

LES ACIDES AMINÉS DE LA PRUNE D'ENTE ET DU PRUNEAU D'AGEN

M. MOUTOUNET et C. JOURET*

LES ACIDES AMINÉS DE LA PRUNE D'ENTE
ET DU PRUNEAU D'AGEN

M. MOUTOUNET et C. JOURET

Fruits, mai 1975, vol. 30, n°5, p. 345-348.

RESUME - L'acide aspartique, l'asparagine, l'acide glutamique, l'alanine, la valine et l'acide γ amino-butyrique ont été dosés sur des échantillons de prunes d'Ente et de pruneaux correspondants. D'autres acides aminés, existant en quantité très faible, ont été également mis en évidence.

Le séchage entraîne une diminution du taux de l'asparagine, une perte totale de l'acide glutamique et l'apparition d'un composé réagissant à la ninhydrine. Lorsque la pulpe du pruneau brunît fortement, les modifications sont, quantitativement, plus importantes et concernent d'autres acides aminés. L'intervention possible des acides aminés comme précurseurs de l'arôme du pruneau est brièvement évoquée.

INTRODUCTION

Les acides aminés des produits alimentaires chauffés durant le cycle de leur transformation ont fait l'objet de diverses publications sur leur rôle possible comme précurseurs d'arôme. C'est par exemple, le cas pour le café (THALER et GAIGL, 1963) et pour la noisette grillée (SHELDON, 1970). Pendant le grillage de la fève de cacao, PINTO et CHICHESTER (1966) notent également que ce sont les acides aminés avec les sucres qui subissent les variations les plus importantes. ROHAN et STEWART (1966) montrent que cette destruction est sélective et VAN PRAAG et al. (1968) déterminent leur influence sur l'arôme du chocolat. De même, NEWELL et al. (1967) ont mis en évidence les acides aminés qui engendrent l'arôme typique des arachides grillées. Au cours de la fabrication de la pâte d'abricot sec, SALEM et HEGAZI (1973) pensent que la diminution des acides aminés est imputable, pour une part, à des réactions de type MAILLARD.

L'étude des acides aminés de la prune et du pruneau d'Agen a été entreprise afin de connaître la composition des principaux acides aminés, et préciser si certains sont susceptibles de subir une dégradation importante durant les opérations technologiques de l'obtention du pruneau.

METHODES EXPERIMENTALES

Environ cent kilogrammes de prunes d'Ente, récoltées dans un verger du domaine expérimental de l'INRA à Bourran (Lot et Garonne), ont subi un triage densimétrique selon les indications de JOURET et MAUGENET (1967) pour obtenir un lot de maturité homogène.

Dix échantillons de 20 fruits ont été prélevés au hasard. Le restant, réparti sur 10 claies, est séché selon la technique habituelle (JOURET et al., 1971). Un prélèvement similaire au précédent a eu lieu ensuite, après trois heures de chauffe (au stade de mortification) et à la fin du séchage (à ce moment, les pruneaux conservaient encore 30 p. cent d'humidité). Une fraction de ces pruneaux a subi un séchage complémentaire dans un four à circulation d'air, au laboratoire. Une partie de ces lots de pruneaux a été ensuite réhydratée par trempage pendant 10 mn dans de l'eau à 80°C. Une autre fraction a été stérilisée à l'étuve à 85°C pendant deux heures dans des sachets Rilsan scellés. Ces traitements sont couramment utilisés dans la technologie du conditionnement des pruneaux et il nous a paru intéressant de suivre leur influence sur les acides aminés. Des analyses ont porté également sur des échantillons conservés cinq mois à plus 4°C, et sur des lots de pruneaux stérilisés et stockés dix mois à la température ambiante. Seul, le dernier échantillon présente un brunissement important de

* - Laboratoire de Technologie des Produits végétaux - INRA
Centre de Recherches de Toulouse, 31320 Auzeville.

la pulpe. Pour tous les autres essais, la pulpe du pruneau est demeurée d'une coloration dorée.

Techniques analytiques :

Les fruits sont congelés par l'azote liquide aussitôt après leur dénoyautage. Les échantillons de vingt fruits sont ensuite lyophilisés.

- Extraction des acides aminés libres.

Dix grammes de matériels lyophilisés sont extraits par trois fois à l'aide de 130 ml d'une solution alcoolique à 70 p. cent, pendant une heure, au moyen d'un agitateur-secoueur Kötterman. Après chaque extraction, la phase liquide est séparée par centrifugation. Les extraits rassemblés sont filtrés puis ajustés à 500 ml.

2°- Purification de l'extrait.

250 ml d'extrait hydroalcoolique sont passés sur colonne Dowex 50, 100-200 mesh sous forme H^+ , à raison d'une goutte par seconde. Après rinçage de la colonne par de l'eau bidistillée, les acides aminés sont élués par 250 ml d'ammoniaque 2N. L'ammoniaque est, ensuite éliminé de l'éluat par évaporation sous vide à 40°C.

- Mise en évidence et dosage des acides aminés.

La majorité des échantillons ont été analysés au moyen de l'auto-analyseur Technicon. Ces analyses ont été complétées par l'utilisation du modèle TSM.

RÉSULTATS

Composition en acides aminés et amides libres de la prune d'Ente :

Dans la prune d'Ente, l'asparagine représente 80 p. cent de l'ensemble des acides aminés et des amides libres. Les autres acides aminés dosables dans les conditions opératoi-

res utilisées sont rassemblés dans le tableau I.

La thréonine, la proline, le glycofolle, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine et la tyrosine ont été également identifiés. Aucun acide aminé basique n'a été mis en évidence.

Du point de vue qualitatif, mis à part le fait que nous n'avons pas décelé de glutamine, ces résultats confirment les renseignements analytiques fournis sur diverses variétés de prunes par BURROUGH (1970).

Influence des traitements technologiques :

Les chromatogrammes représentatifs des pruneaux, comparativement à ceux des prunes, se caractérisent par l'absence d'acide glutamique et l'apparition d'un pic, en tête de chromatogramme. Ce composé, réagissant à la ninhydrine, après séparation des autres acides aminés par chromatographie préparative, n'a pu être isolé du tampon d'éluion et, par suite, n'a pas été identifié.

L'étude statistique réalisée sur les lots de prunes et de pruneaux frais montre une différence significative au seuil de 5 p. cent uniquement pour l'asparagine.

On n'observe pas de modifications importantes aussitôt après les traitements thermiques du conditionnement.

Lorsque la pulpe du pruneau présente une coloration brune intense (cas des échantillons stérilisés et conservés dix mois à la température ambiante) des modifications plus importantes se produisent. La concentration en asparagine, fortement diminuée, est réduite d'environ dix fois. Le brunissement de la pulpe entraîne, aussi, un abaissement approximativement de moitié, de l'alanine, de la valine et de l'acide γ amino-butérique. Les chromatogrammes montrent une perte en leucine et isoleucine. Par contre, la concentration en acide aspartique double, indiquant que la dégradation de l'asparagine doit passer par son hydrolyse en acide aspartique.

TABLEAU I - Acides aminés de la prune d'Ente et du pruneau d'Agen (moyenne des résultats exprimés en g/kg de pulpe lyophilisée).

	acide aspartique	Asparagine	acide glutamique	Alanine	Valine	acide γ amino-butérique	Total des acides aminés dosés
Prune d'Ente	0,57	7,71	0,20	0,64	0,15	0,20	9,47
Prune (après 3 heures de chauffe)	0,58	7,03	traces	0,67	0,17	0,23	8,68
Pruneaux d'Agen (fin de séchage)	0,61	6,14	"	0,57	0,13	0,22	7,67
Pruneaux (après 5 mois de conservation à +4°C)	0,59	5,77	"	0,55	0,16	0,19	7,26
Pruneaux (après séchage complémentaire)	0,46	6,36	"	0,61	0,19	0,19	7,81
Pruneaux (après réhydratation)	0,67	4,83	"	0,44	0,11	0,12	6,17
Pruneaux (après stérilisation)	0,57	6,02	"	0,51	0,17	0,23	7,50
Pruneaux stérilisés et stockés 10 mois à la température ambiante	0,98	0,69	"	0,32	0,10	0,09	2,18

Une dissolution des acides aminés, ainsi qu'une hydrolyse partielle de l'asparagine se produisent lors de la réhydratation telle que nous l'avons réalisée ici.

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'apparition de composés non identifiés, réagissant à la ninhydrine, contenus dans l'extrait d'acides aminés, a été également obtenue par ISMAIL et WOLFORD (1967) au cours de la concentration du jus d'orange, par JOSLYN et MARSH (1935) lors du chauffage d'un mélange de sucres, d'acides aminés et d'acide ascorbique, de même que par El. MILADI et al. (1969) pendant la stérilisation du jus de tomate.

On retrouve la fragilité au traitement thermique de l'acide glutamique et de l'asparagine dans les produits grillés. On constate une diminution importante de ces acides aminés, avec la glutamine, après grillage de l'arachide (NEWELL et al., 1967) et de la fève de cacao (REINECCIUS et al., 1972).

Pour le pruneau, des modifications notables des teneurs en acides aminés se produisent lors du noircissement de la pulpe. Le brunissement est observé, notamment, lorsque l'humidité résiduelle est amenée à environ 15 p. cent au moment du séchage ou, lorsque les traitements thermiques

du conditionnement font appel à la stérilisation. La perte en acides aminés et l'apparition du brunissement laissent suggérer au fonctionnement de la réaction de MAILLARD et à la dégradation de STRECKER. Ces réactions, qui font intervenir les acides aminés, engendrent, en grande partie, les saveurs des produits alimentaires grillés, rôtis et des aliments cuits (PETIT 1964, HODGE 1967, HORNSTEIN 1967, ADRIAN 1973, BLATES 1973). Les analyses qui ont été réalisées au laboratoire sur les composés volatils du pruneau ne concernent, actuellement, que le fruit dont la pulpe est demeurée de couleur jaune ambré. Dans ce cas, seuls l'acide glutamique et l'asparagine subissent des modifications appréciables par l'analyse. Toutefois, il a été mis en évidence, pour ce type de pruneau, que les composés carbonyles jouent un rôle important sur son arôme. Or l'on sait que les traitements thermiques en technologie alimentaire peuvent entraîner la production de composés carbonyles provenant de l'interaction sucres-acides aminés (DARSLLEY et QUESNEL 1972, LINKO et JOHNSON 1963, MASON et al. 1967).

Il est possible, surtout dans le cas de pruneaux à pulpe brunie, que les acides aminés puissent servir de précurseurs à certains composés volatils et intervenir par suite, dans l'arôme du pruneau. Il faudra, ensuite, déterminer si le sens de cette action est bénéfique ou non.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADRIAN (J.). 1973.
La réaction de Maillard vue sous l'angle nutritionnel. IV. Arômes engendrés par la réaction de Maillard.
Ind. Alim. Agri., 5, 559-563.
- BLATES (W.). 1973.
Nichtenzymatische Veränderungen die Be- und Verarbeitung von Lebensmitteln; 20, 2, 35-41, Ernährungs Umschau.
- BURROUGHS (L.F.). 1970.
Amino acids in the biochemistry of fruits and their products, HULME A.C., vol. 1, Acad. Press London and New-York.
- DARSLLEY (R.R.) and QUESNEL (V.C.). 1972.
The production of aldehydes from amino acids in roasted cocoa.
J. Sci. food Agric., 23, 215-225.
- El MILADI (S.S.), GOULD (W.A.) and CLEMENTO (R.L.). 1969.
Heat processing effect on starch, sugar, proteins, amino acids and organic acids of tomato juice.
Food Technol., 23, 93-95.
- HODGE (J.E.). 1967.
Origin of flavor in foods nonenzymatic browning reactions, 465-492.
In, *Chemistry and Physiology of flavors* SCHULTZ H.W., DAY E.A., LIBBEY L.M., The Avi Publishing Company, inc.
- HORNSTEIN (L.). 1967.
Flavor of red meats, 228-250.
In, *Chemistry and physiology of flavors* SCHULTZ H.W., DAY E.A., LIBBEY L.M. The Avi Publishing Company, inc.
- ISMAIL (M.A.) and WOLFORD (W.R.). 1967.
Changes in organic nitrogen including free amino acids during processing of Florida orange concentrate.
Florida State Horticultural Society (Miami), 80, 261-267.
- JOURET (C.) et MAUGENET (J.). 1967.
Maturation de la prune d'Ente : relation entre la densité, le volume et le degré réfractométrique des fruits.
Acad. Agri. de France, 15 février, 231-241.
- JOURET (C.), MAUGENET (J.) et MESNIER (Y.). 1971.
La technologie du pruneau d'Agen.
Revue de la Conserve, 10, 101-107.
- JOSLYN (M.A.) and MARSH (G.L.). 1935.
Browning of orange juice.
Ind. Eng. Chem., 27, 186-189.
- LINKO (Y.) and JOHNSON (J.A.). 1963.
Changes in amino acids and formation of carbonyl compounds during baking.
J. Agr. Food Chem., II, 150-152.
- MASON (M.E.), JOHNSON (B.) and HAMMING (M.C.). 1967.
Volatile components of roasted peanuts. The major manocarbonyls and some non carbonyls compounds.
J. Agr. Food Chem., 15, 1, 66-73.
- NEWELL (J.A.), MASON (M.E.) and MATLOCK (R.S.). 1967.
Precursors of typical and a typical roasted peanut flavor.
J. agr. Food Chem., 15, 5, 767-772.
- PETIT (L.). 1964.
La réaction de Maillard dans les industries de l'alimentation.
Ind. Alim. et Agric., n°9-10, 905-914.
- PINTO (A.) and CHICHESTER (C.O.). 1966.
Changes in free amino acids during roasting of cocoa beans.
J. Food Sci., 31, 726-732.
- REINECCIUS (G.A.), KEENEY (P.G.) and WEISSBERGER (W.). 1972.
Factors affecting the concentration of pyrazine in cocoa beans.
J. Agr. Food Chem., 20, 2, 202-206.

ROHAN (T.A.) and STEWART. 1966.

The precursors of chocolate aroma : changes in the free amino acid during the roasting of cocoa beans.
J. Food Sci., 31, 202-209.

SALEM (S.A.) and HEGAZI (S.M.). 1973.

Chemical changes occurring during the processing of Sun-dried apricot juice.
J. Sci. Food Agric., 24, 123-126.

SHELDON (R.M.). 1970.

Flavor chemistry of roasted filberts (*Corylus avellana*).

Thesis Doctor of Philosophy. Corvallis, Oregon State University.

THALER (H.) et GAIGL (R.). 1962.

cité par STOLL et al., 1967.
Helvetica chimica Acta, 50, 628-694.

VAN PRAAG (M.), STEIN (H.S.) and TIBBETS (M.S.). 1968 .

Steam volatile aroma constituents of roasted cocoa beans.
J. Agr. Food Chem., 16, 6, 1005-1008.



PARMA (Italie)
20-28 SEPTEMBRE 1975

30.

**FOIRE INTERNATIONALE
DES INDUSTRIES
POUR LES CONSERVES
ALIMENTAIRES**

ÉDITION SPÉCIALE POUR L'AMÉRIQUE LATINE

**RÉUNIONS ET CONGRÈS TECHNIQUES ET
SCIENTIFIQUES À CARACTÈRE INTERNATIONAL**