide linoléique ou du moins n'est pas ce seul acide. En effet, dès 1950, SHORLAND signalait qu'il s'agissait sans doute d'un isomère de l'acide linoléique et récemment, en 1959, SCOTT et al., ont montré que l'acide diène non conjugué du beurre était présent sous les trois formes isométriques cis-cis, cis-trans et trans-trans. Quant à l'acide diène conjugué du beurre, on sait qu'il existe sous deux formes isomériques : cis-trans et trans-trans (SCOTT et al., 1959).

II. — MODE EXPÉRIMENTAL

A. — Constitution du troupeau

Le troupeau expérimental était constitué d'une vingtaine de vaches dont la moitié était de race Frisonne, l'autre moitié de race Normande. Au cours des 12 mois d'expérience, le stade de lacta-

tion des vaches était approximativement compris entre le 2^e et le 7^e mois. Elles étaient toutes soumises aux mêmes conditions d'alimentation et de vie. La rentrée à l'étable a eu lieu du 30 octobre au 5 novembre : pendant ces quelques jours, les vaches rentrèrent le soir à l'étable et sortirent au pâturage durant la journée.

B. — Prélèvements de lait et préparation de l'échantillon de beurre

Environ une fois par mois, un échantillon moyen pondéré du lait produit à chaque traite par les vaches du troupeau expérimental était préparé. Le lait était ensuite écrémé ; la crème placée 1 à 2 h à la glacière, puis transformée en beurre au moyen d'un « mixer » tournant à 12 000 tours par minute. Le beurre était lavé, malaxé au moyen de palettes en bois, emballé dans du papier sulfurisé et entreposé à — 15° C.

C. — Analyse

Le beurre était fondu au bain-marie à 70° C et centrifugé. L'analyse était effectuée sur la matière grasse surnageante ; elle comportait la détermination de l'indice d'iode et le dosage des acides polyinsaturés.

Les acides polyinsaturés ont été dosés par spectrophotométrie dans l'ultra-violet suivant la méthode décrite par BRICE et SWAIN (1945). On a utilisé pour la lecture de l'absorption un spectrophotomètre BECKMAN, D. U.

Le dosage des acides polyinsaturés comportant des doubles liaisons en position conjuguée a été effectué sur la matière grasse dissoute dans le cyclohexane. Les acides polyinsaturés comportant des doubles liaisons en position non conjuguée ont été dosés après isomérisation alcaline (avec une solution de potasse dans le glycérol à 17,5 p. 100 (p/v). Après isomérisation, la solution était diluée avec de l'alcool éthylique absolu. Les proportions des divers acides polyinsaturés ont été obtenues en suivant la méthode de calcul indiquée par BRICE et SWAIN (1945).

III. — RÉSULTATS

Les résultats des analyses sont indiqués dans le tableau 1 et les figures 1, 2 et 3.

TABLEAU I

INDICE D'IODE ET TENEUR EN ACIDES POLYINSATURÉS DU BEURRE

Date des prélèvements	Indice d'iode	Acides polyinsaturés (en g pour 100 g de matière grasse)			
		Conjugué	Non conjugués		
		Diène	Diène	Triène	Tétraène
13-4-59 soir	33,7	0,6	1,2	0,5	0,4
13-4-59 matin . .	27,6	0,5	1,0	0,4	0,4
22-4-59 soir	45,5	1,6	1,2	0,8	0,3
22-4-59 matin . .	41,4	1,4	1,2	0,7	0,3
21-5-59 soir	43,8	1,5	1,0	0,6	0,4
22-5-59 matin . .	42,1	1,3	1,2	0,6	0,4
25-6-59 soir	44,7	1,5	1,2	0,8	0,4
26-6-59 matin . .	42,5	1,6	1,2	0,8	0,4
24-7-59 soir	39,4	1,6	1,0	0,4	0,3
24-7-59 matin . .	37,1	1,5	1,0	0,5	0,3
6-9-59 soir	42,7	1,9	0,9	0,6	0,3
7-9-59 matin . .	39,6	1,6	0,7	0,5	0,3
29-9-59 soir	39,8	1,7	—	0,7	0,3
30-9-59 matin . .	38,2	1,5	—	0,6	0,3
29-10-59 soir . . .	46,2	1,7	1,0	0,7	0,4
30-10-59 matin . .	45,3	1,7	1,1	0,7	0,4
1-12-59 soir . . .	28,7	0,5	1,3	0,4	0,4
2-12-59 matin . .	26,4	0,4	1,3	0,3	0,4
4-1-60 soir	28,2	0,5	1,2	0,5	0,4
5-1-60 matin . .	26,4	0,5	1,3	0,5	0,4
10-2-60 soir	26,3	0,5	1,3	0,4	0,3
11-2-60 matin . .	24,4	0,5	1,3	0,4	0,3
1-3-60 soir	26,2	0,5	1,0	0,4	0,3
2-3-60 matin . . .	24,9	0,4	1,2	0,3	0,3
4-4-60 soir	27,9	0,6	1,1	0,4	0,3
5-4-60 matin . .	26,7	0,4	1,0	0,4	0,3
19-4-60 soir	44,6	1,6	1,0	0,7	0,3
19-4-60 matin . .	38,6	1,4	1,0	0,6	0,3

A. — Indice d'iode

L'indice d'iode est nettement plus élevé (42.0) pendant la période de pâturage que pendant la période de stabulation (28.1). Nous notons qu'au cours de l'été 1959 l'indice d'iode est resté relativement faible et voisin de 40 en juillet, août et septembre.

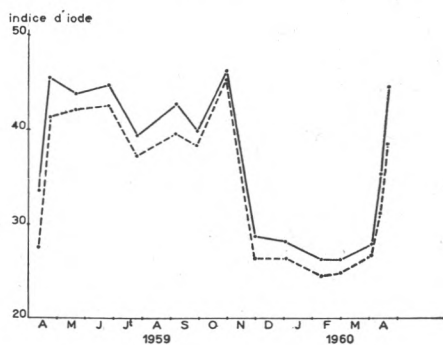


Fig. 1. — Variation de l'indice d'iode du beurre

— soir - - - - - matin

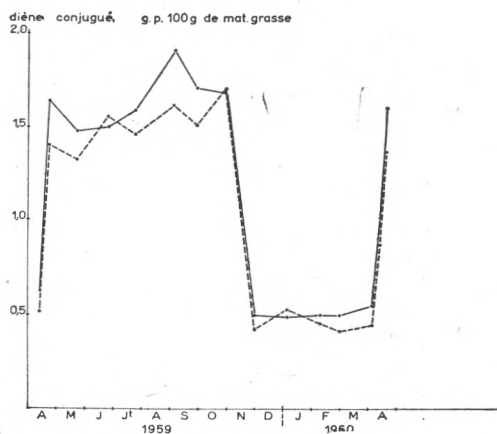


Fig. 2. — Variation de la teneur du beurre en acide gras diène conjugué

— soir - - - - - matin

L'indice d'iode est toujours plus élevé le soir que le matin. Les valeurs moyennes sont 36,9 (soir) et 34,2 (matin).

B. — Acides polyinsaturés

a) Acides conjugués

α) Diène :

La courbe de variation de la teneur en acide diène conjugué du beurre est assez semblable à celle de l'indice d'iode. En effet la

teneur en cet acide est nettement plus élevée pendant la période de pâturage que pendant la période de stabulation (teneurs moyennes respectives 1,6 et 0,5).

Au cours de l'hiver la teneur en acide diène conjugué reste pratiquement constante alors qu'au cours de la période de pâturage on relève des fluctuations notables.

On note une teneur moyenne en diène conjugué sensiblement plus élevée le soir que le matin.

β) Triène et tétraène conjugués :

Ces acides se rencontrent dans le beurre en quantité très faible. Les teneurs moyennes trouvées au cours de notre étude sont 0,013 (valeurs extrêmes : 0,007 et 0,019) pour l'acide triène conjugué et 0,002 pour l'acide tétraène conjugué.

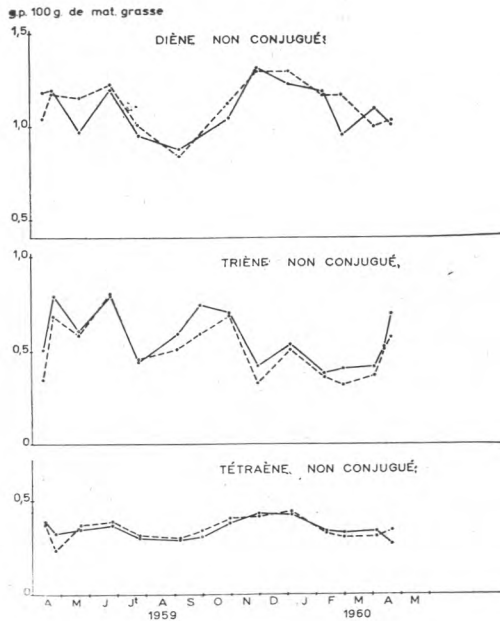


Fig. 3. — Variations des teneurs du beurre en acides gras diène, triène et tétraène non conjugués

b) Acides non conjugués

α) Diène :

Au cours de l'année, les teneurs en acide diène non conjugué varient peu comparativement à ce que l'on observe pour l'acide

diène conjugué. Cependant, on note une diminution notable pendant les mois de juillet et août 1959. Les teneurs moyennes sont 1,05 et 1,18 respectivement pour la période de pâturage et pour la période de stabulation.

La teneur moyenne en diène non conjugué est du même ordre le soir et le matin.

β) *Triène non conjugué :*

La teneur en acide triène non conjugué varie avec la saison. La valeur moyenne est un peu plus élevée pendant la période de pâturage 0,64 (au cours de laquelle on observe des variations importantes) que pendant la période de stabulation (0,40). On note une très légère différence entre la teneur moyenne du lait du soir (0,56) et celle du lait du matin (0,52).

γ) *Tétraène non conjugué :*

L'amplitude des variations est faible et du même ordre que pour l'acide diène non conjugué. Comme pour ce dernier on trouve une teneur très légèrement plus forte pendant la période de stabulation que pendant la période de pâturage, et la teneur est à peu près la même le soir et le matin.

L'analyse spectrophotométrique effectuée après isomérisation alcaline révèle la présence constante d'un léger pic à 346-348 μ dû à l'absorption spécifique d'un acide pentaène. La teneur de la matière grasse du beurre en cet acide n'a pas été calculée.

DISCUSSION

Variation de l'indice d'iode

En 1959, l'indice d'iode moyen pendant la période de pâturage est relativement bas. En juillet, août et septembre, il reste voisin de 40 alors qu'en 1953, 54, 55 et 56 à Jouy-en-Josas il était, pendant ces mêmes mois, voisin de 45 (KUZDZAL-SAVOIE, 1956, 1959). Une augmentation régulière comportant cependant de petites fluctuations avec un maximum en automne est habituellement observée de la mise à l'herbe à la rentrée à l'étable des vaches laitières. Or, en 1959, on observe deux maxima : l'un au printemps, l'autre en automne.

L'origine de cette différence entre l'année 1959 et les années précédentes doit être attribuée à la sécheresse de l'été 1959. Les pâturages furent insuffisants et les vaches reçurent des suppléments sous forme de pulpe, spécialement en juillet. L'introduction

de cet aliment dans la ration entraîne une diminution de l'indice d'iode de la matière grasse du lait.

Nous insistons sur cette variation particulière de l'indice d'iode en 1959, car les teneurs des différents acides polyinsaturés ne peuvent être valablement comparées à celles obtenues par les auteurs étrangers que si la composition de la matière grasse a varié dans tous les cas de façon parallèle. La détermination de l'indice d'iode permet d'établir, approximativement, si cette condition est remplie ou non.

Acides diène conjugué et triène non conjugué

Nos propres chiffres confirment les résultats concordants des auteurs cités plus haut.

La teneur en acide diène conjugué augmente nettement dès l'introduction d'herbe dans l'alimentation des vaches laitières et reste élevée pendant toute la période de pâturage. HARTMAN, SHORLAND et MOIR (1956) signalent dans les acides gras extraits du ray-grass (*Lolium perenne*), 0,9 p. 100 de diène conjugué et 62,7 p. 100 (p/p) d'acide linoléique. L'acide linoléique est hydrogéné au niveau du rumen en acide monoène et acide diène conjugué. Simultanément on note la formation d'acides à structure trans (SHORLAND, WEENINK et JOHNS, 1955).

On comprend ainsi, qu'en hiver, pendant la période de stabulation on trouve peu d'acide diène conjugué. Sans doute se produit-il un ralentissement ou un arrêt du processus de synthèse par absence du substrat. On comprend aussi qu'il puisse exister dans le beurre d'été spécialement une notable proportion d'acide monoène à structure trans (acide vaccénique) (CORNWELL et al., 1953).

Tout l'acide linoléique n'est cependant pas transformé. Il en reste une petite quantité dans la matière grasse du beurre, quantité d'ailleurs très variable comme le montrent les courbes obtenues tant à Jouy-en-Josas qu'à Wageningen, en Hollande (STADHOUDEERS et MULDER, 1955). Sans doute un facteur intervient-il pour régler la quantité d'acide linoléique passant, sans modification, dans la matière grasse du beurre ? Le rôle primordial de cet acide dans l'oxydation du beurre (BADINGS, 1960) confère à cette observation une importance pratique certaine.

Acides diène et tétraène non conjugués

La teneur du beurre en ces acides est relativement stable au cours de l'année ; nous ne retrouvons pas la corrélation inverse

entre l'indice d'iode et la teneur en diène non conjugué signalée par STADHOUDERS et MULDER, en Hollande (1955). Cependant, il convient de remarquer que la courbe de variation de l'indice d'iode observée en 1959 à Jouy-en-Josas est différente de celle observée en 1954 à Wageningen.

Toutefois à Jouy-en-Josas, comme en Hollande, les plus faibles teneurs en diène non conjugué sont observées au cours de l'été.

De façon très approximative les courbes de variation des teneurs en diène et tétraène non conjugués observées à Jouy-en-Josas se ressemblent. Si, en dépit de la restriction que nous avons formulée dans l'introduction, on identifiait l'acide diène non conjugué à l'acide linoléique, ce parallélisme pourrait être interprété comme une confirmation du fait que les deux acides, linoléique et arachidonique, appartiennent à la même « famille » (LE BRETON et FERRET, 1959). Il est d'ailleurs admis (DEUEL, 1951) que l'acide arachidonique dérive de l'acide linoléique par interconversion dans l'organisme animal et n'existe pas dans les végétaux.

Les teneurs du beurre en acides diènes et tétraène non conjugués, varient sans rapport apparent avec la présence ou l'absence d'herbe dans l'alimentation des vaches laitières. Ces acides ne sont donc pas directement d'origine alimentaire. Cependant on a pu montrer (MATTSSON, THOMÉ et SWARTLING, 1951 a) qu'une addition d'huile de soja, riche en acide linoléique, à la ration des vaches laitières, provoquait une augmentation de la teneur en diène non conjugué du beurre.

Le fait que l'acide diène non conjugué existe dans le beurre sous différentes formes isomériques appuie l'hypothèse d'une origine multiple de cet acide.

SUMMARY

The polyunsaturated fatty acids of butterfat Seasonal variations

From April 1959 to April 1960 a study was made of the content of various polyunsaturated fatty acids in the butterfat.

The experimental herd was composed of about twenty cows. They were turned out to grass at the end of April 1959 and brought back to stall at the beginning of November 1959.

Butter made from evening and morning milkings was analyzed separately.

During the stall period, conjugated diene content was about 0,5 (in g per cent g of fat) and increased during the pasture period to 1,6 at the end of the summer.

Non conjugated diene and tetraene acids contents were relatively uniform (mean values : 1,1 and 0,34 respectively), but a little higher during November and December. The non conjugated triene or linolenic acid content was higher during pasture (0,6) than during the stall period. Important variations of the linolenic acid content were noted throughout the year.

The exceptionally dry weather during the summer of 1959 was taken into account.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- H. T. BADINGS. Principles of autoxidation processes in lipids with special regard to the development of autoxidation off-flavours. *Neth. Milk Dairy J.*, **14**, 215-242. 1960.
- A. W. BOSWORTH et E. W. SISSON. Arachidonic acid in butter fat. *J. Biol. Chem.*, **107**, 489. 1934.
- B. A. BRICE et M. L. SWAIN. Ultra-violet absorption method for the determination of polyunsaturated constituents in fatty materials. *J. Opt. Soc. Amer.*, **35**, 532-544. 1945.
- D. CORNWELL, R. BACKDERF, C. WILSON et J. BROWN. The trans-octadecenoic acid content of butter fat. *Arch. Biochem. Biophys.*, **46**, 364-375. 1953.
- H. J. DEUEL. The lipids. Their chemistry and biochemistry, Interscience publ. Inc. New-York. 1951.
- A. K. R. McDOWELL. The properties of New Zealand butters and butterfats. III. Seasonal variations in the nature of the unsaturated acids of butterfat as estimated by spectrophotometric methods. *J. Dairy Res.*, **20**, 100-107. 1953.
- L. HARTMAN, F. SHORLAND et R. MOIR. Occurrence of transunsaturated fatty acids in horse faeces. *Nature*, **178**, 1057. 1956.
- H. JENSEN, A. H. PEDERSEN et S. OVERGAARD. Undersøgelser vedrørende jersey maelkens anvendelse inden for smørproduktionen. *Beretrn. Statens Forsogsmejs*, **113**, 1-51. 1958.
- S. KUZDZAL-SAVOIE. Influence du stade de lactation sur les caractéristiques de la matière grasse du beurre. Ann. I.N.R.A., série E. *Technol.* n° 1, 30. 1956.
- S. KUZDZAL-SAVOIE. Influence de la race des vaches laitières sur la composition de la matière grasse du lait. Ann. I.N.R.A., série E. *Technol.* n° 2, 193-222. 1959.
- S. KUZDZAL-SAVOIE et W. KUZDZAL. Influence de la mise à l'herbe des vaches laitières sur les indices de la matière grasse du beurre et sur les teneurs en différents acides gras polyinsaturés. *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, **1** (1), 47-69. 1961.
- E. LE BRETON et S. FERRET. Quelques aspects actuels du problème des acides gras indispensables et essentiels. La notion des familles d'acides polyinsaturés et ses conséquences. *Expos. ann. Biochim. méd.*, **21** (9), 135-168. 1959.

- S. MATTSSON. Polyunsaturated fatty acids in butter and their influence on the oxidation of butter. I. Methods of analysis and preliminary results. *Medd. Statens Mejeriforsok*, **26**, 29-46. 1949.
- S. MATTSSON, K. E. THOME et P. SWARTLING. Polyunsaturated fatty acids in butter and their influence on the oxidation of butter. II. Oxidation of butterfat of different composition. *Medd. Statens Mejeriforsok*, **33**, 1-23. 1951 a.
- S. MATTSSON, K. E. THOME et P. SWARTLING. Polyunsaturated fatty acids in butter and their influence on the oxidation of butter. III. Seasonal variation and correlation with peroxide value and oily flavour in butter from different dairies. *Medd. Statens Mejeriforsok*, **35**, 1-20. 1951 b.
- S. MATTSSON et P. SWARTLING. Note on the spectrophotometric determination of polyunsaturated fatty acids in butter. Report n° 55. Dairy department of the Alnarp Institute, Suède. 1958.
- W. E. SCOTT, S. F. HERB, P. MAGIDMAN, R. W. RIEMENSCHNEIDER. Unsaturated fatty acids of butterfat. *J. Agric. Food Chem.*, **7**, 125. 1959.
- F. SHORLAND. C₁₈ unsaturated acids of butterfat. *Nature*, **166**, 745. 1950.
- F. SHORLAND, K. WEENINK et A. JOHNS. Effect of the rumen on dietary fat. *Nature*, **175**, 1129. 1955.
- F. SHORLAND et R. HANSEN. Studies on the composition of New Zealand butterfat. 14^e Intern. Dairy Cong. Rome, II (1), 613. 1956.
- L. M. SMITH et E. L. JACK. The unsaturated fatty acids of milk fat. II. Conjugated and non conjugated constituents. *J. Dairy Sci.*, **37**, 390-398. 1954.
- J. STADHOUDERS et H. MULDER. The composition of dutch butter fat. I. Seasonal variations in the unsaturated fatty acid composition of butter fat. *Neth. Milk Dairy J.*, **9**, 182-193. 1955.
- P. SWARTLING et S. MATTSSON. On the composition and properties of Jersey milk. *Medd. Statens Mejeriforsok*, **47**, 1-40. 1956.
- F. W. WOOD et W. HAAB. Seasonal and regional variations in the unsaturated acids of Alberta butterfat. *Canad. J. Anim. Sci.*, **37**, 1-7. 1957.

SUPPLEMENT TECHNIQUE

PROGRÈS RÉCENTS DANS LA FABRICATION ET LES EMPLOIS DU LACTOSE

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.

Nous avons, à plusieurs reprises, dans cette chronique technique, parlé de l'utilisation du lactose et mentionné les applications nouvelles de ce produit. Il peut être intéressant de passer aujourd'hui