

## Intérêt des techniques à membrane dans la production de jus de fruits tropicaux (cas des jus clarifiés d'ananas):

### B - Evolution des composants à caractère organoleptique au cours du procédé.

S. ITOUA GASSAYE, A. DAVIN, Martine MIETTON PEUCHOT et R. BEN AIM\*

#### THE ADVANTAGES OF MEMBRANE TECHNIQUES IN THE PRODUCTION OF TROPICAL FRUIT JUICES.

(The case of clarified pineapple juice).

B. Evolution of organoleptic characteristics during the process.

S. ITOUA GASSAYE, A. DAVIN, Martine MIETTON-PEUCHOT and R. BEN AIM.

*Fruits*, Jul.-Aug. 1991, vol. 46, n° 4, p. 453-459.

**ABSTRACT** - The production of high-quality clear, sterile pineapple juice using cross-filtration on mineral or organic membranes was examined. Cross-filtration removes juice cloudiness in a relatively short time, maintains the Brix : acidity ratio characteristic of the fruit and ensure good preservation of the overall composition of pineapple juice. The relatively low temperatures used (39 °C) enhance the non-degradation of the juice (Maillard reactions, etc.) and thus justify the role of cold clarification process for membrane technologies. Some retention of aromatic intensity was observed in spite of prior enzyme treatment of the juice. This retention was caused by the fact that the compounds liable to be retained by strong interaction with macromolecules (pectin) are generally present in very small amounts and are marked in the integration of overall aromatic intensity.

#### INTERET DES TECHNIQUES A MEMBRANE DANS LA PRODUCTION DE JUS DE FRUITS TROPICAUX (Cas de jus clarifiés d'ananas).

B - Evolution des composants à caractère organoleptique au cours du procédé.

S. ITOUA GASSAYE, A. DAVIN, Martine MIETTON PEUCHOT et R. BEN AIM.

*Fruits*, Jul.-aug. 1991, vol. 46, n° 4, p. 453-459.

**RESUME** - La production d'un jus d'ananas clair et stérile de qualité par microfiltration tangentielle sur membranes minérales ou organique a été étudiée.

Le traitement de filtration tangentielle permet d'éliminer la turbidité du jus en un temps relativement court, de maintenir le ratio (rapport Brix/acidité) caractéristique de ce fruit exotique et assure une bonne conservation de la composition globale du jus d'ananas. Les températures relativement basses (39 °C) utilisées sont un facteur favorable à la non dégradation du jus (réactions de Maillard ..) justifiant ainsi le rôle de clarification à froid attribuable aux technologies à membrane. Une certaine rétention de l'intensité aromatique a été observée malgré le traitement enzymatique préalable du jus. Cette rétention peut s'expliquer par le fait que les composés susceptibles d'être retenus grâce aux fortes interactions avec les macro-molécules (pectine) sont généralement en très faibles proportions et se trouvent masqués dans l'intégration de l'intensité aromatique globale.

#### INTRODUCTION

Du fait de son arôme caractéristique et de sa saveur sucrée, l'ananas est l'un des fruits tropicaux le plus apprécié par le consommateur européen sous ces différentes formes : fruit entier, tranches, sirop ou pur jus ...

Le jus présent sur le marché actuel résulte de l'égouttage ainsi que du pressurage du coeur, du deuxième grattage

de la peau, des déchets propres de la chaîne de compote, des écarts de triage de la chaîne de parage ainsi que du jus d'égouttage. La figure 1 tirée du livre de C. PY montre la façon dont l'ananas fruit est utilisé dans une conserverie moderne. Ce jus *naturel*, consommé en l'état ou entrant dans la composition des boissons, a la caractéristique moyenne suivante (LANCRENON) :

\* - S. ITOUA GASSAYE, A. DAVIN, Martine MIETTON PEUCHOT - Laboratoire de Génie chimique - Chemin de la Loge, TOULOUSE, France.  
R. BEN AIM - Département de Génie chimique - UTC COMPIEGNE, France

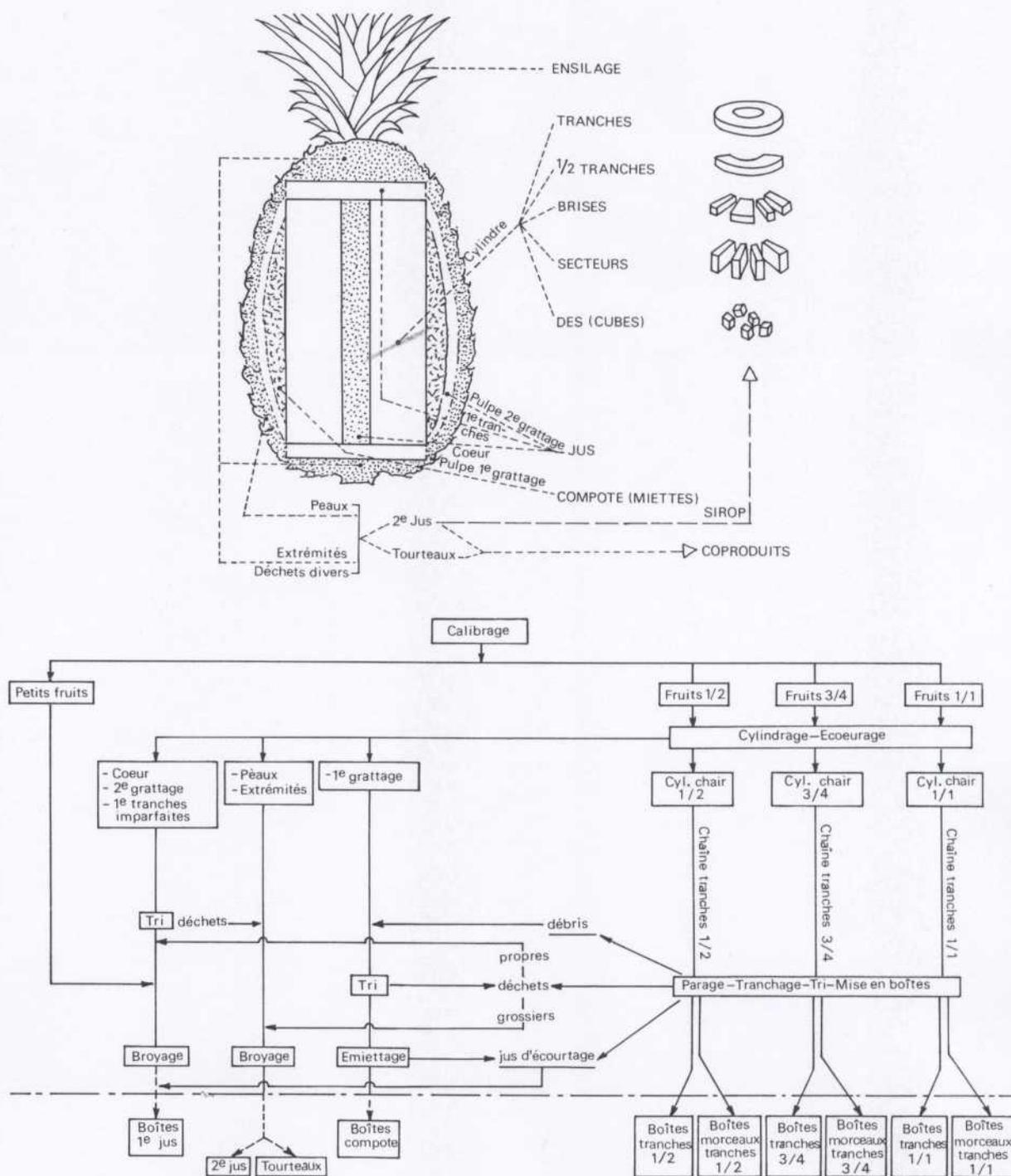


Figure 1 • ORIGINE DES DIFFERENTES FABRICATIONS DANS UNE CONSERVERIE MODERNE D'ANANAS (PY et al., 1984).

en p. 100

extrait sec	15,27	acidité (acide citrique)	0,76
Brix	15,24	sucres totaux	12,21
matières minérales	0,62	saccharose	8,00
matières azotées	0,28	glucose	2,00
pH	3,5	fructose	2,00

La teneur en sucres réducteurs du jus varie généralement de 1,7 à 9,9 p. 100 (HUET, 1958 ; HAAGEN *et al.*, 1945) suivant les variétés, l'état de maturité du fruit et, parallèlement la teneur en saccharose varie de 10,5 à 2,9 p. 100. L'acidité non négligeable du jus ainsi que les traitements enzymatiques peuvent être à l'origine de l'hydrolyse du saccharose (ALAIN *et al.*, 1987) ; ceci se traduit par une augmentation de la teneur en sucres réducteurs du jus.

De nombreux travaux (HUET, 1958 ; HAAGEN *et al.*, 1945 ; FLATH *et al.*, 1970), consacrés aux substances volatiles responsables du parfum de l'ananas, ont permis de dresser la liste suivante :

éthanol	diéthoxy-1,1 éthane	méthyl-3 acétoxyhexanoate
acétate de méthyle	méthyl-3 butane ol-1	méthyl-3 méthylthiopropionate
acétate d'éthyle	méthyl-2 butane ol-1	éthyl-2 méthylbutyrate
méthyl-2 butène-3 ol-2	méthyl-2 propyl-1 acétate	éthyl-3 méthylbutyrate
propionate de méthyle	méthyl-2 méthylbutyrate	méthyl-3 butyl-1 acétate
méthyl-2 propanol-1	carbonate de diéthyle	méthyl-2 butyl-1 acétate
propyl-2 acétate	terpinéol	pentanoate d'éthyle
méthyl-2 méthylpropionate	éthyl-3 méthylpropionate	hexanoate de méthyle
pentanone-3	linalol	méthyl-4 hexanoate
propionate d'éthyle	octanoate de méthyle	diméthyl malonate
acétate de propyle	éthyl-3 hydroxyhexanoate	hexanoate d'éthyle
butyrate de méthyle	benzoate d'éthyle	heptanoate d'éthyle
butyrate d'éthyle	octanoate d'éthyle	
pentanoate de méthyle	terpinène-4 ol	

D'autres études ont montré que la composition aromatique était étroitement liée aux conditions climatiques (HUET, 1958) (tableau 1).

Ces résultats n'ont pas été obtenus sur le jus lui-même mais sur des extraits aromatiques concentrés résultant des divers procédés dont notamment :

- l'entraînement à la vapeur d'eau ou distillation généralement sous vide
- l'extraction par solvant de polarité adéquate
- l'entraînement par un gaz inerte et piégeage sur polymère refroidi.

TABLEAU 1 - Variation des composés responsables du parfum de l'ananas suivant les saisons (HUET, 1958).

Saison	Composés	Concentration (mg/kg)
hiver	acétate d'éthyle	2,91
	acétaldéhyde	0,61
	caproate de méthyle	1,4
	isovalérate de méthyle	0,6
	n-valérate de méthyle	0,49
	caprylate de méthyle	0,75
	composés contenant du soufre	1,07
été	acétate d'éthyle	119,6
	alcool éthylique	60,5
	acétaldéhyde	1,35
	isovalérate d'éthyle	0,39
	acrylate d'éthyle	0,77
caproate	0,77	

Cette dernière technique bien que limitée à la fraction volatile, est largement utilisée (LOZANO *et al.*, 1982 ; SHAW *et al.*, 1990 ; ETIEVANT, 1984 ; EBLER *et al.*, 1988) ; l'injection directe et automatique dans certains appareils en assure une bonne reproductibilité des analyses de routines.

Quand le jus est présenté sous forme clarifiée, le consommateur n'a pas la même perception vis-à-vis du fruit duquel a été extrait le produit. L'objectif de cette étude a été de savoir si la microfiltration tangentielle, procédé de clarification à basse température, assurait au jus d'ananas toute la saveur qui fait sa particularité (saveur sucrée, arôme

essentiellement). Compte tenu de l'hétérogénéité des échantillons, il a été très difficile de comparer les différents essais. Nous ne pouvons que comparer un jus après traitement sur membrane donnée et donner une tendance globale comme il a été fait par ailleurs sur les flux de filtrat.

## MATERIELS ET METHODES

### Matériel végétal.

Le jus d'ananas utilisé pour cette étude provient de la société Pampryl (France). Ce jus (pur jus d'ananas) a subi un traitement enzymatique (à l'hémicellulase) ou non avant filtration sur membrane minérale ou organique. La température a été fixée à 30°C et la durée totale (traitement enzymatique suivi d'une filtration tangentielle) varie entre 90 et 160 mn afin de réduire les effets indésirables de la température sur l'évolution des composés du jus ou le contact prolongé du jus avec l'oxygène de l'air.

### Chromatographie en phase liquide.

Une chaîne isocratique LKB équipée d'une colonne ionique «ion-300», d'un réfractomètre différentiel KNAEUR et d'une vanne Rhéodyne avec une boucle de 200 µl pour l'injection a été utilisée. Le solvant a été de l'acide sulfurique 0,0005 N avec une vitesse de 0,4 ml/mn sous une pression de 50 bars à température du laboratoire. Ce dispositif a servi pour déterminer la teneur en hydrates de carbone et acide citrique.

### Chromatographie en phase gazeuse/Platine DCI.

Un chromatographe Delsi équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, d'une colonne capillaire garnie de Carbowax 20 M couplé avec une platine DCI a été utilisé.

La montée en température a été programmée à 5°C/mn entre 50 à 190°C avec isotherme à 50°C pendant 5 mn. La vitesse du gaz vecteur (azote) dans la colonne était de 8 ml/mn et le signal de sortie traité par l'intégrateur ENICA 21.

La platine DCI, adaptée au chromatographe, permet de doser les composés volatils. La méthode basée sur l'entraînement direct, piégeage et dosage de l'espace de tête comporte trois phases : désorption, concentration et introduction en tête de colonne. Un volume (10 ml) d'échantillon est placé dans le barboteur thermostaté à 30°C et placé en amont du dispositif concentrateur. Après établissement de l'équilibre entre le liquide et l'atmosphère gazeuse au-dessus, on fait barboter une fraction de gaz vecteur qui permet de déplacer les équilibres vers les désorptions totales des composés volatils à doser qui, au fur et à mesure de leur désorption sont immédiatement dilués dans le gaz de balayage et entraînés jusqu'au piège concentrateur à raison de 20 ml/mn environ. Le piège garni de Tenax est maintenu à -20°C par injection automatique d'azote liquide. Après cette phase de désorption-concentration qui dure 15 mn, on fait arriver une autre fraction de gaz vecteur au niveau du piège par simple rotation d'une vanne de commutation et le réchauffage ultra-rapide du piège permet la désorption des composés volatils adsorbés et leur introduction en tête de colonne.

### RESULTATS ET DISCUSSION

Compte tenu de l'hétérogénéité des échantillons, il a été très difficile de comparer les différents essais. Nous ne pouvons que comparer les jus avant et après filtration sur une membrane donnée (minérale ou organique) et dégager une tendance globale sur l'efficacité de la technique de clarification utilisée. Nous avons pour cela effectué des analyses chimiques et physiques sur différents jus ; les quelques résultats significatifs présentés dans le tableau 2 et la figure 2 montrent que :

la microfiltration tangentielle appliquée à la clarification de jus d'ananas ne modifie pas le Brix du produit notam-

ment grâce à une non rétention des sucres. La perte, non significative, du saccharose, fructose et du glucose en début du procédé peut être attribuée à l'eau retenue par la membrane lors de sa mise en place. La très faible rétention de l'acidité sur membrane de microfiltration permet de conserver le ratio (rapport Brix/acidité) caractéristique du jus d'ananas. L'intensité colorante mesurée par absorption à 420 nm est donnée à titre indicatif. Cette très nette différence de Densité Optique (8 dans le jus initial et 0,109 dans le filtrat) s'explique par la rétention des matières en suspension au niveau de la membrane. On note enfin une élimination de la turbidité (0,36 au lieu de 2000 NTU environ dans le jus initial) rendant ainsi le produit acceptable sur le plan commercial.

### Evolution du ratio (rapport Brix/acidité).

Les chromatogrammes HPLC de la figure 2 et de la figure 3 où sont représentées les variations des rapports Brix/acidité (exprimé en p. 100 d'acide citrique), montrent que, quelle que soit la nature de la membrane, ce rapport se trouve globalement conservé au cours du procédé de clarification.

Nous pouvons dire, au vu de ces résultats, que la technique de microfiltration tangentielle appliquée à la clarification du jus d'ananas, ne modifie pas les saveurs sucrée et acide caractéristiques de ce produit. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par différents chercheurs sur d'autres jus de fruits : pomme, kiwi, raisin, cassis, framboise ... (LE HENAF, 1989 ; MERY, 1987 ; MIETTON-PEUCHOT *et al.*, 1987 ; LOZANO *et al.*, 1986).

### Dosage des arômes (intensité aromatique globale).

Sur la figure 4 nous avons présenté les chromatogrammes (espace de tête) de filtrat et du jus initial alors que sont regroupés dans le tableau 3 les résultats des différents essais sur membranes minérale ou organique.

L'objectif recherché est, compte tenu du dispositif analytique disponible pour notre étude, de comparer l'intensité aromatique globale du jus d'ananas par entraînement et dosage chromatographique de l'espace de tête. Nous avons intégré pour cela l'ensemble des pics de chaque chromatogramme.

TABLEAU 2 - Analyse typique d'un jus d'ananas (origine Côte d'Ivoire)  
Membrane SCT 0,2 µm - 1 bar - 30°C - 4 m/s

Constituants	Jus initial	Microfiltrat	Rétentat
Brix	11.50	11.50	11.50
saccharose (p. 100)	2.90	2.80	2.99
fructose (p. 100)	4.05	3.90	4.17
glucose (p. 100)	3.82	3.70	3.90
acidité (p. 100)			
acide citrique)	0.75	0.72	0.76
extrait sec (p. 100)	10.45	10.40	10.80
turbidité (NTU)	2200.00	0.36	2500.00
couleur (DO à 420 nm)	8.06	0.109	8.09

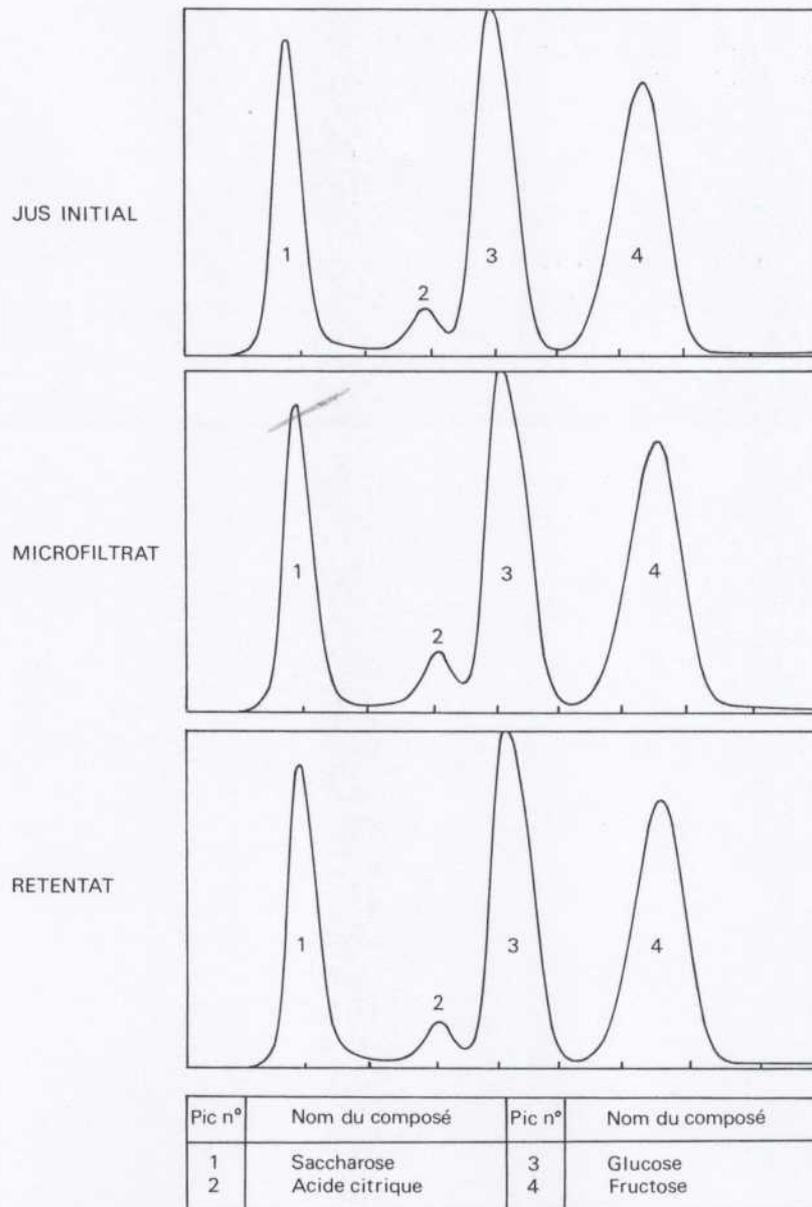


Figure 2 • CHROMATOGRAMME D'UN JUS D'ANANAS (membrane NGK 0,2  $\mu$ , 4 m/s, 1 bar, 30°C).

TABLEAU 3 - Dosage des arômes volatils par la technique de l'espace de tête (intensité globale).

	S <sub>p</sub> moyen	S <sub>i</sub> moyen	TR (p. 100)
VERSAPOR (jus enzymé)	2.200.000	3.200.000	30
TECH SEP (jus enzymé)	4.300.000	5.300.000	19
TECHSEP (jus non enzymé)	3.500.000	4.300.000	19
NGK (jus enzymé)	4.100.000	5.200.000	20

Si  $S_p$  est la surface globale du chromatogramme du perméat total et  $S_i$  celle du jus initial à l'instant  $t = 0$ , la rétention globale (taux de rejet : TR) peut être estimée par la formule :

$$TR = 1 - \frac{S_p}{S_i}$$

On constate au vu de ces résultats que plus de 2/3 des arômes volatils d'ananas (80 p. 100 sur membranes minérales et 70 p. 100 environ sur la membrane organique) pas-

sent dans le filtrat. Le traitement enzymatique préalable du jus, par son effet favorable sur la dégradation des matières pectiques a peu d'influence sur la récupération de la totalité de l'arôme du fruit. Cette faible rétention s'explique par le fait que les composés susceptibles d'être retenus grâce notamment aux interactions physicochimiques avec les matières pectiques sont généralement en très faible concentration et se trouvent masqués dans l'intégration de l'intensité aromatique globale tel que récemment montré lors d'une étude fondamentale en milieu modèle (ITOUA-

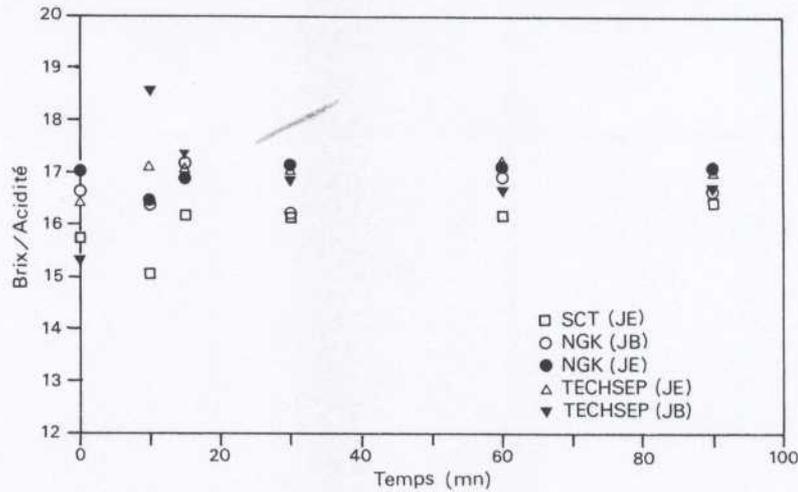


Figure 3 • EVOLUTION DU RAPPORT BRIX SUR ACIDITE AU COURS DU PROCEDE DE MFT (membranes minérales et organique, 1 bar, 30°C).

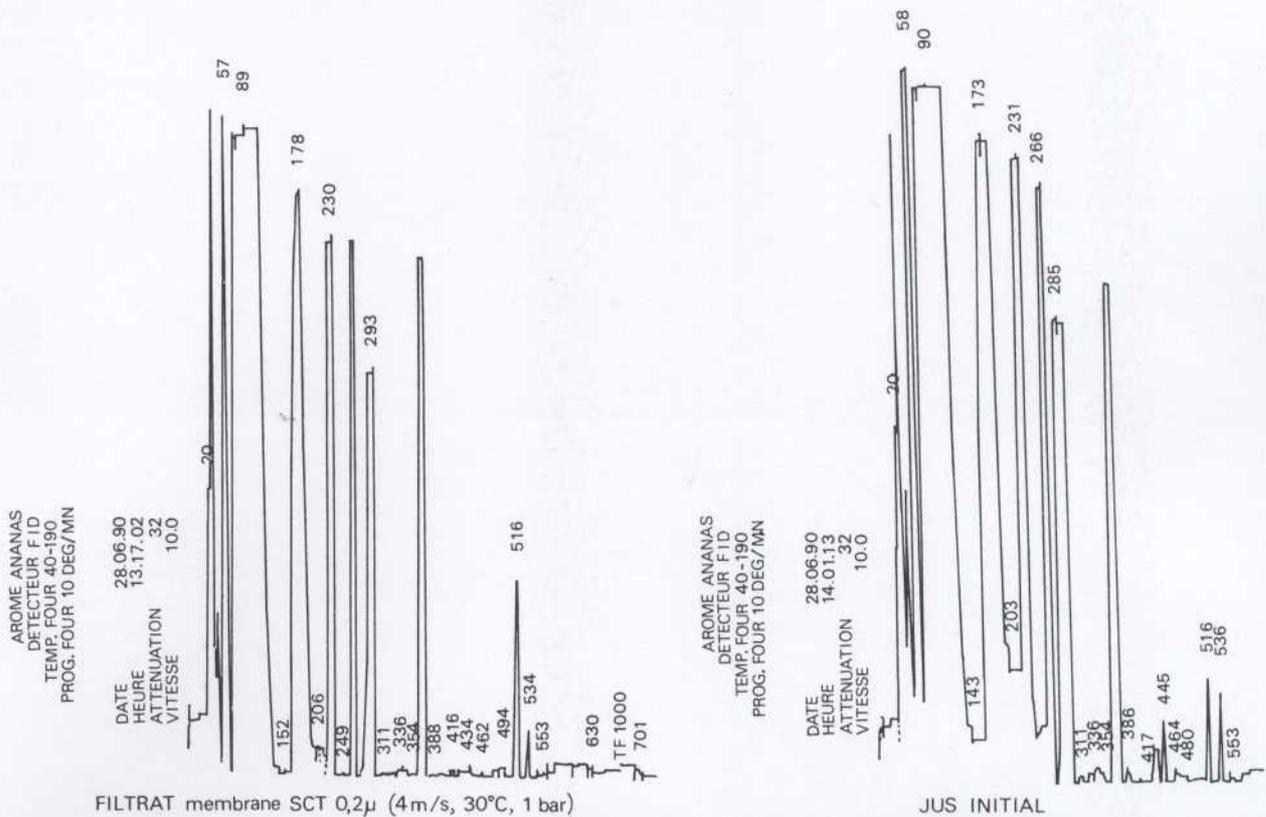


Figure 4 • CHROMATOGRAMMES (ESPACE DE TETE) DE JUS D'ANANAS.

GASSAYE, 1990). Néanmoins, les quelques essais de dégustation effectués sur des lots et à trois endroits différents ont donné des résultats assez satisfaisants.

### CONCLUSION

La microfiltration tangentielle appliquée à la clarification de jus d'ananas donne des résultats encourageants sur le plan organoleptique du produit final. Si le jus d'ananas clarifié perd son caractère pulpeux, onctueux, il garde le maximum de son arôme caractéristique et la saveur sucrée

n'est pas altérée par le procédé quelle que soit la nature des membranes utilisées (organique VERSAPOR ou minérales SCT, NGK, TECHSEP).

Les techniques à membrane et notamment la microfiltration tangentielle et l'ultrafiltration permettent donc de produire des jus clairs d'ananas tout en préservant l'exotisme de ce fruit. Le faible diagramme de production peut être un atout de transfert technologique des pays développés, concepteurs du dispositif, vers les principaux pays en voie de développement producteurs de jus d'ananas.

### REFERENCES

- ALAIN (C.) et LINDEN (G.). 1987.  
Biochimie alimentaire.  
Masson éditeur, Paris (France).
- EBLER (S.E.), PANGBORN (R.M.) and JENNING (W.G.). 1988.  
The influence of dispersion medium on aroma intensity and Head-space concentration of menthone and isoamyl acetate.  
*J. Agric. Food Chem.*, 36, 791-796.
- ETIEVANT (P.X.). 1984.  
Mise au point sur les techniques d'extraction et de séparation des constituants volatils du vin.  
*Connaissance de la vigne et du vin*, 4, 247-265.
- FLATH (R.A.) and FORREY (R.M.). 1970.  
Volatils components of Smooth Cayenne pineapple.  
*J. Agri. Food Chem.*, 18 (2), 306-309.
- HAAGEN-SMITH (A.J.) and KIRCHNER (J.G.). 1945.  
Chemical studies of pineapple.  
*J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1646-1650.
- HUET (R.). 1958.  
La composition chimique de l'ananas.  
*Fruits*, 13 (5), 183-197.
- ITOUA GASSAYE (S.). 1990.  
Etude de la rétention de constituants à caractères organoleptiques au cours de la filtration tangentielle du jus d'ananas.  
*Thèse Doctorat INP Toulouse (France)*.
- LANCRENON (X.).  
Les sous-produits de conserveries d'ananas.  
*Document société Applexion*.
- LE HENAFF (Y.). 1989.  
Utilisation des membranes de MFT et UF.  
*IAA*, 10, 871-873.
- LOZANO (Y.) et VALENTE (M.). 1982.  
Utilisation des techniques industrielles et expérimentales pour l'obtention du jus d'ananas concentré.  
*Document IRFA-CIRAD France (document interne non publié)*.
- LOZANO (Y.), HEICH (O.), BENNSAR (M.) et TARODO DE LA FUENTE (B.). 1986.  
Transformation des écarts de triage de kiwi fruit par microfiltration sur membrane minérale.  
*IAA*, 11, 1139-1148.
- MERY (A.J.). 1987.  
Membrane process applied to fruit juices.  
*in Trends in Food Processing I 17-21, ed. by Lee Cheang Singapore Institut of Food Science and Technology*.
- MIETTON-PEUCHOT (Martine) and BEN AIM (R.). 1987.  
Parameters influencing cross flow filtration of beverages.  
*in Trends in Food Processing I, 10-16 ed. by Lee Cheang Singapore Institute of Food Science and Technology*.
- PY (C.), LACOEUILHE (J.J.) et TEISSON (C.). 1984.  
L'ananas : sa culture, ses produits.  
*Ed. G.P. Maisonneuve et Larose, Paris*.

### INTERES EN LA TECNICAS DE MEMBRANA EN LA PRODUCCION DE JUGOS DE FRUTAS TROPICALES. (Caso de jugos clarificados de piña).

B - Evolución de los compuestos de carácter organoléptico durante el proceso.

S. ITOUA GASSAYE, A. DAVIN, Martine MIETTON-PEUCHOT y R. BEN AIM.

*Fruits*, Jul.-Aug. 1991, vol. 46, n° 4, p. 453-459.

RESUMEN - La producción de jugo de piña claro y estéril de calidad por microfiltración tangencial sobre membranas minerales u orgánicas fué estudiada.

El tratamiento de filtración tangencial permite eliminar la turbidez del jugo en un tiempo relativamente corto, mantener la ratio (relación Brix/acidéz) característica de este fruto exótico y asegura una buena conservación de la composición global del jugo de piña. Las temperaturas relativamente bajas (39°C) utilizadas son un factor favorable a la no degradación del jugo (reacciones de Maillard ..) justificando así el rol de clarificación en frío atribuido a las tecnologías de membrana. Una cierta retención de la intensidad aromática fué observada a pesar del tratamiento enzimático previo del jugo. Esta retención puede explicarse por el hecho que los compuestos susceptibles de ser retenidos gracias a las fuertes interacciones con las macromoléculas (pectina) están generalmente en bajas proporciones y se encuentran marcadas en la integración de la intensidad aromática global.