

LA DETERMINATION DE LA QUANTITE DE JUS D'ORANGE DANS UNE BOISSON DOUCE

R. HUET

SOMMAIRE

Introduction

La mesure de l'indice formol

*Application à la détermination de la quantité de jus d'orange
contenu dans une boisson douce*

Conclusion

Introduction

Le décret du 10 décembre 1960 [4] sur les boissons à base de fruits et de jus de fruits, sodas et limonades, précisé ultérieurement par le décret du 27 janvier 1962 [5], impose l'adjonction dans ces boissons de 10 % de jus d'orange ou de 6 % de jus de citron.

Ce décret, justifié sans doute par des considérations économiques mais aussi et surtout par le souci de relever la qualité de ces boissons et de les rendre effectivement hygiéniques, a posé à l'analyste le problème de la détermination de la quantité de jus de fruits contenu dans une boisson.

Une analyse complète de la boisson en cause est trop longue à réaliser pour un simple contrôle et l'on a recherché les déterminations spécifiques, les indices, qui permettraient de calculer simplement et rapidement le pourcentage en jus de fruits.

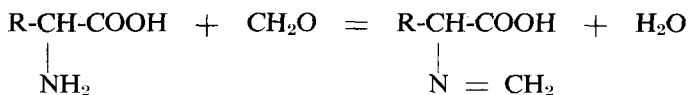
Il fallait se référer au dosage d'éléments ou de composés existant de façon relativement constante dans les jus. Différents auteurs ont proposé l'extrait sec désucré, les cendres, le potassium, le sodium, le phosphore, l'azote total, l'azote aminé, certains acides aminés (en particulier la proline et l'histidine), les indices se référant à l'azote aminé (en particulier l'indice de ninhydrine), le pouvoir d'adsorption sur échangeurs d'ions et l'indice formol, le pouvoir réducteur du jus mesuré par l'indice de chloramine, les caroténoïdes, l'héspéridine.

La pratique de ces différentes méthodes a abouti au choix quasi général de l'indice formol. On doit cependant indiquer que cette mesure est loin de donner pleinement satisfaction à l'analyste. Elle ne permet de déterminer le pourcentage de jus de fruits qu'avec une précision très médiocre mais au moins égale à celle des autres méthodes. Elle est toutefois facile à appliquer, rapide et aisément reproductible.

La mesure de l'indice formol

1. Principe de la méthode

SOERENSEN (1907) mit en évidence la combinaison presque instantanée à froid des acides aminés avec le formol.



Le groupement basique de l'acide aminé a disparu, la dissociation de la fonction acide s'accroît alors fortement et cette fonction peut être dosée par titrage acidimétrique en présence de phénolphthaléine, par exemple à $\text{pH} = 8,3 - 8,4$.

En principe, à une fonction acide libérée correspond une fonction amine. Mais tous les acides aminés ne réagissent pas quantitativement avec le formol. Ainsi la proline, acide aminé cyclique, qui constitue à elle seule plus du quart des acides aminés totaux du jus d'orange, a un indice formol représentant le cinquième seulement de l'indice théorique.

TABLEAU I

Estimation quantitative de 7 acides aminés libres
dans les jus d'oranges Valencia de Californie et Washington Navel
d'après Rockland et Underwood (1956-57)

ACIDES AMINÉS	VALENCIA DE CALIFORNIE		WASHINGTON NAVAL	
	moyennes mg/100 ml	variations mg/100 ml	moyennes mg/100 ml	variations mg/100 ml
Alanine	19	3 à 25	17	5 à 26
Serine	17	4 à 37	28	9 à 33
Acide glutamique	42	11 à 71	20	6 à 31
Acide aminobutyrique	64	6 à 254	26	4 à 33
Acide aspartique	66	8 à 115	43	7 à 89
Arginine - Lysine	104	27 à 150	72	23 à 98
Proline	121	49 à 250	153	6 à 295
Total	433		359	

2. Normalisation de la méthode

Le schéma de la mesure est le suivant : la solution dont on veut déterminer l'indice formol est neutralisée à la soude. On ajoute un volume donné d'une solution de formol. La solution redevient acide par suite de la dissociation des carboxyles des acides aminés. Le nombre de ml de soude N/10 nécessaire pour ramener la solution à la neutralité représente l'indice formol de la solution. Cet indice s'exprime en général pour 10 ml de jus de fruits.

TILLEMANS proposa pour la première fois en 1927 l'emploi de cette réaction pour la reconnaissance de jus de citron pur. En 1939, SCHREMPF et BENK [1] codifièrent la méthode de la façon suivante, en l'appliquant aux jus de fruits :

« 250 ml de boisson à base de jus de fruits ou de limonade ou respectivement la même quantité de solution à 10 % de jus de fruits, de composants de jus de fruits (extraits), de sirops, de gelées, de confitures sont versés dans un erlenmeyer de 500 ml, mélangés avec une petite cuillerée de noir animal (0,25 g) et agités pendant quelques minutes. On laisse reposer un peu, puis on filtre le tout à travers un double filtre plissé. On verse 100 ml de filtrat incolore et limpide dans un récipient de porcelaine de 150 ml de contenance. On ajoute 0,2 ml de solution de phénolphtaléine, on neutralise approximativement avec une solution N/4 de soude, on fait réduire au bain-marie jusqu'à environ 20 ml et on titre après refroidissement par la soude N/10 jusqu'à coloration rosée. On ajoute alors 20 ml d'une solution de formaldéhyde diluée à 20 % que l'on a auparavant neutralisée exactement en présence de phénolphtaléine et on titre jusqu'au virement au rose avec la soude N/10.

« La quantité en ml de lessive de soude N/10 utilisée, après l'addition de formaldéhyde, représente l'indice de formol. Celui-ci est donné pour 10 ml pour

les jus, pour 10 g pour les éléments fondamentaux (extraits) de jus, sirops, concentrés, gelées et confitures et pour 100 ml pour les boissons à base de jus de fruits et les limonades. Les concentrés et les extraits concentrés de jus de fruits seront dilués dans l'eau en fonction de leur degré de concentration avant le dosage. »

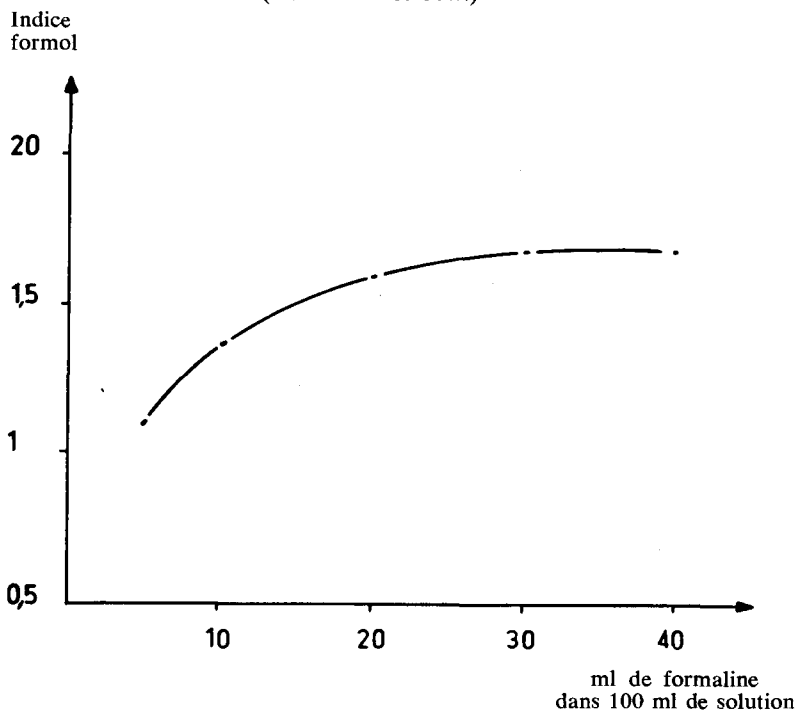
En 1959 INTONTI, COTTA RAMUSINO et STACCHINI [2] proposèrent les modifications suivantes :

- emploi de la méthode électrométrique ;
- virage à $\text{pH} = 8$ choisi par rapport à la courbe de neutralisation de l'acide citrique ;
- concentration de la boisson — ou des jus préalablement dilués avec 9 parties d'eau — à 80°C au bain-marie pour éliminer l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux et tenir compte de l'effet de cuisson.

ROYO IRANZO, en 1962 [6], tout en s'en tenant au $\text{pH} = 8,3$, emploie lui aussi la méthode électrométrique et tient compte de l'effet de cuisson pour hydrolyser les protéines et augmenter ainsi la teneur en acides aminés.

Influence du pourcentage de formaline sur l'indice formol

(R. Intonti et coll.)



Enfin INTONTI et coll. [2], poursuivant leur étude critique de la mesure de l'indice formol, aboutissent en 1961 à des constatations fort importantes. Ces auteurs démontrent que la valeur de l'indice formol est proportionnelle à la quantité de jus servant à la mesure et indépendante de la dilution du jus, et, fait capital, ils observent que la concentration de formol utilisée influe de façon très sensible sur la valeur trouvée.

La valeur de l'indice formol croît avec la concentration en formaline mais dès que la concentration en formaline est au moins égale à 30 % la valeur de l'indice formol reste inchangée.

3. Etude de la méthode

Nous avons repris certains points de cette étude, dont l'importance n'échappe à personne.

a. Le pH de neutralisation

INTONTI et coll. [2] préconisent le $\text{pH} = 8$. Les auteurs qui ont travaillé sans électromètre en se servant d'indicateurs colorés — la phénolphtaléine — arrêtaient la neutralisation à $\text{pH} = 8,3$ environ.

La mesure de l'indice formol étant donnée par la différence du nombre de ml de soude N/10 nécessaire pour arriver à un même pH — qu'il soit 8,0 ou 8,3 — dans quelle mesure la valeur fixée du pH de neutralisation a-t-elle une influence sur l'indice formol ? Les mesures que nous avons faites ont montré que la neutralisation du jus d'orange à $\text{pH} = 8,3$ au lieu de 8,0 élève, en moyenne, la valeur de l'indice formol de 0,1.

b. La concentration en formol

Le formol se présente à l'utilisateur sous forme de solution aqueuse que certains auteurs nomment formaline.

BENK [1] utilisait 20 ml d'une solution à 20 % de formol sans préciser ni la concentration initiale ni la concentration finale.

ROYO IRANZO [6] ajoute 10 ml de formol pour 10 ml de jus sans préciser ni la concentration initiale ni la concentration finale.

INTONTI et coll. [2] établissent que l'indice formol prend sa valeur maximale si la concentration en formaline est au moins de 30 %. Mais nous ne connaissons pas la concentration de formaline en formol.

Cette étude a été reprise et nous avons utilisé une formaline — solution d'aldéhyde formique Merck — à 35 % en poids. Les résultats sont donnés dans le TABLEAU II.

TABLEAU II

Influence de la concentration en formol sur la valeur de l'indice formol

Jus	VOLUME ml			CONCENTRATION EN VOLUME DE FORMALINE %	IF
	Après dilution	NaOH *	Formaline		
20	100	50,4	10	6,2	2,6
20	100	50,4	20	11,8	2,9
20	100	50,4	30	16,7	3,1
20	100	50,4	40	21,0	3,3
20	100	50,4	50	25,0	3,3

* Volume de NaOH nécessité par la neutralisation à pH = 8,3.

Avec la solution utilisée, l'indice formol maximal est atteint lorsque la concentration finale en formaline est de 21,0 % en volume.

c. L'effet de cuisson

Tous les auteurs préconisent de concentrer des jus ou des boissons à base de jus à une température d'environ 80° C pendant deux heures. Nous avons mesuré l'indice formol du jus d'orange directement sans le chauffer ou après concentration au bain-marie et redilution au même volume de façon à ne pas faire varier la concentration en formol.

TABLEAU III

Influence de l'effet de cuisson sur la valeur de l'indice formol du jus d'orange

ECHANTILLONS	EXTRAIT SEC g p. 100 g	ACIDITÉ még p. 100 ml	IF	
			sans cuisson	avec cuisson
1 Moro	12,7	17,4	3,05	3,0
2 Cadenera	12,4	16,3	2,50	2,40
3 Tarocco	12,8	14,3	1,95	2,10
4 Washing. sang.	13,4	12,0	2,15	2,15
5 Valencia late	12,3	17,0	3,15	3,10
6 Washing. sang.	12,4	14,6	2,70	2,70

Le même travail a été réalisé sur des boissons douces contenant du jus d'orange. Les échantillons non évaporés ont été dégazéifiés par triple filtration sur papier filtre rapide.

TABLEAU IV

Influence de l'effet de cuisson sur la valeur de l'indice formol des sodas à l'orange

ECHANTILLONS	ACIDITÉ méq p. 100 ml	IF sans cuisson	IF avec cuisson
1	37,7	1,70	1,65
2	19,55	1,30	1,40
3	35,1	1,70	1,60

Sur les jus purs ou les boissons contenant du jus d'orange on ne peut conclure que l'effet de cuisson se fasse sentir. Il en serait évidemment tout autrement si le jus ou la boisson contenaient de l'anhydride sulfureux.

d. La méthode de mesure adoptée

On dilue 10 ml de jus d'orange à 100 ml avec de l'eau distillée. Dans le cas d'une boisson douce gazéifiée contenant du jus d'orange on prend 100 ml de cette boisson après dégazéification par filtrations multiples (3 ou 4 fois) sur papier très poreux.

La solution est neutralisée à $\text{pH} = 8,3$ par la soude N/10. On utilise un électromètre sensible à 0,05 unité pH mais il est possible, à défaut de cet appareil, d'opérer en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré.

Après neutralisation on ajoute 40 ml de solution de formol à 35 % en poids, neutralisée au préalable avec NaOH N puis finalement NaOH N/10, ceci pour éviter une dilution notable.

On rétablit le pH de la solution à 8,3 avec NaOH N/10 soit n ml (n représentant la valeur de l'indice formol).

La cuisson du jus est négligée, car nous n'avons pas vérifié ses effets ; elle s'impose cependant dans le cas de jus sulfités.

Application à la détermination de la quantité en volume de jus d'orange contenu dans une boisson douce

1^{er} cas : on connaît l'indice formol du jus d'orange qui a servi à préparer la boisson (soit $n_j/10$ ml de jus).

Le pourcentage (en volume) de jus contenu dans la boisson est égal au quotient de l'indice formol de la boisson, mesuré suivant la méthode ci-dessus (soit $n_b/100$ ml de boisson), par l'indice formol connu du jus,

multiplié par dix ($10 \frac{n_b}{n_j}$).

2^e cas : on ne connaît pas l'indice formol du jus d'orange qui a servi à préparer la boisson. Ce cas le plus courant est aussi le plus délicat, car l'indice formol varie dans des proportions importantes d'un jus d'orange à l'autre.

INTONTI et coll. [2] signalent que l'indice formol des jus d'orange de l'année 1959-60, reçus directement des grands producteurs siciliens, « tournait surtout autour de 1,6 et oscillait de 1,4 à 1,8 ».

En opérant de la même manière avec des jus préparés dans notre laboratoire, nous trouvons des indices formol beaucoup plus élevés, variant de 2,0 à 3,3 avec une moyenne de 2,4. Notons que ni la pasteurisation ni la concentration ne modifient sensiblement l'indice formol d'un jus, reconstitué au même degré Brix, dans le cas de la concentration.

Cependant l'analyse des boissons douces à base de jus d'orange, mises dans le commerce au Maroc, nous indique que si ces boissons contiennent effectivement 10 % de jus d'orange comme la loi l'exige, l'indice formol des jus d'orange utilisés ne dépasse pas 1,65.

Cet écart peut s'expliquer en partie. Les fabricants de sodas à l'orange utilisent pour des raisons techniques le concentré six fois et non pas le jus simple ; pour calculer l'équivalent du concentré en jus simple ils se basent sur les normes OCE, seules autorités en la matière.

Ces normes prescrivent pour les jus d'orange de qualité standard une densité minimale de 1,038 ou, si l'on veut, un degré Brix de 9,5. De ce fait si le jus qui a été concentré avait un degré Brix de 12 g % et un indice formol de 2,4, une fois dilué à 9,5 degrés Brix, son indice formol devient $\frac{9,5}{12} \times 2,4 = 1,9$.

Effectivement nous avons analysé des concentrés six fois de diverses provenances qui une fois redilués à 9,5 degrés Brix ont donné généralement un indice formol voisin de 1,9.

TABLEAU V

Caractéristiques chimiques de concentrés six fois de jus d'orange de provenances diverses

ECHANTILLONS	DEGRÉ BRIX DU CONCENTRÉ g/100 g	ACIDITÉ EN g D'A. CITRIQUE ANHYDRE p. 100 g	IF DU JUS REDILUÉ À 9,5° BRIX
Maroc (industriel)	63,9	4,38	1,9
Maroc (de laboratoire)	64,1	5,05	1,9
USA	64,5	4,60	2,0

Conclusion

Nous estimons que l'indice formol du jus d'orange marocain utilisé dans les sodas est en moyenne de 1,9. Il est exceptionnel qu'il descende en dessous de 1,6. Mais pour que ces chiffres aient une signification précise nous souhaitons une codification de la mesure de l'indice formol. Nous avons vu combien le mode opératoire peut modifier les résultats de cette mesure, que ce soit le pH de neutralisation ou la concentration en formol de la solution. Il s'avère indispensable de travailler toujours dans les mêmes conditions pour que la valeur de cet indice soit utilisable.

D'autre part l'expression « équivalent en jus du concentré » d'un jus de fruits demande à être précisée. Que l'OCE autorise l'exportation d'un jus d'orange dont le degré Brix est aussi bas que 9,5 est sans grande conséquence car l'importateur-acheteur saura reconnaître la qualité de son achat. Mais, que systématiquement les fabricants de sodas calculent l'équivalent en jus du concentré qu'ils utilisent sur une base de 9,5 degrés Brix, nous ne l'approuvons pas : 9,5 représentent un degré Brix exceptionnellement bas et en pratique nous ne l'avons jamais observé. Le consommateur qui ne dispose d'aucun moyen d'estimation et qui s'imagine, quand il est averti, absorber un jus d'orange dilué 10 fois, a toutes les chances d'être trompé. A notre avis, la dilution des concentrés devrait se faire sur la base de 11 degrés Brix minimum.

La répression des fraudes en cette matière ne sera possible que dans la mesure où ces imprécisions seront levées.

ملخص

بعد مراجعة مختلف الطرق المقترحة، يدرس المؤلف إمكانية تحديد كمية عصير البرتقال في مشروب حلو بواسطة معامل الفورمول (Formol) ان قياس معامل الفورمول خاضع لدراسة نقدية. وان مركز الفورمول يؤثر بقوة على قيمة المعامل الأخود به حيث من اللازم تعديل هذا القياس. ان معامل الفورمول لعصير البرتقال الموجود في المشروبات الحلوة هو اقل من معامل الفورمول للعصير الخالص، ويشرح المؤلف هذا الشذوذ في اقسام. ويقترح تنظيم تخفيف المركز لعصير البرتقال المستخدم في صناعة الصودا.

RÉSUMÉ

Après une revue des différentes méthodes proposées, l'auteur étudie la possibilité de déterminer la quantité de jus d'orange dans une boisson douce au moyen de l'indice formol.

La mesure de l'indice formol est soumise à une étude critique. La concentration en formol influe fortement sur la valeur de l'indice trouvé d'où la nécessité de la normalisation de cette mesure.

L'indice formol du jus d'orange contenu dans les boissons douces est en moyenne très inférieur à l'indice formol du jus pur. L'auteur explique en partie cette anomalie. Il propose de réglementer la dilution des concentrés de jus d'orange utilisés dans l'industrie des sodas.

RESUMEN

Después de revistar los diferentes métodos propuestos, el autor estudia la posibilidad de determinar mediante el índice de formol la cantidad de zumo de naranja contenido en una bebida dulce.

Hace el autor un estudio crítico de la medida del índice de formol. La concentración en formol influye seriamente sobre el valor del índice obtenido, luego es necesario normalizar esta medida.

El índice de formol del zumo de naranja contenido en las bebidas dulces es a la media muy inferior del índice de formol del zumo puro. El autor explica en parte esta anomalía y propone reglamentar la dilución de los concentrados de zumo de naranja utilizados en la industria de las sodas.

SUMMARY

After a survey of the different methods proposed, the author studies how to fix the quantity of orange-juice in a sweet drink by means of formol titration.

Determination of formol titration is put under critical examination. The formol concentration has an effect upon the titration from which the necessity of standardizing this measure.

Formol titration of orange-juice contained in sweet drinks is in the average poorer than the pure juice one. The author explains partly this anomaly. He proposes a regulation of the dilution of orange-juice concentrates used in the soda water industry.

BIBLIOGRAPHIE

1. BENK, E. — 1954. Zur Bestimmung des Fruchtsaftgehalts mit Hilfe der Formol-Titration. — *Gordian*, vol. 53, **1276**, pp. 16-17.
2. INTONTI, R., F. COTTA RAMUSINO & A. STACCHINI — 1959. La détermination du jus d'orange dans les boissons. — Institut supérieur de la Santé, Laboratoire de Chimie, Rome.
3. INTONTI, R., F. COTTA RAMUSINO & A. STACCHINI — 1961. Sur le nombre de formol de jus d'agrumes. — Institut supérieur de la Santé, Rome.
4. BULLETIN OFFICIEL — 1960. Royaume du Maroc, **2513**, 49^e année, 23 décembre.
5. BULLETIN OFFICIEL — 1962. Royaume du Maroc, **2571**, 51^e année, 2 février.
6. ROYO IRANZO, J. — 1962. Projet de méthode pour déterminer l'indice de qualité intérieure des oranges. — Communication présentée au 6^e CIAM, 20-24 mai 1962, Nice.
7. SINCLAIR, W. B. — 1961. The orange. — *Nitrogenous Constituents*, chap. 8, p. 246.