

Détermination chromatographique et microbiologique des acides aminés de différents vinaigres

Autor(en): **Bourgeois, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **48 (1957)**

Heft 4

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983778>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

- 14) *H. Le Corvaisier*: Chimie et Industrie **56**, 382 (1946)
- 15) *F. W. Beech* and *S. W. Challinor*: Long Ashton Ann. Rept. 143 (1950)
- 16) *H. Lüthi*: Jahresbericht der Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil, Landw. Jahrbuch der Schweiz **66**, 626 (1952)
- 17) *L. F. Burroughs*: Long Ashton Ann. Rept. 138 (1951)
- 18) — Long Ashton Ann. Rept. 110 (1952)
- 19) — and *A. Pollard*: Long Ashton Ann. Rept., 184 (1953)
- 20) *L. F. Burroughs* and *Y. P. May*: Long Ashton Ann. Rept. 178 (1953)
- 21) *H. Heigener*: Bakt. Zbl. II. Abt. **93**, 81 (1935)
- 22) *F. Wagner*: Bakt. Zbl. II. Abt. **93**, 359 (1935)
- 23) *A. B. Conrie*: Journ. Inst. Brew **35**, 591 (1929) ref. Wochenschrift für Brauerei **45**, 545 (1929)
- 24) *H. Zeller*: Biochem. Zeitschrift **176**, 134 (1926)
- 25) *S. Taylor*: Journ. General Microbiol. **3**, 211 (1949)
- 26) *T. Wiken* und *O. Richard*: I.—III. Mitt. A. von Leeuwenhoek, **17**, 209 (1951) **18**, 31 (1952) **18**, 293 (1952)
- 27) — Schweiz. Ztschr. Pathol. und Bakt. **14**, 560 (1951)
- 28) *A. Fiechter*: Schweiz. Ztschr. Pathol. Bakt. **16**, 845 (1953)
- 29) *J. G. B. Castor*: Appl. Microbiol. **1**, 97 (1952)
- 30) *M. Lodi*: Vitamine und Hormone **4**, 443 (1944)
- 31) *J. Ribéreau-Gayon* et *E. Peynaud*: Acad. Agric. France, Séance 25 juin (1952)
- 32) — Xe Congrès Int. Ind. Agric. Alim. Madrid (1954)
- 33) *R. J. Winzeler*, *D. Burk*, *U. du Vigneaud*: Arch. Biochemistry **5**, 25 (1949)
- 34) *L. H. Leonian*, *U. G. Lilly*: Americ. Journ. of Botany **29**, 459 (1942)
- 35) *F. Knüchel*, *L. Deshusses*, *J. Corbaz*: Rev. Ferm. Ind. Alim. **9**, 39 (1954)
- 36) *H. Schanderl* und *M. Draczynski*: Ind. Obst- und Gemüseverwertung **37**, 291 (1952)

Détermination chromatographique et microbiologique des acides aminés de différents vinaigres

Par *J. Bourgeois*

(Vinaigrerie Bourgeois Frères & Cie., Ballaigues)

La littérature concernant la chromatographie et les acides aminés des vinaigres n'est pas abondante. *Mitra*¹⁾ aux Indes a montré que le vinaigre de malt contient de l'azote albuminoïde, ce qui le différencie du vinaigre d'essence qui n'en contient pas.

Sulser et *Högl*²⁾, grâce à la chromatographie sur papier, ont caractérisé très aisément plusieurs sortes de vinaigres.

Schanderl et *Staudenmayer*³⁾ ont publié en 1956 le seul travail, à notre connaissance, qui concerne les acides aminés des vinaigres; au moyen de la chromatographie sur papier, ils ont pu identifier uniquement dans le vinaigre d'alcool 8 acides aminés. Le vinaigre d'essence, par contre, n'en contient pas. A part le vinaigre d'alcool, les auteurs précités n'ont pas analysé d'autres vi-

naigres de fermentation. Comme le vinaigre de vin représente environ le 40 % de la consommation totale en Suisse, cela nous intéressait de l'étudier également. D'autre part, nous produisons une spécialité typiquement nationale, le vinaigre de lacto-sérum condensé, vendu sous la marque «Lactavinaigre». D'après son origine, il fallait s'attendre à y trouver des acides aminés en qualité non négligeable. C'est cette raison qui nous a poussés à faire la détermination quantitative des acides aminés de différents vinaigres. A notre connaissance, elle n'avait pas encore été réalisée.

Matériel étudié

On a analysé avec les méthodes chromatographique et microbiologique 5 sortes différentes de vinaigres.

1. Vinaigre d'alcool 4⁰⁵
2. Vinaigre de vin 4⁰⁵
3. Vinaigre d'essence 4⁰⁵ obtenu par dilution d'acide acétique
4. Vinaigre de lacto-sérum 4⁰⁵
5. Vinaigre de lacto-sérum 4⁰⁵ enrichi en acides aminés

Nous avons été amenés à produire cette dernière sorte de vinaigre pour la raison suivante: la lactalbumine a une grande valeur nutritive; pour la conserver dans ce vinaigre spécial, nous l'avons solubilisée en acides aminés par hydrolyse enzymatique ⁴⁾. Un litre de cette sorte de vinaigre contient 14 g de lactalbumine sous forme d'acides aminés.

On a analysé l'hydrolysate de lactalbumine microbiologiquement, ainsi que l'extrait de malt Wander, utilisé comme substance nutritive pour le vinaigre d'alcool.

Le vinaigre d'alcool a été obtenu par fabrication sur copeaux, les autres sortes de vinaigres par fermentation immergée, au moyen de notre système.

Méthode de travail

On a distillé sous vide à 50° C un litre de chacune des sortes de vinaigres sus-mentionnés, jusqu'à l'obtention d'un résidu sec.

On a repris les résidus avec de l'eau distillée. On les a soumis tout d'abord à l'examen chromatographique, qui a servi de base de travail pour l'analyse microbiologique.

A. Examen chromatographique

On a utilisé le papier Schleicher & Schüll No 2043b mgI pour la chromatographie radiale, descendante ⁵⁾, radiale descendante, et à 2 dimensions. Le solvant pour la chromatographie à une dimension est un mélange de butanol, d'acide acétique glacial et d'eau dans les proportions de 4:1:5. Comme révélé-

lateur, on a employé une solution de 1,35 g de ninhydrine dans 270 cm³ d'acétone, 15 cm³ d'eau, 15 cm³ d'acide acétique glacial ⁶⁾).

Résultats

Ils figurent dans le tableau 1. On a identifié dans le vinaigre d'alcool 12 acides aminés, dans le vinaigre de vin 13, dans le vinaigre de lacto-sérum 13, dans le vinaigre de lactosérum enrichi en acides aminés 15.

Tableau 1
Acides aminés de 5 sortes de vinaigres à 4⁰5

| Acides aminés | Vinaigre d'alcool | Vinaigre de vin | Vinaigre d'essence | Vinaigre de lacto-sérum | Vinaigre de lacto-sérum enrichi en acides aminés |
|---------------------|-------------------|-----------------|--------------------|-------------------------|--|
| * Alanine | + | + | — | + | + |
| Arginine | + | + | — | + | + |
| Cystine | + | + | — | + | + |
| Acide glutamique ou | | | | | |
| * Thréonine | — | + | — | + | + |
| Glycine ou Sérine | + | + | — | + | + |
| Histidine | — | — | — | — | + |
| * Isoleucine | + | + | — | + | + |
| * Leucine | + | + | — | + | + |
| * Lysine | + | + | — | + | + |
| * Méthionine | + | + | — | + | + |
| Phénylalanine | + | + | — | + | + |
| Proline | + | + | — | + | + |
| * Tryptophane | + | + | — | + | + |
| Tyrosine | + | + | — | + | + |
| * Valine | — | — | — | — | + |
| | 12 | 13 | 0 | 13 | 15 |

+ Acide aminé présent — Acide aminé absent * Acide aminé essentiel

B. Analyse microbiologique ⁷⁾⁸⁾⁹⁾

Cette méthode permet la détermination qualitative et quantitative des acides aminés. Elle a été développée aux Etats-Unis pendant la deuxième guerre mondiale, et seuls certains laboratoires spécialisés peuvent l'utiliser.

La Maison Difco fournit des milieux de culture déshydratés tout prêts pour le dosage de 9 acides aminés, dont 5 essentiels.

Résultats

Ils figurent dans les tableaux 2 et 3. Les teneurs des vinaigres en acides aminés présentent de notables différences. Le vinaigre de lacto-sérum enrichi en acides aminés en contient le plus, comme il fallait s'y attendre. Le vinaigre d'alcool en est le plus pauvre. Les vinaigres de vin et de lacto-sérum diffèrent peu qualitativement et quantitativement. Cela laisse à penser que ce sont les levures de la fermentation alcoolique qui sont la principale source des acides aminés dans les deux cas. A remarquer les valeurs élevées en isoleucine pour les 4 sortes de vinaigres.

Tableau 2

Teneur en acides aminés exprimée en milligrammes par litre de

1. 4 sortes de vinaigres à 4⁰5 **)
2. hydrolysât de lactalbumine
3. extrait de malt (dilution de 230 mg dans 1 litre)

| Acides aminés | Vinaigre d'alcool | Vinaigre de vin | Vinaigre de lacto-sérum | Vinaigre de lacto-sérum enrichi en acides aminés | Hydrolysât de lactalbumine | Extrait de malt |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------------|--|----------------------------|-----------------|
| * l-Lysine | 2,3 | 88 | 110 | 190 | 27 000 | 0,57 |
| l-Cystine | 0,58 | 85 | 28 | 210 | 3 100 | 0,14 |
| l-Arginine | 2,5 | 50 | 34 | 39 | 1 300 | 0,42 |
| * l-Isoleucine | 4,4 | 540 | 380 | 480 | 19 000 | 0,39 |
| * l-Leucine | 3,0 | 88 | 100 | 250 | 18 000 | 0,36 |
| l-Tyrosine | 1,1 | 13 | 14 | 29 | 1 300 | 0,17 |
| * l-Tryptophane | 0,016 | 1 | 2,3 | 0,19 | 24 000 | 0,019 |
| * l-Méthionine | 0,35 | 19 | 14 | 24 | 2 500 | 0,069 |
| l-Phénylalanine | 2,9 | 100 | 50 | 92 | 5 300 | 0,28 |
| | 17,146 | 984 | 732,3 | 1314,19 | 101 500 | 2,418 |

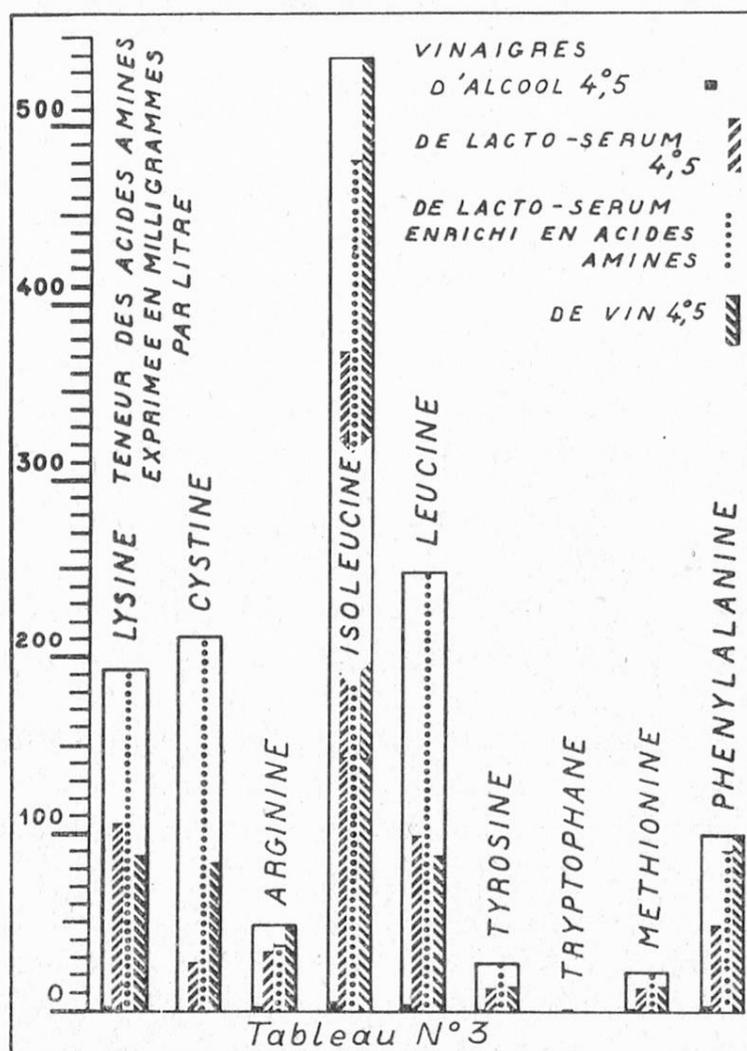
***) La méthode chromatographique ayant montré l'absence d'acides aminés dans le vinaigre d'essence, on ne l'a pas analysé microbiologiquement.

*) Acide aminé essentiel.

Nous nous réservons de reprendre ultérieurement le cas du tryptophane dans le vinaigre de lacto-sérum enrichi en acides aminés. Nous avons déjà refait trois fois le dosage, car il paraît contradictoire que le vinaigre de lacto-sérum ordinaire contienne plus de tryptophane que celui enrichi en acides aminés.

Analyse de l'azote aminé selon van Slyke

Certains vieux vinaigres (de vin par exemple) ont un goût rappelant celui des préparations au glutamate de soude. Contre toute attente, leur teneur en



azote aminé ne semble pas avoir augmenté de façon notable au cours des années, comme le montrent les analyses suivantes selon *van Slyke*:

| | |
|----------------------------------|-----------------------|
| vinaigre de vin (31 ans) | 44 mg/l d'azote aminé |
| vinaigre de lacto-sérum (20 ans) | 74 mg/l d'azote aminé |

Ces résultats concordent avec ceux obtenus par la méthode rapide de *Sörensen*. Pour les vinaigres récents, elle a donné des valeurs ne différant pratiquement pas de celles des vieux vinaigres.

Discussion

Les acides aminés se trouvent à l'état naturel dans le vin ¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ et dans le lacto-sérum ¹³⁾; leur origine soulève un problème intéressant dans le cas du vinaigre d'alcool. Proviennent-ils des substances nutritives ajoutées à la dilution alcoolique, ou des bactéries acétiques elles-mêmes ?

Pour résoudre cette question, *Schanderl*³⁾ a analysé un vinaigre d'alcool obtenu sans addition de substances nutritives. Les données du problème nous paraissent ainsi quelque peu faussées. En effet, par suite du manque de nourriture, les bactéries ne travaillent plus dans des conditions normales; beaucoup périssent et enrichissent le vinaigre en acides aminés. En effet, on sait que les micro-organismes laissent toujours des acides aminés dans le substrat comme «traces» de leur passage, résultant de leur métabolisme et de leur autolyse¹⁴⁾.

Nous avons tenté de résoudre ce problème en analysant microbiologiquement l'extrait de malt Wander utilisé, entre autre, comme substance nutritive pour le vinaigre d'alcool. C'est la seule source possible d'acides aminés de la nourriture. Pour réaliser les mêmes conditions d'hydrolyse qui peut se produire dans un acétificateur, nous avons laissé à l'étuve une solution contenant 230 mg d'extrait de malt par litre (quantité de nourriture utilisée pour un litre de vinaigre d'alcool à 4⁰5) pendant 17 jours, à la température de 30⁰ C et à pH 2,9. En comparant la teneur en acides aminés de l'extrait de malt à la dose utilisée et celle du vinaigre d'alcool, on remarque que les bactéries acétiques fournissent à peu près 7 fois plus d'acides aminés que l'extrait de malt, et ceci en quantités variables. Il faut toutefois noter que le tryptophane paraît provenir entièrement de l'extrait de malt.

Ce qui précède semble bien prouver que les bactéries enrichissent pour une large part le vinaigre d'alcool en acides aminés.

Signification pratique des acides aminés dans l'étude des vinaigres

La signification est double, à la fois physiologique et analytique.

Examinons tout d'abord la question physiologique. Les acides aminés possèdent un grand pouvoir tampon, c'est-à-dire qu'ils s'opposent à toute variation de pH. Or, d'après nos expériences cliniques en cours, le pouvoir tampon a une grande influence sur la tolérance des vinaigres par l'estomac. Le vinaigre de lacto-sérum renferme par litre 2,6 g d'acides aminés calculés en acide glutamique. C'est un des facteurs de son pouvoir tampon, lui donnant un pH favorable de 3,4.

La seconde signification est d'ordre analytique. Comme nous l'avons vu, le vinaigre d'essence ne contient pas d'acides aminés, alors que tout vinaigre de fermentation doit en renfermer. Le problème de la différenciation de ces deux sortes de vinaigre est très à l'ordre du jour, et a été résolu partiellement par le dosage du Carbone 14¹⁵⁾. Toutefois, cette analyse est très coûteuse. La méthode chromatographique, par contre, a l'avantage d'être bon marché, simple et réalisable dans tout laboratoire.

Il resterait, grâce à l'analyse microbiologique, à déterminer les teneurs moyennes de chaque acide aminé se trouvant dans les différentes sortes de vinaigres. Cela permettrait par exemple de déceler les coupages illicites.

Résumé

Au moyen des méthodes chromatographique et microbiologique, on a déterminé qualitativement et quantitativement les acides aminés de 5 sortes de vinaigres.

On a montré que tout vinaigre de fermentation contient des acides aminés, ce qui n'est pas le cas du vinaigre d'essence. Ce fait analytique serait susceptible de différencier ces deux sortes de vinaigres. On a également mentionné l'importance physiologique des acides aminés pour la tolérance des vinaigres par l'estomac.

Zusammenfassung

Mit Hilfe papierchromatographischer und mikrobiologischer Methoden wurden die Aminosäuren von 5 Essigsorten qualitativ und quantitativ bestimmt. Es wurde gezeigt, dass jeder Gärungssessig Aminosäuren enthält, was beim Essenzessig nicht der Fall ist. Diese analytische Tatsache würde die Möglichkeit bieten, die beiden Essigarten zu unterscheiden.

Summary

Examination of 5 different types of vinegars by paper chromatographic and microbiological methods. It was found that every fermentation vinegar contains amino acids whereas artificial vinegar does not contain them. This could be an easy and practical method for distinguishing between these two kinds of vinegars.

Je ne voudrais pas manquer de remercier, de leur aide très précieuse et de leur amabilité, les Professeurs *Haeseler* et *Just*, ainsi que le *Dr. Herbst*, qui s'est occupée de la détermination microbiologique, le *Dr. Specht*, et *M. Riedel* de l'Institut für Gärungsgewerbe à Berlin, où j'ai réalisé ce travail.

Littérature

- 1) *S. N. Mitra*: *Analyst* **78**, 499 (1953)
- 2) *H. Sulser* et *O. Högl*: *Ces Trav.* **42**, 403 (1951)
- 3) *H. Schanderl* et *T. Staudenmayer*: *Z. f. Lebensmittel-Unters. und Forsch.* **104**, 26 (1956)
- 4) *A. Rochaix* et *A. Tapernoux*: Vigot Frères, Ed. Paris: 1948 p. 12
- 5) *F. Cramer*: Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1953
- 6) *F. Bode*: *Biochem. Z.* **326**, 433 (1955)
- 7) *O. Wiss*: *Ces Trav.* **41**, 225 (1950)
- 8) *E. C. Barton-Wright*: Sir Isaac Pitman and Sons Ltd. London 1952
- 9) *D. Mücke*: VEB Georg Thieme Leipzig 1955
- 10) *F. Prillinger*: *Mitt. Klosterneuburg VII A/3*, 138 (1957)
- 11) *H. Lüthi* et *U. Uetsch*: *Der deutsche Weinbau (Wissenschaftliche Beihefte)* **7**, 33-54, (1953)
- 12) *Cl. Tarantola*: *Atti della Accademia Italiana delle vite e del vino, Siena*, **7**, 146 (1954)
- 13) *K. M. Shahani* et *H. H. Sommer*: *J. Dairy Sci.* **34**, 1035-41 (1951)
- 14) *O. Kandler* et *C. Zehender*: *Archiv f. Mikrobiologie* **24**, 41-48 (1956)
- 15) *U. Faltings*: *Ztschr. f. angew. Chem.* **64**, 605 (1952)