

# RECHERCHE D'UN CRITÈRE ANALYTIQUE PERMETTANT D'ÉTABLIR LA DISTINCTION ENTRE JUS D'ORANGES NATUREL ET CONCENTRÉ DILUÉ

par J. BRICOUT\*  
avec la collaboration technique d'Yvette MOUAZE

*RECHERCHE D'UN CRITÈRE ANALYTIQUE PERMETTANT  
D'ÉTABLIR LA DISTINCTION ENTRE JUS D'ORANGES  
NATUREL ET CONCENTRÉ DILUÉ*

J. BRICOUT (IRAB)

*Fruits*, nov. 1971, vol. 26, n° 11, p. 775-788.

**RESUME** - Etude de la composition chimique d'un jus d'oranges et d'un concentré préparés à partir d'un même lot de fruits, en considérant particulièrement les substances azotées, les lipides et les arômes. On constate que l'opération de concentration n'altère pas de façon notable les constituants volatils du jus, mais provoque une perte importante de l'arôme en particulier de ses constituants oxygénés les plus volatils. La récupération des arômes et leur addition aux concentrés permet de reconstituer des jus présentant un profil aromatique analogue à ceux des jus naturels.

Les auteurs, pour finir, ont recherché s'il n'existait pas de différence entre la composition isotopique de l'eau des fruits et celle utilisée pour diluer les concentrés. Cette étude leur a permis de constater que l'eau de constitution des oranges a une teneur en deutérium plus élevée que les eaux potables servant à rediluer les concentrés. L'analyse du rapport des concentrations de deutérium et d'hydrogène dans les jus d'oranges permet de reconnaître ceux qui ont été obtenus par dilution de concentrés.

## INTRODUCTION

La consommation des jus d'oranges en Europe occidentale a augmenté pendant les dernières années ; mais leur coût demeure assez élevé car ils doivent être importés souvent d'Outre-Mer et les frais de transport majorent lourdement le prix de revient. Afin de réduire au maximum ces frais de transport on préfère, dans certains cas, concentrer le jus d'oranges de 4 à 5 fois sur les lieux de production puis transporter le concentré jusqu'aux lieux de consommation où il est redilué. Ainsi, le litre de jus d'oranges du Maroc, de dilution normale, rendu à Paris, coûte :

1,40 F lorsqu'il est livré tel quel, en boîtes d'un gallon,  
1,05 F lorsqu'il est livré en containers stériles de 2 m<sup>3</sup>,  
0,86 F lorsqu'il est importé sous forme d'un concentré 65 Brix et redilué à Paris.

L'écart est important, mais la législation française ne permet pas d'assimiler un concentré redilué à un véritable jus de fruits, alors que ceci est admis dans de nombreux pays d'Europe et en particulier du Marché Commun.

\* I.R.A.B. - 87, rue de Paris, 93 - Montreuil.

L'ouverture des frontières permet à certains pays d'exporter en France du jus d'oranges obtenu par dilution de concentré à un prix inférieur à celui du jus naturel qu'est obligé d'utiliser l'industriel français. Il s'avère donc important de trouver un critère analytique sûr, permettant de distinguer un jus d'oranges provenant directement du pressurage des fruits, de celui obtenu par dilution d'un concentré.

De nombreux auteurs se sont attachés à résoudre ce problème et, en particulier tout récemment COFFIN (1), FLOYD et ROGERS (2) et KOCH et HESS (3). Ceux-ci ont déterminé la composition chimique de plusieurs jus d'oranges naturels et concentrés dilués et ont soumis leurs résultats à l'analyse statistique. Ils ont conclu qu'on ne pouvait pas distinguer un jus naturel d'un concentré dilué sur la seule base d'une analyse chimique portant sur les substances minérales, les vitamines (B<sub>1</sub> et C), les carotènes, les sucres, les pectines, les polyphénols, la bétaine, l'acidité et l'indice formol.

Nous avons réalisé des analyses chimiques détaillées sur un jus et un concentré dilué provenant d'un même lot d'oranges afin de mettre en évidence une éventuelle influence de l'opération de concentration sur la composition chimique du concentré redilué. Le jus a été porté de 12 à 65 Brix en un seul passage en couche mince de quelques secondes à une température inférieure à 50°C dans un évaporateur centrifuge fonctionnant sous vide.

## ANALYSES GÉNÉRALES

Nous avons tout d'abord effectué un certain nombre d'analyses considérées comme classiques et dont les résultats sont consignés dans le tableau 1. La bétaine a été dosée selon la technique de LEWIS (4) et les caroténoïdes selon les prescriptions de VANDERCOOK et GUERRERO (5). Le glucose est dosé par voie enzymatique avec la glucose-oxydase. L'examen du tableau 1 ne révèle pas de modifications importantes provoquées par l'opération de concentration. La seule particularité intéressante serait la teneur en hydroxyméthylfurfural qui est plus élevée pour le concentré que pour le jus primitif, mais ce caractère n'est pas indiscutable car nous savons que dans les jus la quantité d'hydroxyméthylfurfural augmente avec le temps et la température de stockage.

A la suite de ces résultats préliminaires nous avons décidé de procéder à une analyse détaillée concernant les substances azotées, les lipides et les arômes.

## ÉTUDE DE LA FRACTION AZOTÉE

### ● Acides aminés libres.

Les acides aminés libres sont isolés par passage du jus sur colonne de résine Amberlite IR 120 (forme H<sup>+</sup>) suivi d'une élution par l'ammoniaque 3 N. Ils sont ensuite analysés par chromatographie sur résine échangeuse d'ions à l'aide d'un matériel automatique "TECHNICON". Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau 2. On note des différences quantitatives peu importantes affectant en particulier, arginine, proline, thréonine et sérine. Cependant nous avons observé que la concentration en acides aminés diminue dans les jus et concentrés dilués d'oranges au cours de la conservation en bouteilles à 28°C et qu'elle est variable avec l'origine et la variété des fruits (6). Aussi l'analyse des acides aminés libres ne peut pas fournir un critère de distinction entre jus et concentré dilué.

### ● Protéines.

Nous avons tout d'abord déterminé la teneur en phosphoprotéines, selon la méthode de VANDERCOOK et GUERRERO (5). Cette teneur est exprimée en mg de phosphore par litre ; on constate que la concentration a provoqué une perte de l'ordre de 12 p. cent (46 mg/l de P dans le concentré et 53 mg/l de P pour le jus). Cette diminution ne peut constituer un critère analytique, compte tenu de la variabilité de cette donnée dans les différents jus d'oranges (5).

Nous avons ensuite préparé une poudre acétonique de jus d'oranges en traitant 250 ml de jus par 250 ml d'acétone puis en centrifugeant. Les protéines sont alors extraites du précipité séché par

Tableau 1 - Composition générale d'un jus et d'un concentré dilué préparés à partir d'oranges Valencia du Maroc

	Jus	Concentré dilué
Brix	13,2	13,2
Sucres totaux g/l	100	104
Sucres réducteurs g/l	57,5	57
Glucose g/l	32,5	30,5
Saccharose g/l	40,8	44,6
Acide ascorbique total mg/l	530	540
Acide dehydroascorbique mg/l	67	75
Acidité milliéquivalents/100 ml	17,3	17,7
Indice formol milliéquivalents/100 ml	2,8	2,7
Indice chloramine T.	16,6	16,7
5-Hydroxymethylfurfural mg/l	0,5	1
Caroténoïdes mg/l	15,2	14,2
Polyphénols (absorbance à 325 nm du jus dilué 20 fois par de l'éthanol)	0,840	0,870
Azote total mg/l	1380	1360
Phosphore total mg/l	232	230
Betaine mg/l	87	90
Pectines très estérifiées mg/l	395	397
Pectines peu estérifiées mg/l	247	255
Pectinates et protopectines mg/l	328	300

un tampon phosphate 0,1 M (sel de K) à pH 7,35 contenant 20 p. cent de saccharose et 50  $\mu$ moles /litre d'EDTA, selon la technique proposée par CLEMENTS (7).

Les analyses des poudres et des extraits préparés à partir d'un jus du Maroc et d'un concentré dilué correspondant, sont réunies dans le tableau 3. Elles ne diffèrent pas de façon significative. Nous avons également préparé des extraits de protéines, soit de jus frais provenant d'oranges de diverses variétés, THOMSON NAVEL (Maroc), VALENCIA (Corse), WASHINGTON NAVEL (Maroc), soit de jus pasteurisés provenant d'oranges THOMSON NAVEL (Maroc) et VALENCIA (Corse), soit

Tableau 2 - Analyses des acides aminés libres d'un jus et d'un concentré dilué préparés à partir d'un même lot d'oranges Valencia du Maroc

Acides aminés en mg/100 ml	Jus	Concentré dilué
Acide aspartique	26,8	30,4
Thréonine + Sérine	13,8	18,6
Acide glutamique + Proline	134	164
Glycine	2,6	2,8
Alanine	6	6,8
Valine	2,2	3,4
Isoleucine	0,8	1
Leucine	1,2	1,2
Tyrosine	1,2	1,2
Phenylalanine	3,4	2,4
Lysine	6,8	5,4
Arginine	90,8	70,2
Acide $\gamma$ -aminobutyrique	35,6	35,6
Ornithine	4,8	5,2
Histidine	3	2,2

Photo 1 - Electrophorégramme des protéines de deux jus crus d'oranges (variétés Washington Navel et Thomson Navel) et d'un jus pasteurisé (variété Thomson Navel).

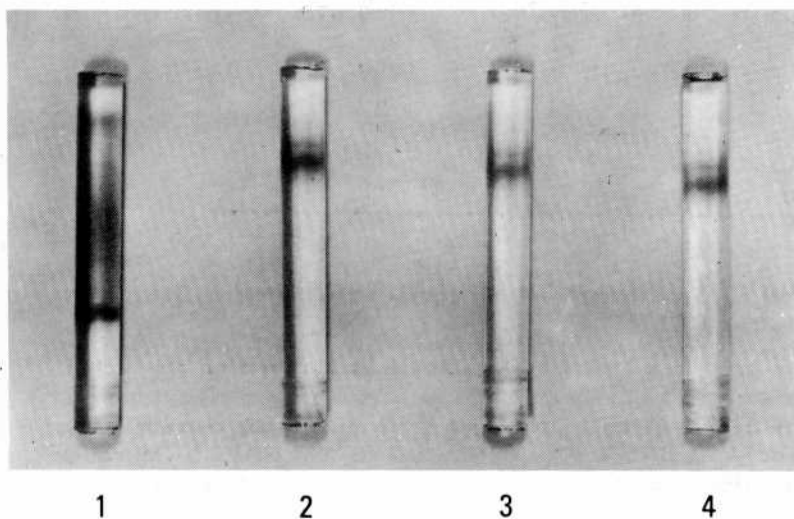
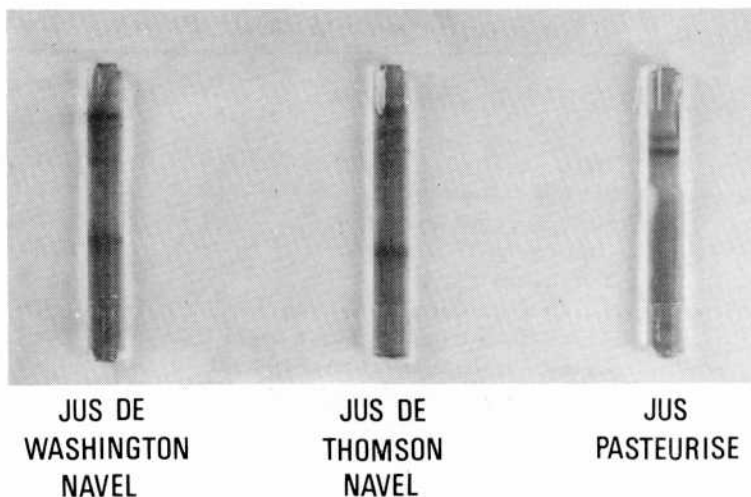


Photo 2 - Action de divers traitements technologiques sur les protéines de jus d'oranges Valencia (Corse).  
 1 - Electrophorégramme des protéines du jus frais.  
 2 - Electrophorégramme des protéines du jus pasteurisé.  
 3 - Electrophorégramme des protéines du concentré (35 Brix) redilué.  
 4 - Electrophorégramme des protéines du concentré (55 Brix) redilué.

Photo 3 - Chromatographie sur couche mince des lipides neutres d'un jus et d'un concentré dilué préparés à partir d'un même lot d'oranges Valencia du Maroc.  
 à droite : chromatogramme réalisé à partir du jus pasteurisé.  
 à gauche : chromatogramme réalisé à partir du concentré dilué.

On ne constate aucune différence notable entre ces deux chromatogrammes.

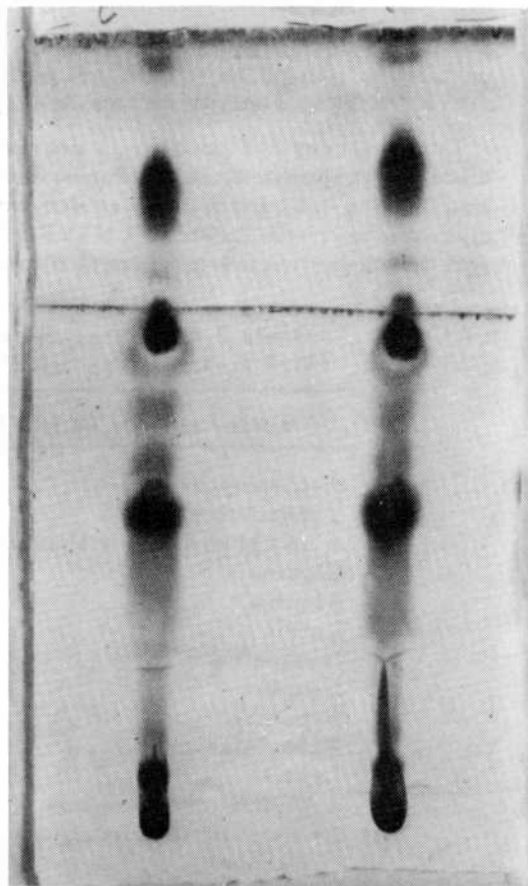


Tableau 3 - Composition des poudres acétoniques et des extraits de protéines préparés à partir d'un jus et d'un concentré dilué du Maroc obtenus à partir d'un même lot d'oranges Valencia du Maroc.

	N en p. cent dans poudre acétonique	N extrait mg/ml	Rendement de l'extraction en p. cent	P en p. cent dans la poudre acétonique
Jus	4,1	0,80	29	0,97
Concentré dilué	4,3	0,75	26	0,95

de concentrés dilués préparés à partir de jus pasteurisés d'oranges VALENCIA (Corse) concentrés à 35 ou 55 Brix, dans une installation pilote (LUWA).

Ces protéines ont été analysées par électrophorèse sur disque de polyacrylamide selon la technique simplifiée de ORNSTEIN et DAVIS (8).

Les photos 1 et 2 présentent les électrophorogrammes des divers jus frais, pasteurisés ou provenant de la dilution de concentrés. On peut voir que la répartition des protéines dans un jus d'oranges est fort complexe et dépend de la variété du fruit. Par contre, les jus pasteurisés présentent des électrophorogrammes très simples ne comportant que 2 bandes quelle que soit la variété ; l'opération de concentration n'apporte pas de modifications notables à la structure de l'électrophorogramme.

Nous avons hydrolysé ces protéines par HCl 6 N, puis, après séparation des acides aminés sur Amberlite IR 120, nous avons déterminé leur composition en acides aminés par chromatographie sur résine échangeuse d'ions avec un appareil automatique TECHNICON. Le tableau 4 indique les résultats obtenus pour le jus d'oranges pasteurisé du Maroc et le concentré correspondant. Nous avons exprimé la teneur de chaque acide aminé en p. cent d'azote dosé. On remarque la très grande richesse de ces protéines en acides aminés basiques, surtout en arginine.

On ne constate pas de différences importantes entre le jus et le concentré.

Tableau 4 - Analyse des acides aminés après hydrolyse acide des protéines solubles d'un jus et d'un concentré dilué préparés à partir d'un même lot d'oranges Valencia du Maroc.

Acide aminé en p. cent de N	Jus	Concentré dilué
Acide aspartique	3,9	3,0
Threonine	0,9	0,7
Serine	1,9	1,7
Acide glutamique	3,7	3,0
Proline	9,8	9,1
Glycine	2,7	2,3
Alanine	2,7	1,9
Valine	2,1	1,4
Isoleucine	2,0	1,1
Leucine	3,0	1,7
Tyrosine	1,0	0,8
Phénylalanine	2,3	1,4
Lysine	11,2	9,7
Histidine	8,5	6,2
Arginine	44,1	56,2

## ÉTUDE DE LA FRACTION LIPIDIQUE

On sait que les lipides sont responsables du développement de certaines odeurs étrangères dans les jus d'oranges ayant subi un stockage prolongé. NAGY et NORDBY (9) ont montré en outre que les phospholipides sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse et nous avons donc pensé que la concentration pourrait influencer la composition des lipides du jus d'oranges.

L'extrait lipidique est obtenu par filtration du jus sur célite et extraction du résidu par un mélange chloroforme-méthanol (2 : 1 en volume). Il est ensuite purifié sur colonne de séphadex selon la méthode de WUTHIER (10). Les phospholipides sont dosés selon la méthode de VANDERCOOK et GUERRERO (5). Aucune différence ne peut être relevée en ce qui concerne entre le jus et le concentré dilué (18,7 et 19,4 mg/l de P respectivement).

La composition en lipides neutres a été étudiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice en utilisant le système de développement de BIEZENSKI (11). La photo 3 montre une chromatoplaque après révélation par oxydation sulfochromique à 120°C. On ne décèle pas de différences entre jus et concentré.

Nous avons alors isolé par chromatographie sur colonne puis sur couche mince de gel de silice les 4 fractions suivantes : esters de stérols, triglycérides, acides gras libres et phospholipides. Chaque fraction a été ensuite transestérifiée par un mélange BF<sub>3</sub> - Méthanol selon METCALFE (12) et les esters méthyliques ont enfin été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons utilisé une colonne de 4 m de long et de 3 mm de diamètre interne, remplie de chromosorb W lavé à l'acide et silanisé, puis imprégné de 4 p. cent de succinate de diéthyléneglycol. Le débit d'azote était de 30 ml/min. et la température de la colonne de 170°C.

La teneur en un acide gras donné est déterminée par le rapport de la surface du pic de son ester méthylique sur la somme des surfaces de tous les pics ; celles-ci étant déterminées par un intégrateur électronique. Les résultats sont indiqués dans le tableau 5. Ils confirment ceux de NORDBY et NAGY (9, 13) concernant l'importance quantitative des acides en C<sub>18</sub> possédant une et deux doubles liaisons. D'autre part, nous n'avons pas noté de différences importantes entre jus et concentré sauf en ce qui concerne l'acide palmitique libre. Celui-ci est relativement moins important dans le concentré que dans le jus primitif, à cause probablement d'un entraînement à la vapeur d'eau.

Tableau 5 - Analyse des acides gras des lipides d'un jus et d'un concentré dilué préparés à partir d'un même lot d'oranges Valencia du Maroc.

Nature de l'acide gras (nombre d'atomes de C et nombre de doubles liaisons)	Abondance relative en p. cent							
	Esters de stérols		Triglycérides		Acides gras libres		Phospholipides	
	Jus	Concentré	Jus	Concentré	Jus	Concentré	Jus	Concentré
C <sub>14</sub> : 0	5,9	3,0	0,9	1,4	1,2	0,9	0,4	0,2
Inconnu	0,9	1,1	0,4	0,3	0,6	0,5	0,3	0,3
Inconnu	0,5	0,7	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
C <sub>16</sub> : 0	12,7	9,0	9,9	9,0	30,2	18,0	27,7	28,3
C <sub>16</sub> : 1	4,4	1,3	7,8	6,7	3,6	4,6	2,9	2,8
Inconnu	0,5	0,6			0,5	0,6	0,1	0,2
Inconnu	0,8	0,4	0,5	0,5	1,2	1,4	0,3	0,9
C <sub>18</sub> : 0	3,1	0,6	1,3	1,3	2,7	3,8	1,1	1,6
C <sub>18</sub> : 1	14,8	11,0	28,6	26,8	28,9	33,8	20,8	20,9
C <sub>18</sub> : 2	47,0	60,0	39,4	40,3	27,2	31,1	38,8	36,5
C <sub>18</sub> : 3	9,4	12,3	10,8	13,5	3,5	4,8	7,3	8,0

Nous avons procédé à une analyse des phospholipides par chromatographie sur couche mince de gel de silice à deux dimensions selon la technique de VANDERCOOK, GUERRERO et PRICE (14). La révélation est faite par le réactif spécifique de DITMER et LESTER (15).

Nous avons ainsi mis en évidence les dérivés phosphotidyl de la choline, de l'éthanolamine, de la sérine et de l'inositol ainsi que deux substances non identifiées, mais l'intensité des taches correspondant à ces substances était la même pour le jus que pour le concentré dilué.

## ÉTUDE DE LA FRACTION AROMATIQUE

### ● Techniques d'analyses.

Pour cette étude nous avons utilisé diverses techniques d'analyses.

Tout d'abord certains dosages chimiques nous ont donné des résultats intéressants, par exemple :

- la détermination de l'huile essentielle par titration au bromate (16)
- l'évaluation de la teneur en méthanol, par réaction colorée de l'acide chromotropique avec la formaldéhyde (17)
- l'estimation des substances hydrosolubles volatiles par oxydation sulfochromique (18). Cette estimation a été exprimée en alcool éthylique.

Mais la chromatographie en phase gazeuse est la technique la plus couramment employée et nous l'avons utilisée largement. Nous avons adopté un chromatographe muni d'un détecteur à ionisation de flamme, d'un programmeur de température et d'un injecteur-diviseur chauffé et réglable. La colonne est une bobine de 100 mètres de tube en acier inox de 0,5 m/m de diamètre intérieur et sur les parois duquel nous avons déposé un film mince de Carbowax 20 M. Le débit d'azote est de 2,5 cm<sup>3</sup>/minute et le rapport de division à l'entrée de la colonne est de 5 p. cent.

Nous réalisons, d'une part, le chromatogramme des vapeurs émises par le jus d'oranges en injectant 2 cm<sup>3</sup> de vapeur en équilibre avec le jus chauffé à 50°C en présence d'un excès de sulfate de sodium, la température de la colonne étant maintenue à 100°C.

Nous procédons, d'autre part, à un isolement de l'arôme en l'extrayant du jus d'oranges avec un mélange pentane-éther (1 : 2 en volume) pendant 8 heures en continu. L'extrait ainsi préparé est concentré, puis séparé en deux fractions par chromatographie sur colonne d'acide silicique, selon la technique de KIRCHNER (19) : les hydrocarbures et les composés oxygénés. Ces deux fractions sont analysées par chromatographie en phase gazeuse. Après 15 minutes à 80°C, la température de la colonne est programmée jusqu'à 210°C à raison de 2°C par minute.

### ● Comparaison des jus et des concentrés redilués.

Nous avons analysé plusieurs jus et plusieurs concentrés redilués.

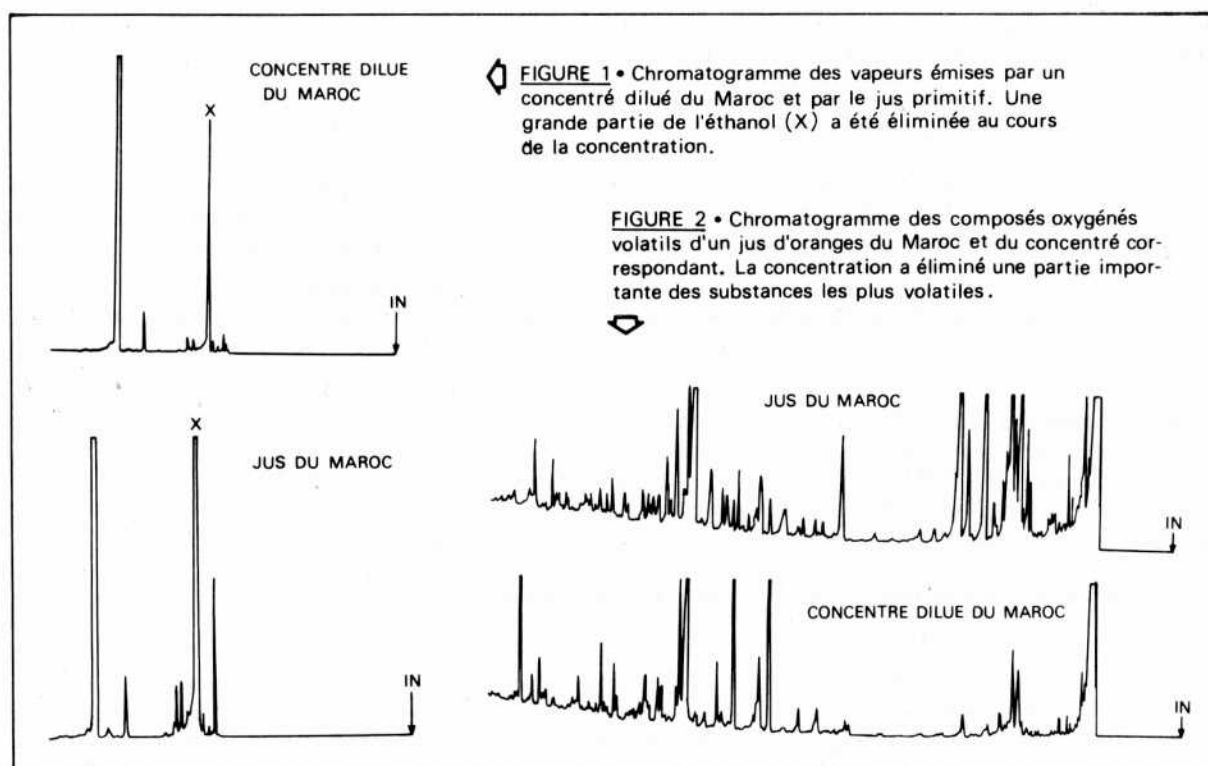
Le tableau 6 relate les résultats des analyses chimiques préliminaires ; on constate qu'il n'y a pas de différences significatives de la teneur en huile essentielle entre les jus normaux et les concentrés dilués ; par contre, un grand nombre d'analyses nous a montré que la teneur en méthanol et en éthanol est toujours plus basse pour les concentrés dilués que pour les jus naturels. L'analyse chromatographique des vapeurs émises confirme ce résultat (figure 1). Le chromatogramme obtenu avec le concentré dilué montre qu'une grande partie de l'éthanol a été éliminée au cours de la concentration. L'analyse de la fraction oxygénée des extraits pentane-éther (figure 2) montre que la concentration a chassé une partie importante des substances les plus volatiles.

Il semble donc aisé de distinguer un jus d'un concentré dilué en ne considérant que les arômes, ainsi que cela a d'ailleurs été mentionné par BONNET (20). Nous avons, de cette manière, établi sans peine que plusieurs jus d'oranges commercialisés en Europe étaient en fait des concentrés dilués.

Cependant, depuis plusieurs années les techniciens de l'industrie des agrumes ont pris conscience de ce problème et ont essayé de remédier à la déficience en arôme des concentrés.

Tableau 6 - Analyses préliminaires des constituants volatils de divers jus d'oranges et concentrés dilués.

Nature de l'échantillon	Méthanol mg/l	Ethanol mg/l	Huile essentielle ml/l
Jus naturels en provenance de			
Floride	55	570	0,15
Israël	57	700	0,12
Maroc	134	700	0,24
Concentrés dilués en provenance de :			
Maroc	13	220	0,13
Brésil	12	80	0,05



#### • Méthodes d'aromatisation des concentrés.

1 - La technique la plus ancienne et la plus répandue consiste à diluer un concentré 60 Brix jusqu'à 48 Brix avec un jus frais riche en pulpe, à lui ajouter éventuellement un peu d'huile essentielle extraite de zestes d'oranges et à le congeler. Ce "concentré congelé" remporte un très grand succès commercial aux Etats-Unis depuis 1950.

2 - Dans certains cas on se contente de rajouter à du concentré dilué un peu d'huile essentielle de zeste. C'est la méthode la moins onéreuse et la plus facile à mettre en oeuvre. Dans nos essais (voir tableau 7) nous avons utilisé une huile essentielle (\*) isolée des zestes d'oranges de la variété VALENCIA (Corse).



Tableau 7 - Aromatisation des concentrés dilués : analyses préliminaires des constituants volatils.

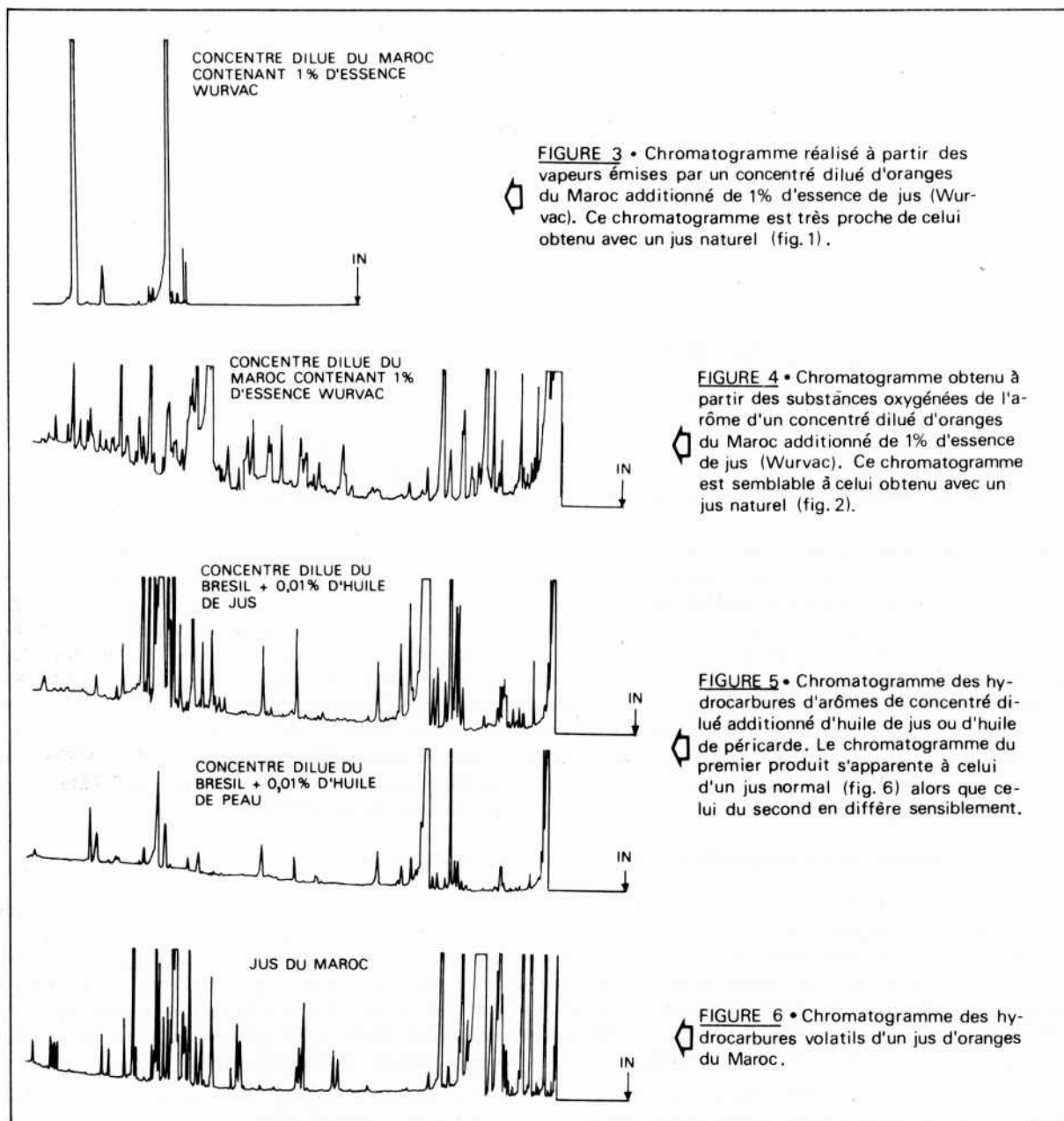
Nature de l'échantillon	Méthanol mg/l	Ethanol mg/l	Huile essentielle ml/l
Concentré congelé de Floride	12	240	0,09
Concentré du Brésil + huile essentielle de zeste *	20	300	0,12
Concentré du Maroc + 1 p.cent d'essence de jus ** (Wurvac)	25	490	0,13
Concentré du Maroc + 1,8 p. cent d'essence de jus *** (IRAB n° 1)	41	400	0,16
Concentré du Brésil + 2 p. cent d'essence de jus **** (IRAB n° 2) + huile essentielle de jus *****	58	610	0,11

3 - Depuis plusieurs années de nombreuses recherches ont été consacrées à la mise au point de récupérateurs d'arômes ; GUTTERSON (21) a décrit les différents systèmes utilisés : ils sont basés sur une première évaporation rapide sous vide de 10 à 20 p. cent de l'eau du jus d'oranges suivie d'une concentration de l'arôme par rectification. Il est possible d'obtenir ainsi une essence aqueuse environ cent fois plus riche en arôme que le jus et une huile essentielle insoluble. Pour notre étude nous avons tout d'abord utilisé une essence (\*\*) préparée par le laboratoire de l'USDA à Albany (Californie), à partir du jus d'oranges Valencia de l'Arizona selon le procédé WURVAC (22). Nous avons nous-mêmes préparé deux essences aqueuses (\*\*\*) à l'aide d'un récupérateur d'arômes (BUCHI), modifié pour fonctionner sous vide, à partir d'un jus d'oranges Valencia du Maroc. Nous avons ainsi obtenu des produits concentrés environ 50 fois en arôme par rapport au jus et nous avons également recueilli une huile essentielle insoluble (\*\*\*\*).

#### ● Analyse des concentrés dilués additionnés d'arômes.

Le tableau 7 relate les résultats des analyses chimiques de concentrés dilués d'oranges dont certains ont été additionnés d'huile essentielle de zeste, d'essence aqueuse de jus et d'huile essentielle de jus. On voit, que seule l'addition d'essence soluble à du concentré dilué permet d'obtenir un produit ayant les caractéristiques analytiques d'un jus d'oranges normal. L'étude par chromatographie en phase gazeuse des vapeurs émises par le jus (figure 3) et des composés oxygénés de l'arôme (figure 4) montre que l'addition d'essence a permis de rendre au concentré dilué les composés oxygénés volatils considérés comme responsables de l'arôme frais du jus d'oranges.

Lorsque nous avons tenté de reconstituer un jus d'oranges à partir du concentré du Brésil, pauvre en huile essentielle, nous avons dû lui rajouter en plus d'essence aqueuse, une huile essentielle insoluble obtenue, soit à partir du zeste des fruits, soit à partir du jus, à l'aide du récupérateur d'arômes. L'analyse des vapeurs émises et des substances oxygénées ne permet pas de distinguer ces deux produits. Par contre, nous avons observé des différences très nettes en ce qui concerne la fraction des hydrocarbures (figure 5). L'huile de jus est plus riche en sesquiterpènes que l'huile de zeste et, parmi ceux-ci, le valencène doit être le constituant principal. L'addition d'huiles essentielles de jus à du concentré permet d'obtenir un produit possédant une composition en hydrocarbures terpéniques proche de celle d'un jus naturel (figure 6). Ce résultat est en accord avec ceux de COLEMAN LUND et MOSHONAS (23) et de WOLFORD et ATTAWAY (24) qui ont analysé des huiles essentielles de jus d'oranges obtenues, soit par distillation, soit par centrifugation. Dans tous les cas la teneur en valencène était plus élevée que dans les huiles de zeste car ce composé provient du jus et non pas des poches à essence (25).



#### • Conclusion.

Si les concentrés dilués, actuellement commercialisés sont, dans certains cas moins riches en arômes que les jus naturels, cela est dû à ce qu'ils ont été préparés sans se soucier de leurs qualités aromatiques. En effet, les progrès technologiques nous permettent maintenant de récupérer les arômes de jus d'oranges avec un bon rendement et de reconstituer, à partir de concentrés, des jus présentant une qualité et un profil aromatique proche des jus naturels. D'ailleurs, d'après BERRY (26) la moitié des usines de traitement d'agrumes de Floride sont équipées de récupérateurs d'arômes et plusieurs sociétés de Floride proposent, à la vente, des essences solubles et des huiles essentielles récupérées à partir de jus.

## ANALYSES ISOTOPIQUES DE L'EAU

Les résultats exposés jusqu'à présent, ont établi que les substances organiques non volatiles d'un jus d'oranges ne sont pas modifiées par l'opération de concentration et que les substances volatiles peuvent être récupérées. La seule différence entre un jus naturel et un concentré dilué reste, en définitive, l'origine de l'eau. ROYO IRANZO (27) a indiqué qu'il était possible de reconnaître un concentré dilué par sa composition en substances minérales si l'eau de dilution n'était pas préalablement désionisée. Mais les procédés industriels de désionisation sont trop répandus pour qu'une telle analyse puisse constituer un critère valable, aussi peut-on penser que la seule différence essentielle entre jus et concentré dilué pourrait concerner les isotopes stables de l'eau. Nous nous sommes particulièrement intéressé au rapport des concentrations de deutérium et d'hydrogène dans l'eau des jus d'oranges (28).

La technique adoptée pour réaliser cette étude a été la suivante : on sépare préalablement l'eau des constituants non volatils par distillation du jus sous vide dans une enceinte close à deux compartiments ; l'un contient 5 g de jus d'oranges. Ce jus est tout d'abord congelé à  $-60^{\circ}\text{C}$  puis on fait le vide dans l'appareil. On met la source de vide hors circuit et l'on réchauffe lentement le jus jusque  $+60^{\circ}\text{C}$ , la vapeur d'eau se condense dans le deuxième compartiment maintenu à  $-60^{\circ}\text{C}$ . La distillation dure 5 à 6 heures et elle doit être complète pour éviter tout fractionnement isotopique.

L'analyse de l'eau de condensation est effectuée par spectrométrie de masse. L'eau est tout d'abord réduite sur la ligne de l'appareil par passage dans un four à uranium chauffé à  $600^{\circ}\text{C}$  ; l'hydrogène ainsi libéré est introduit dans la source d'ions du spectromètre de masse. Le rapport des concentrations de deutérium et d'hydrogène est déterminé par le rapport des courants d'ions de masse 3 ( $\text{HD}^+$ ) et de masse 2 ( $\text{H}_2^+$ ). L'appareillage est entièrement automatisé et chaque résultat est la moyenne de 4 déterminations. La précision est satisfaisante puisque pour un même échantillon distillé 3 fois, la teneur en deutérium n'a pas différé de plus de  $1.10^{-7}$ .

Nous avons ainsi analysé plusieurs jus d'oranges, un concentré du Maroc et des jus obtenus par redilution de ce concentré avec des eaux potables de quatre villes françaises.

Les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau 8. On constate une plus grande richesse en deutérium dans les jus naturels que dans les concentrés dilués. Comment peut-on expliquer cette particularité ?

La teneur en deutérium des concentrés dilués est presque la même que celle des eaux de dilution car l'eau apportée par le concentré, bien que riche en deutérium, ne représente qu'une faible part de l'eau totale du jus reconstitué. Or, en Europe occidentale, les teneurs en deutérium des eaux de pluie sont toutes inférieures à  $152.10^{-6}$ , et elles sont d'autant plus faibles que la température moyenne du lieu de précipitation est plus basse.

Les jus d'oranges proviennent de régions chaudes et en particulier des régions méditerranéennes et tropicales. Les eaux de pluie de ces pays sont plus riches en deutérium que celles d'Europe occidentale, sans atteindre toutefois une valeur supérieure à  $155,76.10^{-6}$  qui correspond à la teneur moyenne des océans. Comme plusieurs jus d'oranges présentent une teneur en deutérium supérieure à cette valeur, il faut donc admettre que l'eau des fruits s'est enrichie en deutérium. Nous avons vérifié cette hypothèse en analysant, comparativement, l'eau des oranges de San Giuliano (Corse) et l'eau du barrage de retenue située à proximité de la plantation. Dans ce cas nous avons observé un enrichissement isotopique de l'ordre de 4 p. cent ce qui est considérable, compte tenu de la précision de l'analyse.

L'ensemble des résultats du tableau 8 montre que la concentration en deutérium est plus élevée dans les jus d'oranges naturels que dans les concentrés dilués et que cet écart est suffisamment important pour être facilement mis en évidence.

Tableau 8 - Concentration en deutérium dans diverses eaux et jus d'oranges.

Origine et nature de l'échantillon	$\frac{[\text{Deutérium}]}{[\text{Hydrogène}]}$ 10 <sup>6</sup>
<b>Jus d'oranges</b>	
Californie	155,25
Floride	1ère provenance 157,70 2ème provenance 156,25
Israël	1ère provenance 156,60 2ème provenance 156,30 3ème provenance 156,05 4ème provenance 156,75
Espagne	154,65
Afrique du Sud	158,0
Corse	154,90
Maroc	1ère provenance 157,60; 157,65; 157,70 2ème provenance 154,95 3ème provenance 156,75 4ème provenance 155,90 5ème provenance 155,10
<b>Concentré du Maroc dilué avec eau prélevée à :</b>	
Paris	149,20
Bordeaux	150,80
Marseille	145,60
Evian	146,10
<b>Concentré du Maroc à 68 p. cent de matière sèche</b>	161,85
<b>Eaux potables</b>	
Corse	148,95
Bordeaux	150,25
Marseille	144,20
Paris	148,30

## CONCLUSION

Les progrès technologiques permettent désormais de concentrer les jus de fruits sans altérer leur composition et leurs caractères organoleptiques. Il n'est donc pas possible de distinguer avec certitude un "pur jus d'oranges" d'un concentré redilué en se livrant à des analyses chimiques plus ou moins approfondies.

Par contre, nous avons montré qu'au cours de la formation des fruits il se produit des phénomènes d'enrichissement isotopique qui conduisent notamment à une augmentation de la teneur en deutérium de l'eau de constitution du fruit. Cette teneur est notablement supérieure à celle connue pour les eaux de pluie et cette propriété peut être utilisée avec un grand degré de confiance pour distinguer les jus d'oranges naturels de ceux obtenus par dilution de concentrés, quelle que soit la technique de concentration utilisée.

Nous poursuivons actuellement nos analyses d'isotopes stables en vue de mieux préciser ce résultat et de le généraliser au cas des autres jus de fruits. En particulier les analyses préliminaires réalisées sur :

un jus de citron de Sicile	$\left(\frac{[D]}{[H]} = 154,70 \times 10^{-6}\right)$
un jus de pamplemousse d'Israël	$\left(\frac{[D]}{[H]} = 158,0 \times 10^{-6}\right)$
et un jus d'ananas des Etats-Unis	$\left(\frac{[D]}{[H]} = 155,65 \times 10^{-6}\right)$

semblent indiquer que ces jus de fruits sont également plus riches en deutérium que les eaux de pluie et que, comme dans le cas de l'orange, il sera possible de distinguer les jus naturels des concentrés dilués par la détermination de l'abondance du deutérium.

Nous tenons à remercier ici :

La Délégation générale à la Recherche scientifique et technique qui nous a accordé son concours financier,

MM. MANGEOT et RICHARD (CERDIA - Massy) qui ont réalisé les analyses d'acides aminés, M. BLONDEL (Directeur de la Station de Recherches agrumicoles de San Giuliano (Corse) qui nous a fourni les échantillons d'eau et d'oranges,

Mme MERLIVAT (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) à laquelle nous devons les analyses de deutérium,

M. BOMBEN (U. S. Department of Agriculture Albany - Californie) qui nous a adressé un échantillon d'essence de jus d'oranges.

## BIBLIOGRAPHIE

- COFFIN (D.E.).  
*J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, 51, 1199 (1968).
- FLOYD (K.M.) et ROGERS (G.R.).  
*J. Agr. Food Chem.*, 17, 1119 (1969)
- KOCH (J.) et HESS (D.).  
*Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 67, 185 (1971)
- LEWIS (W.M.)  
*J. Sci. Food Agr.*, 17, 316 (1966)
- VANDERCOOK (C.E.) et GUERRERO (H.C.)  
*J. Agr. Food Chem.*, 17 (3) 626 (1969)
- KEFFORD (J.F.) et CHANDLER (B.V.). The chemical constituents of Citrus fruits. *Advances in Food Research* suppl. 2 (1970) pp. 49-54 (1970) *Academic Press*.
- CLEMENTS (R.L.). Protein Patterns in Citrus fruits in the *Biochemistry of Fruits and their Products*. vol. 1 (1970) edited by AC. HULME, p. 159-178, *Academic Press*.
- ORNSTEIN DAVIS  
*Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 121, 404 (1965)
- NAGY (S.) et NORDBY (H.E.).  
*J. Agr. Food Chem.*, 18 (4) 593 (1970)
- WUTHIER (R.)  
*J. of Lipid Research*, 7, 558 (1966)
- BIEZENSKI (J.J.), POMERANCE (W.) et GOODMAN (J.)  
*J. Chromatogr.*, 38, 148, (1968)
- METCALFE (L.D.), SCHMITZ (A.A.) et PELKA (J.R.)  
*Anal. Chem.*, 38, 514 (1966)
- NORDBY (H.E.) et NAGY (S.).  
*Phytochemistry*, 8, 2027 (1969)
- VANDERCOOK (C.E.), GUERRERO (H.C.) et PRICE (R.L.)  
*J. Agr. Food Chem.*, 18, (5), 905 (1970)
- DITTMER (J.C.) et LESTER (R.L.)  
*J. Lipid Res.*, 5, 126 (1964)
- SCOTT (W.C.) et VELDHIJS (M.K.)  
*J. Assoc. Offic. Anal. Chemist*, 49, 628 (1966)
- Anal. Chem.*, 20, 964 (1948)
- CHARLEY. Rapport de la Commission scientifique et technique de la Fédération internationale des Producteurs de Jus de Fruits, vol. 4, 365 (1962)
- KIRCHNER (J.G.) et MILLER (J.M.)  
*Ind. Eng. Chem.*, 44, 318 (1952)
- BONNET (G.). Laboratoire central du Ministère des Finances, Paris.  
*Communication particulière*.

- 21 - GUTTERSON.  
*Food Processing Review*, n° 15, (1970) Noyes Data Corporation
- 22 - BOMBEN (J.L.), KITSON (J.A.) et MORGAN (A.I.)  
*Food Technol.*, 20, 1219 (1966)
- 23 - COLEMAN (R.L.), LUND (E.D.) et MOSHONAS (M.G.)  
*J. Food Sci.*, 34, 610 (1969)
- 24 - WOLFORD (R.W.) et ATTAWAY (J.A.)  
*J. Agr. Food Chem.*, 15 (3) 369 (1967).
- 25 - WOLFORD (R.W.), ATTAWAY (J.A.), ALBERDING (G.E.) et ATKINS (C.D.)  
*J. Food Sci.*, 28, 320 (1963)
- 26 - BERRY (R.E.), Southern Utilization Research and Development Division U.S. Department of Agriculture Winter Haven (Florida). Communication particulière.
- 27 - ROYO IRANZO (J.). Rapport du 7ème Congrès international des Jus de Fruits, Cannes (1968) p. 221-232.
- 28 - BRICOUT (J.) et MERLIVAT (L.).  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 273, Série D, 1021-1023.



### **3<sup>e</sup> COLLOQUE EUROPÉEN ET MÉDITERRANÉEN SUR LE CONTRÔLE DE L'ALIMENTATION DES PLANTES CULTIVÉES**

**(viticulture, arboriculture, cultures méditerranéennes)**

Le très grand succès remporté successivement par les colloques de Montpellier (1964) et de Séville (1968) a conduit les membres du "Comité permanent des colloques européens et méditerranéens sur le contrôle de l'alimentation des plantes cultivées" à décider qu'un 3<sup>e</sup> colloque se tiendrait en 1972 afin de poursuivre et d'élargir encore les échanges et la coopération qui se sont instaurés lors des deux premières manifestations entre tous les agronomes dont les travaux font une large place à l'utilisation du diagnostic foliaire et des méthodes qui en sont dérivés.

Le siège de ce 3<sup>e</sup> colloque a été fixé à Budapest (Hongrie) où il se tiendra du 4 au 10 septembre 1972, c'est-à-dire immédiatement avant le Congrès de l'Office international du Vin qui doit avoir lieu dans la même ville.

Comme les précédents, ce colloque sera principalement consacré à la vigne et aux autres cultures méditerranéennes (arboriculture, agrumiculture, oléiculture) mais on y traitera également de nombreuses autres plantes cultivées sous climat tempéré ou subtropical comme le coton, le thé, etc. et les questions de méthodologie y occuperont une grande place.

Pour recevoir toute documentation en vue de leur participation éventuelle à ce colloque, les personnes intéressées sont priées d'écrire :

M. le Professeur P. KOZMA  
Université d'Horticulture  
35-43 Villanyi u  
BUDAPEST XI - Hongrie

On peut également s'adresser au secrétariat du Comité permanent des colloques (M. J. F. Lévy, L. C. A. V., 18 avenue Frédéric Mistral - 34 MONTPELLIER).