

الديمقراطية الشعبية الجزائرية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل

Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel

Faculté des sciences de la nature et de la vie

كلية علوم الطبيعة والحياة

Département : biologie

قسم البيولوجيا



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme : **Master Académique en biologie**

Option : Contrôle de qualité des produits Alimentaires

Thème

Etude comparative entre deux méthodes d'extraction de la pectine à partir de l'écorce de deux variétés d'orange (Thomson, Sanguine).

Membres du jury :

Président : Mr Laib S.

Examineur : Mr Boudjerda.

Encadrant : Dr Benali S.

Présenté par :

Taouch Zineb.

Année universitaire 2016-2017

Numéro d'ordre (bibliothèque) :

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu DIEU le tout puissant, maître des cieux et des terres, de m'avoir donné le courage et la santé pour achever ce travail.

Tout d'abord je tiens surtout à adresser mes plus vifs remerciements à monsieur le vice doyen Docteur IDEUI T qui m'a laissé la porte ouverte à chaque fois, et m'a beaucoup encouragé et me poussé pour continuer mes études.

Je remercie énormément Dr BENALI S, qui a encadré ce mémoire.

Je remercie vivement Mr LAIB E, qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce projet, et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes chaleureux remerciements vont aussi à Mr BOUDJERDA, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Dr YERROU K, et Dr HARIZIA K, qui m'ont aidé durant la réalisation de ce travail.

Tous mes remerciements sont adressés à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail : M^r BETTOUMI B, D^r OUALID Y et Mme YETOU N, aussi aux personnels du laboratoire.

Dédicace

Tous d'abord je bénis mon Dieu chaque jour de ma vie, de m'avoir donné la santé, la chance d'étudier et de suivre le bon chemin.

Je dédie, tout particulièrement ce modeste travail qui est le fruit de mes études, à mes très chers parents, symbole de sacrifice qui m'ont encouragé.

A mon époux « Chawki » qui ma donné le soutien total pour que je sois la meilleure.

A ma petite fille « Serine Camila » que Dieu la garde pour moi.

A mon grand père que Dieu l'offrira la santé, et à ma grande mère que Dieu l'accueille aux paradis incha-Allah.

A mes deux frères « Farouk » et « Mohamed ».

A mes oncles et mes tantes surtout ma tante « Houaria » et mes cousines surtout « Zohra » et « Douaa ».

A ma belle mère « Dalila » et sa famille.

A tous ceux qui ont de près ou de loin, participé à la réalisation de ce travail.

Zineb

Table des Matières

Introduction

Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur l'orange

1. Historique	02
2. Classification et taxonomie des agrumes.....	02
3. Description de l'orange.....	03
3.1. L'orange Thomson.....	03
3.2. L'orange Sanguine.....	03
4. Structure morphologique du fruit	04
5. Composition chimique du fruit.....	04
6. Importance agro-économique de l'orange.....	05
6.1 Production de l'oranger	05
6.1.1. Dans le monde.....	05
6.1.2. En Algérie.....	05
6.2. Utilisation de l'orange.....	06

Chapitre II : Généralités sur les pectines et les méthodes d'extraction

1. Définition de la pectine.....	07
2. Structure de la pectine.....	08
3. Principale source de la pectine.....	09
4. Propriétés physico-chimiques des pectines	09
4.1. Solubilité.....	09
4.2. Viscosité des pectines.....	09
4.3. Pouvoir stabilisant et pouvoir épaississant.....	09
4.4. Pouvoir émulsifiant.....	10
4.5. Pouvoir moussant et pouvoir gélifiant.....	11
4.5.1. Condition optimale de gélification.....	11
4.5.2. Degré d'Estérification : pectine HM et LM.....	12
5. Processus de gélification des pectines HM et LM.....	12
6. Autres degrés de substitution non osidique (DA,DF)	13
6.1. Degré d'acétylation (DAC).....	14
6.2. Degré ferulique DF.....	15
7. la biosynthèse des pectines	15
8. Dégradation des pectines	16

8.1. Dégradation enzymatique.....	17
8.2. Dégradation chimique	18
8.3 Réaction de polymérisation.....	19
9. Application de la pectine.....	19
9.1. Additif alimentaire.....	19
9.2. Industrie pharmaceutique.....	19
9.3. Autres applications des pectines.....	20
10. Effets de la pectine sur la biodisponibilité en minéraux et en vitamines.....	20
10.1. Effets de la pectine sur la biodisponibilité en minéraux.....	20
10.2. Effets de la pectine sur la biodisponibilité en vitamines.....	21
11. Normes relatives aux pectines.....	21
12. Procédés d'extraction et précipitations des pectines.....	23
12.1. Extraction par agent complexant.....	24
12.2. Extraction par alcool.....	24
Étude expérimentale	
Chapitre 1 : matériels et méthodes	
1. Objectif.....	26
2. matériel végétale.....	26
3. l'humidité.....	27
4. l'extraction de pectine par l'acide.....	28
5. l'extraction de pectine par un agent complexant.....	29
6. degré d'estérification.....	30
Chapitre 2 : résultats et discussion	
1. l'humidité.....	31
2. l'extraction par l'acide.....	31
3. l'extraction par l'agent complexant.....	32
4. degré d'estérification.....	33
Discussion.....	35
Conclusion	38
Perspectif.....	39
Références bibliographique.....	40
Annexe	

Liste des figures

Figure.1. Coupe équatoriale d'une orange (Huet, 1991).....	04
Figure 2. Importance des agrumes par zone géographique en Algérie.....	06
Figure 3. Structure moléculaire de la pectine (Fishman, 1986).....	08
Figure.4. Structure des trois principales unités des pectines (Schols et Voragen ; 2002).....	09
Figure.5. Géelification en fonction du pH et de la concentration en sucres (Michel, 2002).....	.13
Figure .6. La "boîte à œufs" ou "Egg box".....	.15
Figure 7. Acide galacturonique acétylé en position O2 (Laurence <i>et al.</i> 2001).....	.16
Figure 8. Schéma de synthèse et de la distribution des polysaccharides de matrice dans la paroi cellulaire.....	.17
Figure 9. Modes d'action des pectinases (Ranveer <i>et al.</i> 2005)	18
Figure 10. Stabilité de la pectine (Renard, 2010).....	20
Figure 11. Carte géographique de la région de la région d'étude.....	.28
Figure 12. Rendement en pectine du Thomson.	
Figure 13. Rendement en pectine du Sanguine.	
Figure 14. Variation de l'humidité.	
Figure 15. DE des deux pectines du Thomson.	
Figure 16. DE des deux pectines du Sanguine.	

Introduction

Introduction

Les pectines sont des polysaccharides appelés encore Polyacides ou polymères anioniques (Walstra, 2003).

Ces substances ont fait l'objet de nombreuses recherches portant notamment sur leurs fonctions au sein de la paroi végétale, leur structure chimique et leur caractérisation en tant qu'additifs. Toutes ces recherches ont conduit au développement de nombreuses applications dans des domaines aussi différents que l'industrie cosmétique, plastique et pharmaceutique, mais l'utilisation la plus importante se situe dans l'industrie alimentaire où les pectines sont essentiellement utilisées comme agents de texture, gélifiants, stabilisants et épaississants (Thakur et al., 1997 ; Mesbahi et al., 2005).

Aujourd'hui, la consommation journalière de pectines dans un régime alimentaire occidental se situe entre 4 et 5 g. Quant à la consommation annuelle mondiale de pectine extraite industriellement, elle est estimée à 45 millions de kg (Willats et al., 2006).

La quantité ainsi que la qualité de celle-ci dépend de la variété et l'origine des fruits ou des légumes utilisés, du stade de développement et des conditions d'extraction.

Notre présente contribution à cet axe de l'extraction est structurée comme suit :

- Étude de la possibilité d'extraction des pectines selon des conditions préconisées dans la bibliographie à partir des différentes variétés d'orange « écorces d'orange Thomson et sanguine » disponibles en grande quantité dans certaines périodes dans notre pays.
- Etude de la qualité des pectines extraites par les différentes méthodes.

Chapitre I

Généralités sur l'orange

1. Historique

Selon PRALORAN (1971) le problème posé par la détermination exacte du centre d'origine géographique des oranges se complique, à cause de l'existence de certaines variétés issues d'une hybridation naturelle interspécifique dans ce groupe de plante. Quoiqu'il en soit de cette incertitude relative, quant aux limites exactes du centre d'origine des oranges, il se situe principalement dans le Sud-Est Asiatique, dont le centre principal couvrirait, à la bordure Sud-Est de l'Himalaya, l'Assam et le Nord de la Birmanie. En fin deux centres secondaires servaient formés par la région côtière de la Chine méridionale et le Sud du Japon.

Plusieurs auteurs s'accordent pour admettre que la culture des oranges a pris naissance en Chine et en Inde, pendant le premier millénaire avant J-C. L'oranger devenu à notre époque le plus important des agrumes, fut remarqué beaucoup plus tardivement que les autres espèces (limes, cédrats, etc.). A partir de ce centre primitif de l'agrumiculture, la diffusion semble d'être opérée vers le monde entier (Praloran, 1971). D'après Jacquemond *et al.* (2009) c'est lors des échanges commerciaux avec l'Asie, à partir du XI^{ème} siècle, que les génois et les portugais introduisirent dans le bassin Méditerranéen l'oranger, le bigaradier et le citronnier.

2. Classification et taxonomie des agrumes

D'après Swingle et Reece (1967) la position taxonomique des agrumes est celle indiquée comme suite :

Règne : Végétale

Embranchement : Angiospermes

Classe : Eudicotes

Sous classe : Archichlomydeae

Ordre : Germinale (Rutales)

Famille : Rutaceae

Sous-famille : Aurantioideae

Tribus : Citreae

Sous-tribu : Citrinae

Genre : *Poncirus*, *Fortunella* et *Citrus*

Le terme d'agrumes correspond à 3 genres botaniques : *Citrus*, *Fortunella* et *Poncirus* (les AngloSaxons appellent " citrus " l'ensemble des agrumes). Ils appartiennent, avec 8 autres genres dont *Eremocitrus*, *Microcitrus*, *Clymenia*, *Citropsis* et *Severinia*, à la famille des *Rutaceae*. Le genre *Fortunella* désigne les Kumquats. Il comprend 2 ou 4 espèces selon les auteurs avec quelques cultivars commerciaux.

Le genre *Poncirus* est monospécifique : *P. trifoliata* est la seule espèce, parmi les agrumes, à être à feuilles caduques et trifoliolées, elle est très résistante au froid, son fruit est impropre à la consommation mais il est comme porte-greffe car ils confèrent certaines résistances intéressantes. Deux grandes classifications existent pour le genre *Citrus*. Celle de **Tanaka** (1961) comprend 156 espèces tandis que **Swingle et Reece** (1967) n'en distinguent que 16.

3. Description de l'orange :

Les variétés d'agrumes sont très nombreuses. Elles sont mêmes en augmentation car de nouveaux hybrides apparaissent régulièrement sur les marchés. Parmi les principales variétés, les oranges navel et les sanguines sont décrites ci-dessous.

3.1. Orange Thomson navel (Synonymes Bahia) :

Selon JACQUEMOND et al., (2009) l'orange Thomson navel est issu d'une mutation précoce de navel introduite en Californie en 1891. L'arbre est moins vigoureux que celui de la Washington navel, avec une frondaison dense et sphérique. Les fruits se récoltent de novembre à décembre en Corse. Ils sont généralement de mauvaise qualité dès qu'ils ont atteint leur maturité dans les conditions de la Corse, à cause d'un taux de jus très faible. Les fruits sont plutôt gros (100 à plus de 200 g) et sans pépin. Ils sont de couleur orange, faciles à éplucher. Cette ancienne variété est aujourd'hui largement remplacée par des sélections de navels précoces de meilleure qualité.

3.2. Oranges sanguines :

Selon BREBION *et al.* (1999) la pulpe des oranges sanguines est rouge ou rouge violacée, couleur due à l'abondance des pigments. Elle est très juteuse et acidulée, parfois de saveur légèrement Musquée. On trouve la Maltaise, la plus réputée des sanguines, en provenance de la Tunisie de Décembre à Mai, petit fruit rond d'excellente qualité gustative, la Moro, la Taroco, la Sanguinelle, originaires d'Italie (Novembre à Avril) et la Washington sanguine en provenance d'Espagne et du Maroc (Février à Avril).

4. Structure morphologique du fruit :

L'orange est un agrume qui peut aussi être appelé hesperidium. Ce dernier diffère de fruits comme la tomate ou le raisin car il possède une peau dure et solide qui protège la partie comestible du fruit (Davies et Albrigo, 1994) (Fig. 1).

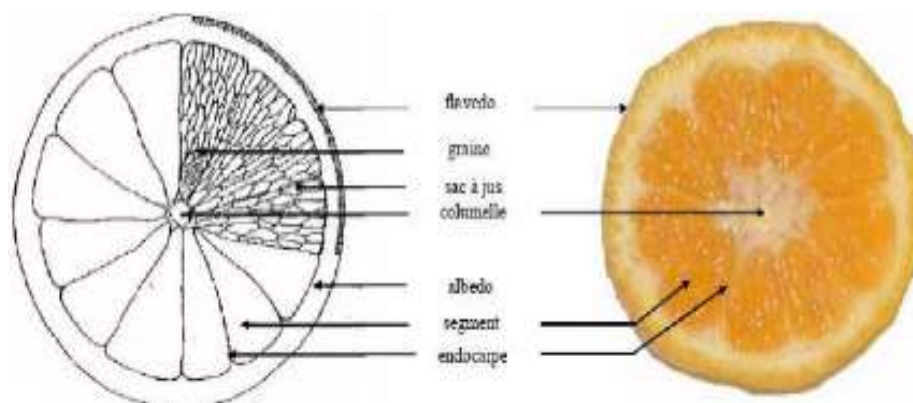


Figure.1. Coupe équatoriale d'une orange (Huet, 1991).

L'orange est une baie particulière partagée en une dizaine de « quartiers ». Dans chaque quartier, les pépins se trouvent insérés près de l'axe (placentation axile). L'épicarpe ou flavédo Le flavedo, rappelle le mot « flaveur » car elle contient les glandes à huiles essentielles contient de nombreuses glandes à essences. Le mésocarpe blanc ou albédo, a une consistance spongieuse riche en pectines. L'endocarpe (épiderme interne d'un carpelle) est une fine peau qui entoure les quartiers et émet des poils succulents qui remplissent l'intérieur des loges carpellaires et constituent la partie charnue consommée (Bouroukaa, 2012). La distinction des espèces entre elles s'effectue à partir des caractères notés dans la clef dichotomique de **Swingle**.

5. Composition chimique du fruit :

Outre de l'eau (85%) et des glucides, les oranges contiennent des espèces acides comme la Vitamine C (acide ascorbique), l'acide citrique et l'acide malique en quantité importante. Les oranges contiennent également des arômes qui constituent une part infime de la composition de l'orange, environ 0,02% de la masse totale d'une orange, mais ils jouent un rôle majeur dans l'appréciation organoleptique du produit. L'arôme principal contenu dans les oranges est le limonène, qui appartient à la famille des terpènes.

Son apport énergétique est modéré dû essentiellement à ses glucides (saccharose, fructose, glucose). Sa légère acidité provient des acides organiques naturels (acide citrique et malique surtout). Elle constitue une excellente source de vitamine C environ (53 mg/100 g) mais aussi de vitamines du groupe B et de provitamines A. Sa chair fournit également des minéraux et des

oligoéléments : calcium (40 mg/100 g), potassium, phosphore, magnésium, fer et cuivre ainsi que des composés antioxydants : flavonoïdes et caroténoïdes. Les fibres y sont abondantes : pectines, hémicelluloses, celluloses, et lignine (traces).

Le jus d'orange est une source importante de composés caractérisés par une activité antioxydante et reconnus comme bénéfiques pour la santé humaine. Gardner *et al.* (2000) ont mesuré la contribution de ces différents composés à l'activité antioxydant globale du jus. L'acide ascorbique représentait entre 65 et 100 % de l'activité anti-oxydante globale. Ce résultat a été confirmé par Gil-Izquierdo *et al.* (2002) et par Sanchez-Moreno *et al.* (2003) qui ont montré que 77 à 99 % de l'activité antioxydante globale était due à la vitamine C. La vitamine C est donc un marqueur important de la qualité nutritionnelle du jus, sa stabilité va dépendre du procédé et du stockage ainsi que de l'influence des autres constituants présents dans le jus.

6. Importance économique des agrumes

6.1 Production

6.1.1 Dans le monde

Selon Bringer *et al.* (2004) La production mondiale est estimée à 63000000 T, dont 9% sont produits dans l'Union Européenne. Selon FAO (2005) la récolte représentait environ 22 % de la production fruitière mondiale totale. Les principaux pays producteurs et exportateurs se situent en Amérique du nord (Etats-Unis) et du sud (Brésil : jus et concentrés), en Europe (Espagne, Grèce et Italie) et en Afrique (Afrique du sud et du Maroc). Les échanges mondiaux s'élèvent à 4500000 T. Les importations de l'Union Européenne s'élèvent à 2300000 t, dont 1100000 t proviennent d'Espagne.

La consommation Française d'orange en frais atteint 6.2Kg/ personne et par an et vient au second rang des fruits, derrière la pomme. Elle est consommée toute l'année, avec ce pendant un maximum en hiver et en printemps. Les importations nettes de l'Union Européenne s'élèvent à 2000000 t en effet, près de 300000 t sont réexportées, donc comptées deux fois.

6.1.2 En Algérie

En Algérie les agrumes sont principalement destinés à l'autoconsommation, qui est le principal débouché de la production agrumicole, la proportion a peu progressé en termes de production globale, restée stable à environ 60 % ces trente dernières années. Les agrumes couvrent actuellement une superficie de 63296 ha, soit environ 6,8% de la superficie totale occupée par l'arboriculture fruitière. Les orangers seuls occupent 46310 ha dont 19300 ha de Thomson Navel soit 33% et 11700 ha de Washington Navel soit 20%, 12300 ha pour la double fine soit 23%, une superficie de 6.440 ha pour la Valencia late soit 11%, et enfin 8780 ha soit 15% pour les autres variétés.

La production totale en agrumes pour l'année 2007 a atteint 689467 tonnes dont 539000 tonnes d'oranges, 100000 tonnes en clémentines plus mandarine et 50000 tonnes pour le citron et le pomelo. 97% de la production est destinée à la consommation en frais, le reste est transformée. Les grandes zones de production sont la plaine de la Mitidja avec 44%, Habra Mascara avec 25%, le périmètre Bounamoussa et la plaine de Saf Saf (Skikda) avec 16% et le périmètre de la Mina et du bas Chélif avec 14%. Le Centre du pays occupe une surface de 39305 ha d'agrumes soit 62%, l'Ouest représente 26% soit 16453 ha, l'Est 9,7% représenté par 6134 ha et 1404 ha pour le Sud soit 2,2% (Fig. 2).

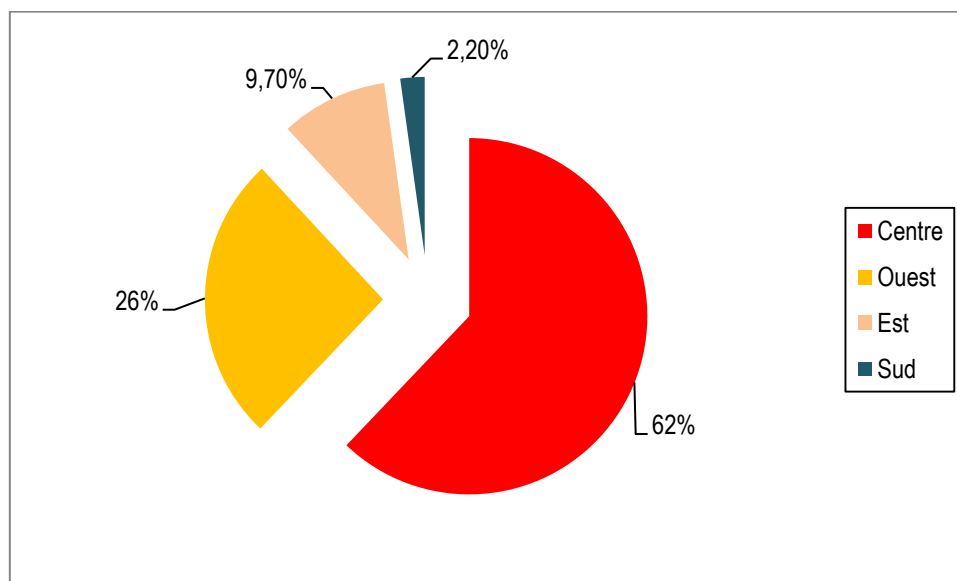


Figure 2. Importance des agrumes par zone géographique en Algérie (% de la superficie).

6.2 Utilisation :

Les fruits revêtent une grande importance économique. En effet, ils constituent une source des revenus tant pour les producteurs individuels que pour les pays producteurs. L'arboriculture fruitière soutient les gens qui la pratiquent par la vente de ses produits, pouvant facilement améliorer leurs conditions de vie tout en augmentant les niveaux de revenu qui sont les leurs (Bonkena, 2001).

Selon Assani, 2009, l'industrie du jus accompagnée des différents processus de transformation constitue un débouché en extension constante. La confiture, la confiserie et les concentrés offrent d'autres sources d'utilisation des jus. Deux études ont montré que la vitamine C, consommée quotidiennement sous forme de jus d'orange, permettait de réduire l'oxydation des lipides sanguins (Johnston, 2003) et retardait le processus oxydatif, tous deux des facteurs de risque de maladies cardiovasculaires (Harats, 1998). D'autre part selon une étude anglaise de l'université de Londres L'écorce des agrumes permet de lutter contre les infections. Évidemment, l'écorce est composée de propriétés plus intéressantes encore que celle de la pulpe pour nous protéger contre les infections

Chapitre II

**Généralités sur les pectines et les
méthodes d'extraction**

1. Définition de la pectine

Les pectines sont des substances d'origine végétale. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures (Paquot et al., 2010). La pectine (E440) est un polysaccharide composé majoritairement d'un enchainement par des liaisons $\alpha(1-4)$ d'acides D-galacturoniques qui peuvent être estérifiés par du méthanol ou amidés. Les degrés d'estérification et d'amidation sont définis comme étant le nombre de fonctions carboxyliques méthylées et respectivement amidées pour cent motifs d'acide galacturonique. La pectine est généralement extraite à partir de sous-produits de fabrication de jus de citron et de pomme (Gharsallaoui, 2008).

La pectine est également constituée de xylose qui s'insère dans la chaîne principale (Liu et al., 2003). Les substances pectiques sont nombreuses, on y trouve les protopectines qui sont des pectines hydrolysées, puis les pectines qui sont des acides polygalacturoniques partiellement ou entièrement estérifiés. Ensuite les pectinates qui sont des sels de pectines, les acides pectiques qui sont essentiellement des acides polygalacturoniques non estérifiés. Enfin les pectates qui sont les sels d'acide pectique (Liu *et al.*, 2003).

2. La structure de la pectine

La structure des pectines est influencée par des réactions enzymatiques et des modifications chimiques pendant la croissance, la maturation et le stockage des fruits et des légumes (Shuryo, 2003) (Fig. 3).

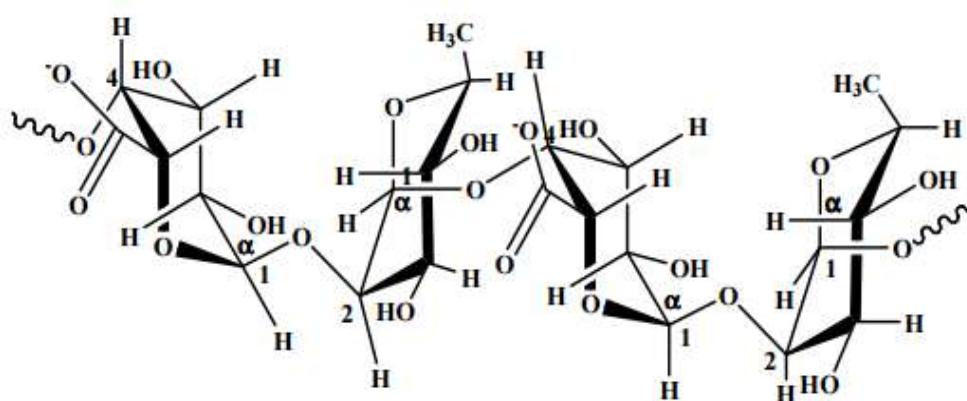


Figure03. Structure moléculaire de la pectine (Fishman, 1986).

Chapitre II Généralités sur les pectines et les méthodes d'extraction

C'est une molécule à structure complexe. La structure chimique des pectines varie selon la source végétale, la méthode d'extraction ou la localisation (Thakuret *et al.*, 1997), mais il a été tout de même établie dans la littérature scientifique une structure et une composition chimique générique. Le modèle qui est généralement admis met en avant la pectine comme une chaîne principale d'acide galacturonique (30-35%), joints en alpha (1-4) par une liaison glycosidique et dans laquelle s'insèrent des résidus rhamnyles aux quels se lient des chaîne latérales.

Ces unités de rhamnose (de la famille des désoxyose) forment ce que l'on appelle des coudes pectiques. Ces derniers auront une importance non négligeable. Lors de la gélification en facilitant la formation d'un réseau tridimensionnel (Aubrée, 1996). De manière schématique, on peut résumer la structure des pectines en une succession de zones « hérissées ».

D'après Schols et Voragen (2002), les pectines sont constituées essentiellement de trois unités structurales distinctes, d'abord les homogalacturonanes composés principalement de chaînes d'acides D - galacturonique liés en α (1→4), puis les rhamnogalacturonanes (RG) qui représentent la liaison entre l'acide galacturonique et le rhamnose, ce dernier est suivi de chaînes d'arabinane et d'arabinogalactane et enfin par les xylogalacturonanes, ce sont des résidus de xyloses liés à l'acide galacturonique(Fig. 4).

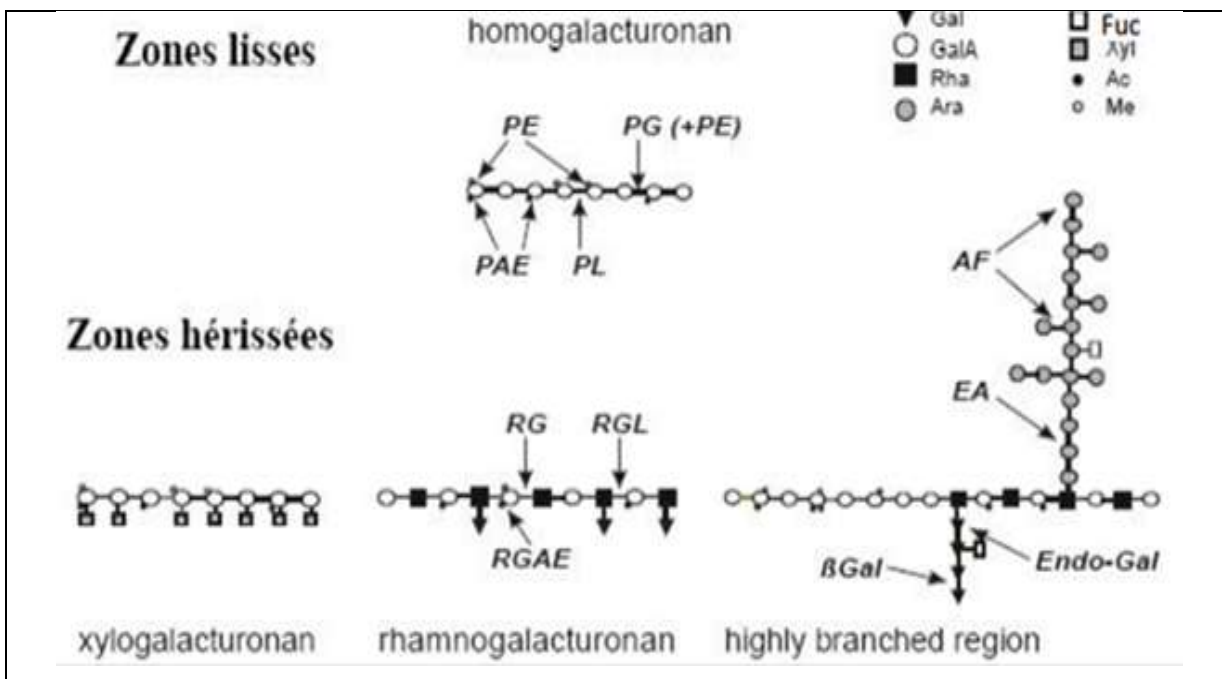


Figure 4 : Structure des trois principales unités des pectines (Schols et Voragen, 2002).

3. Principale source de la pectine

La pectine est contenue naturellement dans l'endocarpe des fruits sous forme de protopectines qui sont libérées sous forme de pectines lors de la cuisson. La teneur en pectines des fruits est variable en fonction de la nature de fruits et de leur maturité (Michel, 2002)(Tab.1).

Tableau 1. Appréciation des teneurs en pectines des principaux fruits utilisés pour les confitures.

Fruits pauvres	cerises, pêches, myrtilles, raisins
Fruits moyennement riches	fraises, framboises, mûres
Fruits riches	coings, groseilles, prunes, cassis, abricots
Fruits très riches	citrons, pommes, oranges

Source : Michel (2002)

4. Propriétés physico chimique:

4.1 La solubilité

D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau, celle-ci étant un bon solvant pour les pectines. La pectine est un biopolymère hydrosoluble qui donne des solutions visqueuses. En outre, la pectine a des capacités gélifiantes (Yokoi et al., 2002). Des solutés jusqu'à environ 4% (p/p) peuvent être préparés. L'hydrosolubilité diminue quand le DM diminue (Lopes da Silva et al., 2006).

4.2 La viscosité

Les pectines de la betterave sucrière ont une faible viscosité et un faible pouvoir gélifiant par rapport à celles issues du citron ou de la pomme, ce qui limite leur application dans l'industrie alimentaire. Ces propriétés physiques ont été attribuées d'une part, au nombre important de groupements acétyles présents dans leurs chaînes et d'autre part, à leur poids moléculaire relativement faible (Oosterveld et al., 1996).

4.3 pouvoir stabilisant et pouvoir épaississant

Les systèmes contenant de la caséine avec de la pectine ont attiré une attention considérable des chercheurs concernés par le rôle des interactions protéine-polysaccharide en colloïdes alimentaires. Matia-merino *et al.* (2004), ont identifié que la texture et la stabilité des produits à base de lait peuvent être manipulés avec sensibilité par l'addition de la pectine, en raison de ses propriétés gélifiantes/épaississantes (par exemple en crèmes desserts à base de laits acides et non

acides), et de ses propriétés stabilisantes (par exemple dans des boissons de yaourt, des boissons de petit lait, des mélanges de lait/jus et des émulsions d'huile en eau).

Selon Guillotin *et al.* (2007), on peut utiliser aussi les pectines faiblement méthylées pour stabiliser des boissons contenant du lait acidifié. La pectine peut aussi être utilisée pour stabiliser les boissons troubles (Akhtaret *al.*, 2002). Les boissons contenant du lait acidifié sont des produits se présentant sous diverses variations, par exemple mélanges de jus de fruit et de lait, boissons de yaourt, lait de soja, képhir, etc.

Ces boissons peuvent être décrites en tant qu'un système de protéine liquide acidifié avec une stabilité et une viscosité semblables au lait normal. Mais l'addition de la pectine hautement méthylée (pectin HM) résulte comme la meilleure manière d'empêcher la formation d'un dépôt (Laurent *et al.*, 2003). Dans un lait acidifié, les protéines sont chargées positivement ($\text{pH} < \text{point isoélectrique}$) et réagissent avec les pectines chargées négativement. Ces interactions électriques forment un complexe protéine-pectine qui stabilise les protéines du lait et empêche la précipitation de ces dernières lors de la pasteurisation (Leroux *et al.*, 1983).

4.4. Pouvoir émulsifiant

L'émulsification est une propriété fonctionnelle normalement liée aux protéines des aliments. En revanche, le caractère principalement hydrophile des polysaccharides signifie qu'ils montrent généralement peu d'activité dans une interface huile-eau et sont donc pas aussi utiles en tant qu'agents émulsifiants. Dès 1927, l'utilisation de la pectine a été suggérée comme agent émulsifiant dans diverses applications telles que les émulsions d'huiles végétales, de mayonnaise (Leroux *et al.*, 2003).

Comme la plupart des polysaccharides, les pectines ne sont pas généralement considérées comme des agents émulsifiants. À l'exception de la pectine acétylée de la betterave sucrière, qui est beaucoup plus tensio-active que les pectines HM ou LM, et aisément capable de produire et de stabiliser l'émulsion d'huile végétale en eau. La teneur en calcium de la pectine semble avoir un effet important sur la stabilité d'émulsion.

Des études ont mentionné la probabilité que le calcium induirait une floculation liante (Leroux *et al.*, 2003). D'autres travaux récents, ont montré que les pectines dépolymérisées (préparées par hydrolyse acide d'une pectine de poids moléculaire 150 KDa) de poids moléculaire inférieur à 80 KDa provenant des agrumes et des pommes, peuvent posséder de bonnes caractéristiques de stabilisation d'émulsion même si elles sont faiblement acétylées (<0.8%). Ce bon

comportement d'émulsification s'est avéré pour être associé à une activité de surface beaucoup plus élevée de la pectine dépolymérisée par rapport au citron ou à la pectine normale de pomme (Akhtaret *al.*, 2002).

4.5. Pouvoir moussant et pouvoir gélifiant

L'origine moléculaire des capacités considérables d'émulsification et du pouvoir moussant de la pectine est le caractère. Les pectines pour ses propriétés gélifiantes, épaississantes et stabilisantes sont largement utilisées dans les industries agro - alimentaires. Commercialement, elle est extraite surtout des écorces d'agrumes (limon et citron) et marcs de pommes. Sous certaines conditions bien définies, la pectine peut former une solution visco - élastique et un réseau structural qui sont largement exploités dans les confitures, gelées et marmelades. Les propriétés fonctionnelles sont sensibles au degré d'estérification (DE), dont la valeur dépend du type de tissu végétal à partir duquel la pectine est extraite. Les pectines hautement méthylées ($DE \geq 50\%$) forment un gel dans un milieu acide à forte teneur en sucre ($>50\%$), alors que les pectines faiblement méthylées ($<50\%$ DE) forment un gel par différents mécanismes en présence des ions de calcium (Akhtaret *al.*, 2002 ; Dennapaet *al.*, 2006 ; Lopes da Silva *et al.*, 2006).

Les gels de pectine HM sont plus faibles que les gels de pectine LM et leur stabilité diminue affectées par la distribution des charges le long de la chaîne de l'homogalacturonane, la masse moléculaire moyenne de l'homogalacturonane, la concentration ionique de la solution, et la nature du cation de réticulation. La formation de gel est inhibée par l'augmentation du degré d'acétylation de l'homogalacturonane et par la présence des régions de rhamnogalacturonane I attachées à l'homogalacturonane (O'Neill *et al.*, 2001).

Les efficacités relatives de gélification avec de la pectine hautement méthylée comparées sur la base des concentrations molaires des résidus de monosaccharides plutôt que de leurs concentrations simples en poids, dans les conditions acides (pH 3,0) a suivi l'ordre :

glucose > *saccharose* > *fructose*. Le sorbitol [$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$] et le xylitol [$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot H_2OH$] et se sont avérés comparables au glucose dans leur capacité d'induire la gélification de pectine (Tsogaet *al.*, 2004).

4.5.1. Conditions optimales de gélification des pectines HM

Selon Michel (2002), la gélification dépend de la teneur en pectines, de la teneur en sucres et du pH. Un équilibre entre ces trois facteurs permet une bonne gélification (Fig. 5). Le pH est un facteur important. En pratique, il doit se situer entre 2.9 et 3.3 mais il dépend de la qualité de la

pectine. La rigidité du gel décroît avec la température. Les chocs mécaniques pendant la phase de gélification / refroidissement cassent le gel (gel trouble).

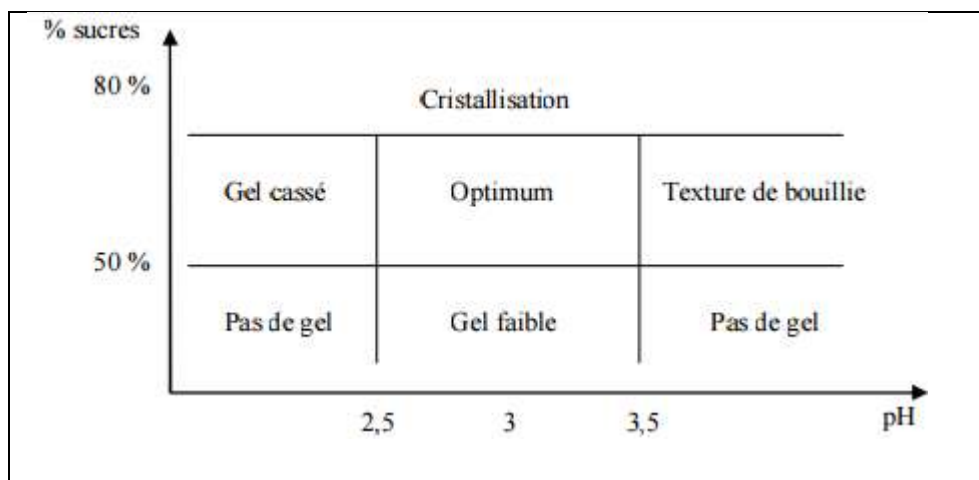


Figure 5. Gélification en fonction du pH et de la concentration en sucres (Michel, 2002).

4.5.2. Degré d'estérification HM et LM

Les acides D-galacturoniques (GalA) liés par des liaisons α -(1 \rightarrow 4) peuvent être estérifiés par le méthanol sur le groupe carboxylique (C6) (Tillmannet *al.*, 2002). Le degré de méthylation (DM) est défini comme étant le pourcentage des groupes carboxyliques estérifiés avec du méthanol (Bonninet *al.*, 2002 ; Levigneet *al.*, 2002). Le DM peut atteindre des valeurs allant souvent jusqu'à 70-80 %.

4.5.3. Processus de gélification des pectines HM et LM

Pour une production standardisée, il est intéressant d'utiliser des pectines du commerce. Elles sont classées en fonction de leurs taux de méthylation, qui définit leurs usages par leur vitesse de prise en gelée (Tab. 2).

Tableau02. Caractéristiques des pectines du commerce (Michel, 2002)

Taux de méthylation	Vitesse de gélification	pH	Utilisation
>74	Ultrarapide < 3 min	3,1-3,5	Fruits entiers non acides
71 – 74	Rapide 3 à 7 min	2,9-3,3	Confiture artisanale
66 – 69	Médium 15 à 22 min	2,8-3,1	Confiture acide
60 – 65	Lente > 30 min	2,6-2,9	Gelée, gelée très acide, confiture sous vide

Les pectine faiblement méthylé peuvent former un gel en présence des ions de calcium, cette gélification dépend du degré d'estérification et de la concentration en ions de calcium (Giannouli et al., 2004 ; O'Neill et al., 2001). Les pectines hautement méthylées (HM) permettent généralement la gélification en présence du sucre à pH bas. Alors que, les pectines faiblement méthylées (LM) peuvent former des gels en présence du calcium sur un large intervalle de pH avec ou sans le sucre. Des gels sont normalement formés à une concentration > 1%.

5. Production commerciale

Bien qu'une certaines pectines LM soit fabriquées dans les usines, elles sont habituellement manufacturées à partir de pectines HM. Il y a quatre méthodes de déméthylation selon les agents utilisés: acides, alcalis, enzymes et ammoniacque en alcool (Iglesias *et al.*, 2003). D'autres sont préparées par traitement acide en éthanol ou l'isopropanol ; 2) Les pectines amidées sont préparées par l'action de l'ammoniacque dans une suspension alcoolique de la pectine (Barrera et al., 2002). Lorsque deux portions de chaînes sont constituées d'acides galacturoniques, elles peuvent se lier en présence de calcium selon le schéma illustré par la figure 6 ci-dessous :

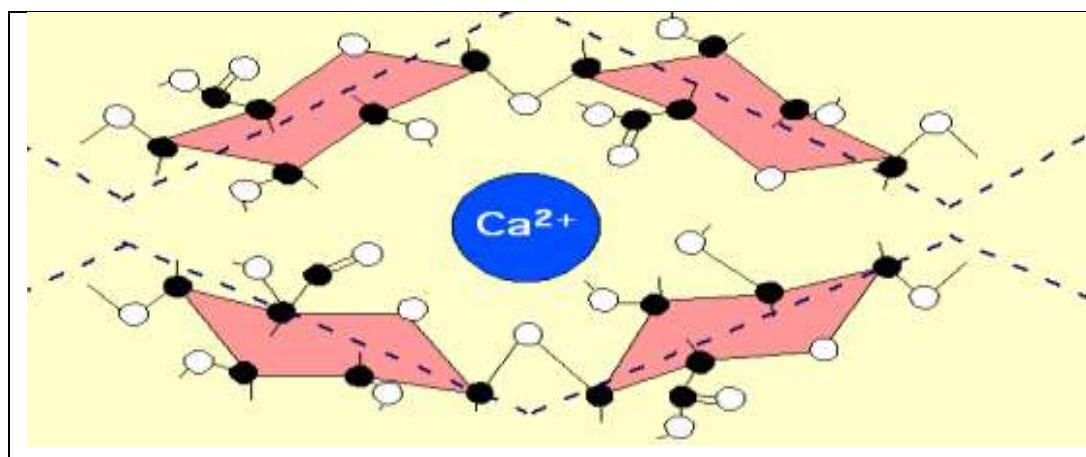


Figure 6. La "boîte à œufs" ou "Egg box".

Du calcium bivalent peut se lier à 9 oxygènes électronégatifs et assurer ainsi la liaison entre 2 chaînes de pectines.

6. Autre degrés de substituant non osidique (DA,DF)

6.1.Degré d'acétylation (DAC) :

La répartition et la longueur des zones homogalacturoniques et rhamnogalacturoniques, le degré d'estérification et la distribution du méthanol, de l'acide acétique et de l'acide férulique, la quantité, la longueur et les ramifications des chaînes latérales sont variables selon les espèces, la maturité, la localisation dans la plante et les conditions d'extraction (Ralet, 2006). Les acides D - galacturonique (GalA) liés par des liaisons α -(1→4) peuvent être acétylés sur les positions C2 et/ou C3 (Fig.7) (Wickeret *al.*, 2003; Tillmannet *al.*, 2002).

Le degré d'acétylation (DAc) est défini comme le pourcentage des résidus de GalA estérifiés par un groupe d'acétyle (Bonnet *al.*, 2002 ; Levigneet *al.*, 2002). Il n'y a aucune explication claire au sujet de l'origine des propriétés émulsifiantes des pectines. Suite à la présomption qu'un contenu élevé d'acétyles pourrait augmenter l'hydrophobicité de la pectine, des études de la capacité d'émulsification de la pectine de betterave sucrière par rapport à sa structure chimique, ont conclu qu'il n'y avait aucune évidence pour un rapport entre la composition chimique et les capacités d'émulsification.

Néanmoins, les capacités d'émulsification de la pectine de betterave peuvent être expliquées par la présence des groupes acétyles (4 –5%). De nouvelles études sur les propriétés d'émulsification des pectines de citron ont montré que la pectine de citron de faible teneur en degré d'acétylation, peut avoir une capacité d'émulsification intéressante. La pectine de faible poids moléculaire d'environ 60–70 kg/mole et un degré de méthylation élevé présente les meilleures propriétés d'émulsification.

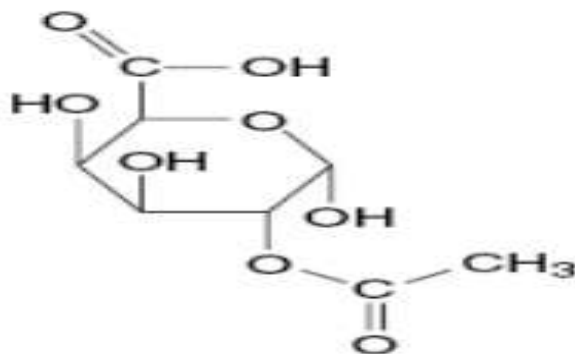


Figure 7. Acide galacturonique acétylé en position O2 (Laurence *et al.*, 2001).

6.2.Degré férulique(DF)

L'acide férulique est lié à l'hémicellulose et à la pectine de la paroi végétale. Il est capable d'associer les chaînes de polysaccharides les unes avec les autres ou avec la lignine (Lamet *al.*, 1994 ; Ishii, 1997) entraînant une augmentation de la rigidité de la paroi végétale. Cette structure complexe permet une résistance particulière de la paroi contre sa dégradation par les micro-organismes. Une limite de cette dégradation enzymatique de l'arabinoxylane lié à l'acide férulique a déjà été observée par Grabber *et al.* (1998). Ces derniers auteurs ont indiqué qu'une réduction de la féruloylation d'arabinoxylane était susceptible d'améliorer l'hydrolyse enzymatique de la paroi lignocellulosique végétale.

7. La biosynthèse des pectines

Les pectines sont synthétisées dans l'appareil de Golgi. Les polysaccharides sont déchargés dans l'espace extracellulaire pour être incorporés, hors de la cellule, dans la paroi cellulaire (Gerhard, 1993)(Fig. 8). Dans certains tissus végétaux et cellules, une partie de la pectine n'est pas incorporée au mur mais est sécrétée comme polysaccharide hydrosoluble (O'Neill *et al.*, 2001). Pendant la maturation de beaucoup de fruits climactériques, les polymères homogalacturonane et rhamnogalacturonane de la matrice de pectine du mur de cellules subissent une série de changements structuraux et chimiques. Ces changements incluent le clivage des groupes ester méthyliques de biopolymère de pectine et le déclenchement du calcium liant pour former les ponts interioniques du calcium entre les chaînes adjacentes de pectine (Watson, 1994).

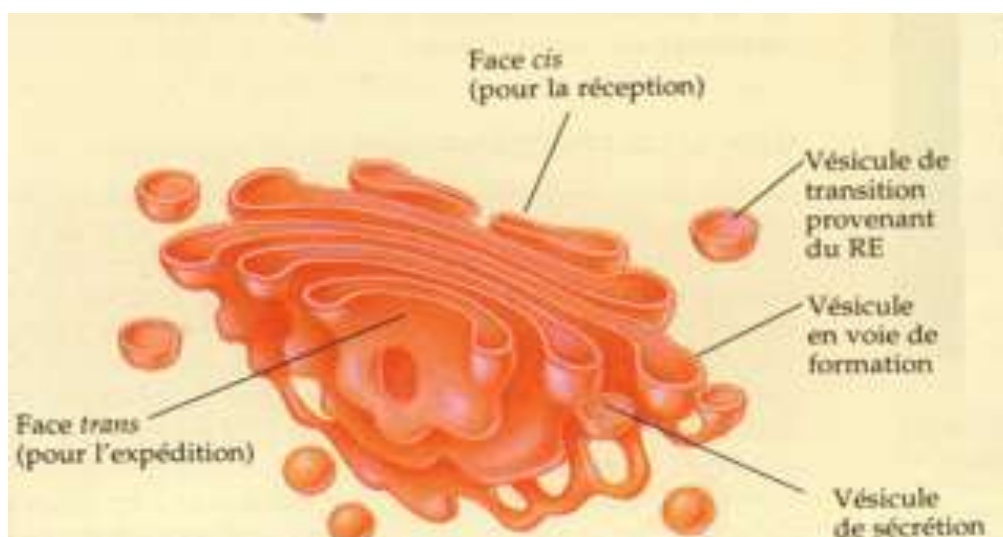


Figure 8. Schéma de synthèse et de la distribution des polysaccharides de matrice dans la paroi cellulaire.

8. La dégradation des pectines

8.1. Dégradation enzymatique

Selon Ranveeret *al.* (2005), les enzymes pectolytiques (Fig. 9) peuvent se diviser, en 3 groupes d'abord celui des protopectinases : qui dégradent les protopectines insolubles et donnent une teneur élevée en pectines soluble de haute polymérisation. Puis celui des estérases qui catalysent la deestérification des pectines par l'enlèvement des esters méthoxyles et enfin celui des depolymerases qui catalysent le clivage hydrolytique des liaisons glycosidiques α - (1→4) qui fait partie de l'acide D-galacturonique dans les substances pectiques.

Alors que Be'laf-Bako *et al.* (2007), divisent les pectinases responsables de l'hydrolyse des pectines en 3 groupes à savoir les pectinestérases catalysant la deestérification des pectines par l'enlèvement des esters méthoxyles , puis les enzymes hydrolytiques depolymerases (comportant polyméthyl-galacturonases et polygalacturonases) qui catalysent le clivage hydrolytique des liaisons glycosidiques α -(1→4) qui font partie de l'acide D-galacturonique dans les substances pectiques et puis le groupe des lyases qui catalysent le clivage des liaisons glycosidiques par transélimination. Les pectinases comportent les pectines méthylesterases, qui libèrent le méthanol estérifié au C6 des résidus de galacturonate. Les depolymerases hydrolysent les liens glycosidiques ou les cassent par l'intermédiaire de la b-élimination. L'action de ces hydrolases et lyases peut commencer de l'extrémité des chaînes ou aléatoirement.

Certaines de ces enzymes sont spécifiquement actives envers des oligogalacturonates au lieu du substrat polymère et sont, pour cette raison, des oligomérases vrais. Le résultat de la dépolymérisation est la formation de (des) oligogalacturonate(s) ou des (oligo)galacturonate(s) insaturés. Le galacturonate (insaturé) et/ou les petits oligomères peuvent être pris par la cellule, et les oligomères sont encore convertis par des oligogalacturonases en monomères (insaturés) (Van Rijssel, 1993).

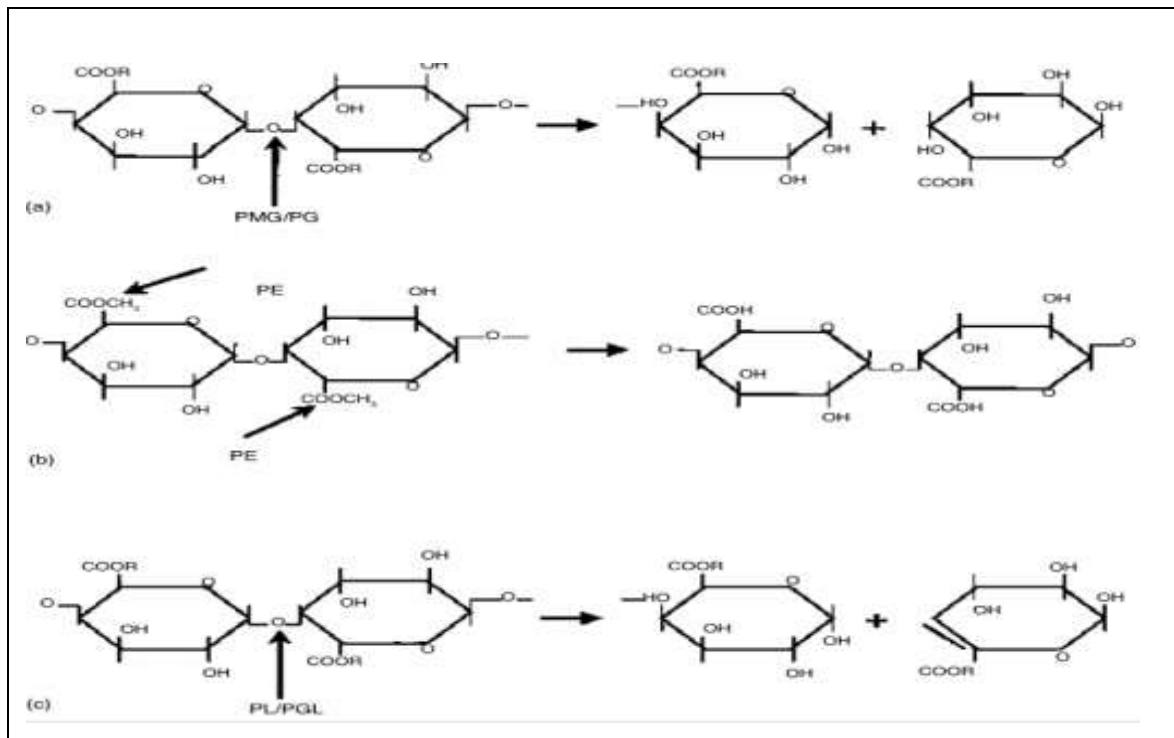
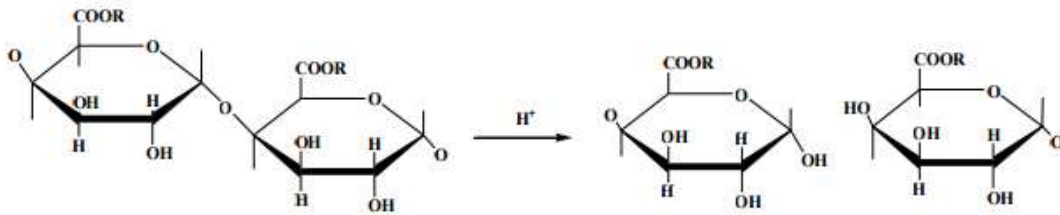


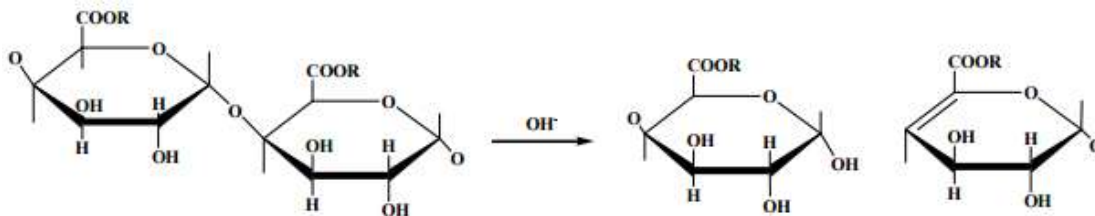
Figure 9. Modes d'action des pectinases (Ranveeret *al.*, 2005) (PMG : polymethylgalacturonases ; PG : polygalacturonases ; PE : pectinesterase ; PL : pectin lyase). (a) R = H pour PG et CH₃ pour PMG ; (b) PE ; et (c) R = H pour PGL et CH₃ pour PL. la flèche indique la place où les pectinases réagissent avec les substances pectiques.

8.2. Dégradation chimique

Les substances pectiques en solution peuvent subir deux grands types de dégradation : des désésterifications, réactions classiques qui libèrent le méthanol et forment des pectates et des dépolymérisations, soit par hydrolyse (acide ou enzymatique) des liaisons $\alpha(1-4)$ en milieu acide (Donato, 2004 ; Renard, 2010).



- soit par des réactions de β -élimination qui provoquent la rupture des liaisons glycosidiques adjacentes à un groupe estérifié entre les résidus d'acides galacturoniques et l'apparition d'une double liaison entre les carbones C-4 et C-5 en milieu neutre à basique (Donato, 2004 ; Renard, 2010).



Ces deux types de réactions dépendent essentiellement du pH et de la température. En milieu acide (pH=1-3), à température inférieure à 10 °C, la désestérification prédomine alors qu'à plus forte température la dépolymérisation a lieu plus rapidement et peut conduire à une dégradation totale des pectines. En milieu neutre ou alcalin, à basse température, les substances pectiques sont désestérifiées sans incidence notable sur leur degré de polymérisation et une élévation de température favorise les réactions de β -élimination (Donato, 2004) (Fig. 10).

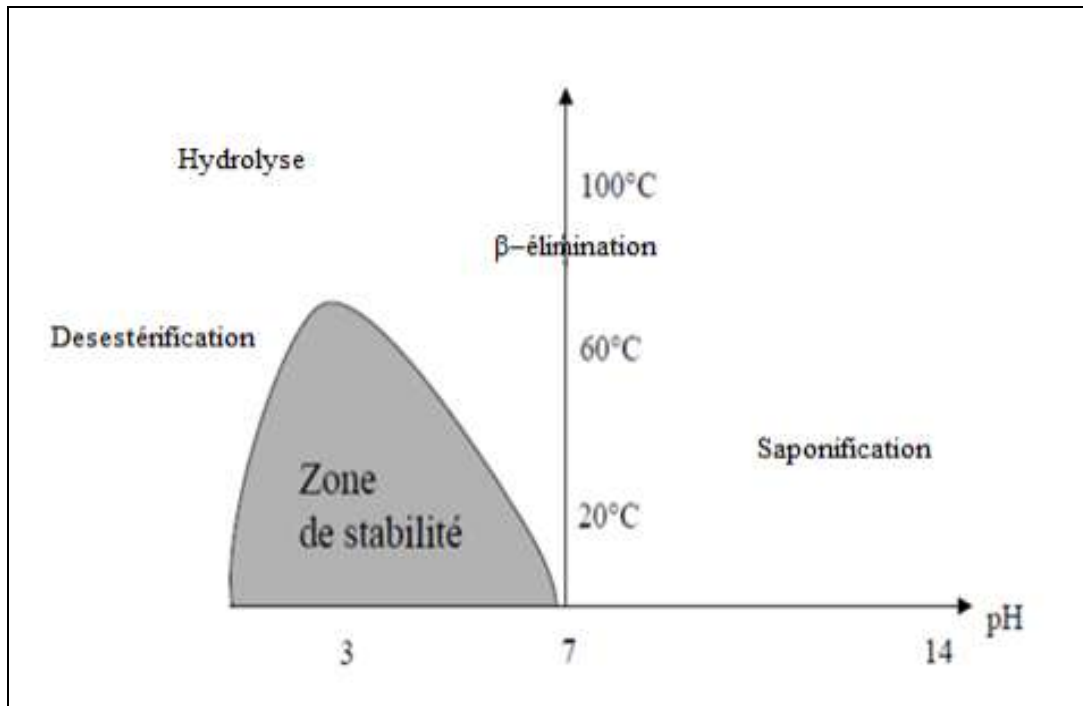


Figure 10. Stabilité de la pectine (Renard, 2010).

8.3. Réaction de polymérisation

Le degré de polymérisation semble diminuer avec la maturation du fruit (passant de 7 à 4,7 dans le parenchyme de l'orange et de 9 à 5,8 dans la peau) (Alonso-Salces *et al.*, 2005). En milieu alcoolique, plus le degré de polymérisation est élevé, plus la structure est rigide (Zanchi *et al.*, 2009).

9. Applications de la pectine

9.1. Additif alimentaire

Les pectines ont d'abord été utilisées pour la préparation des confitures, des gelées, des marmelades et des conserves, qui sont les gels tartinables (N'BeMiller, 2001 ; Marathe *et al.*, 2002). La formation des complexes de protéine-polysaccharide peut être utilisée pour améliorer les propriétés fonctionnelles des protéines. Les interactions protéine-pectine améliorent la solubilité, l'émulsification, la gélification et le comportement moussant des concentrés protéiques (Barrera *et al.*, 2002).

9.2. Industrie pharmaceutique

Jusqu'en 2002, la pectine était l'un des ingrédients principaux utilisés dans des pastilles pour le mal de gorge comme adoucissant. Dans les produits cosmétiques, elle agit en tant que

stabilisateur et est employée dans les préparations curatives de blessures et particulièrement et surtout dans les adhésifs médicaux, tels que les dispositifs de colostomie (Pranati *et al.*, 2011). Comme prophylactique naturel, la pectine agit contre l'empoisonnement des cations toxiques. Elle s'est montrée efficace dans l'élimination du plomb et du mercure dans l'appareil gastro-intestinal et les organes respiratoires. Lorsqu'elle est injectée par voie intraveineuse, elle réduit le temps de coagulation du sang prélevé. De ce fait, elle est utile dans le contrôle de l'hémorragie ou de saignement local.

Les combinaisons de celle-ci avec d'autres colloïdes ont été largement utilisées pour traiter la diarrhée, particulièrement chez les enfants en bas âge (Pranati *et al.*, 2011). Cependant, elle a une action antimicrobienne *in vitro* à l'égard de quelques souches bactériennes (Ziadet *et al.*, 2013). Dans les formulations à libération contrôlée, les hydrogels de pectine se trouvent dans les comprimés comme liant (Sriamornsak, 2003). La pectine s'est révélée aussi d'une action prometteuse dans les colites ulcéreuses, la maladie de crohn et du cancer du colon (Pranati *et al.*, 2011).

9.3. Autres applications

Dans le domaine agricole, les POS peuvent induire des réponses biologiques chez certaines plantes (molécules élicitrices). Les oligogalacturonides (OGA) sont impliqués dans les réactions de défense, la croissance et le développement des végétaux (Messiaen *et al.*, 1994 ; Baldanet *et al.*, 2003). Ainsi, les essais réalisés sur des pousses de célosie (*Celosia argentea* L.) par Suzuki *et al.* (2002) ont montré que leur croissance était améliorée en présence d'acide polygalacturonique de DP 8. Des OGA de DP supérieur à huit stimulent la croissance des cellules de carotte en suspension (*Daucus carota*), mais aussi la croissance de plants de tomate (*Lycopersicon esculentum*) (Van Cutsem *et al.*, 2008).

Les pectines ont été également employées comme cryoprotecteurs dans les surimis qui sont des mélanges protéiniques d'origine japonaise à base de poisson aromatisé, ayant le goût de crabe (Barrera *et al.*, 2002). Les résidus riches en pectines du traitement de la betterave sucrière contiennent des quantités significatives d'hydrates de carbone. L'hydrolyse des résidus riches en pectine suivie des fermentations éthanoïques par des levures n'a pas été productive parce que l'acide galacturonique et l'arabinose ne sont pas fermentescibles en éthanol par ces organismes.

Certaines bactéries de recombinaison comme *Escherichia coli* souche KO11, *Klebsiella oxyloca* souche P2, et *Erwinia chrysanthemi* EC 16 pLOI 555, fermentent les hydrates de carbone contenus dans les pulpes de betteraves avec des efficacités variables. *E. coli* KO11 peut convertir l'acide galacturonique pur en éthanol avec la production minimale d'acétate. D'autres

recombinants ont montré des rendements inférieurs en éthanol avec des augmentations de production d'acétate et de succinate (Doran *et al.*, 2000).

10. Effets de la pectine sur la biodisponibilité en minéraux et en vitamines

Les effets de l'ingestion de pectine peuvent donc être bénéfiques (métaux, radionucléides) mais également délétères (minéraux, vitamines) en fonction des éléments considérés. Suite à une administration orale de pectine on observe une diminution de l'absorption intestinale des acides aminés, des sucres (tel que le glucose) ainsi que des ions sodiques et chlorures.

La structure de la pectine administrée semble avoir une influence sur ces modifications d'absorption intestinale : ainsi, les pectines hautement méthoxylées présentent un effet inhibiteur sur l'absorption de glucose plus important que les pectines faiblement méthylées. Il est maintenant bien connu que les effets bénéfiques des fibres alimentaires ne doivent pas masquer leurs effets indésirables sur la disponibilité biologique de certains nutriments, notamment des minéraux et des vitamines.

10.1. Effets sur la biodisponibilité en minéraux

Les effets sur les minéraux dépendent du degré d'estérification et de la nature de la pectine administrée : ainsi, une pectine faiblement méthylée diminue l'absorption et la rétention des minéraux, conduisant alors à un déséquilibre des balances des éléments calcium, magnésium et zinc. Les auteurs de ces études déconseillent l'utilisation des pectines faiblement estérifiées en nutrition humaine (Jourdain *et al.*, 2005). Il apparaît que l'administration de pectine peut conduire à une diminution de la biodisponibilité en minéraux monovalents et divalents pour l'organisme, pouvant avoir pour conséquence un déficit nutritionnel en minéraux.

10.2. Effets sur la biodisponibilité en vitamines

Des travaux ont montré que l'ingestion de pectine conduit à une déplétion en vitamine B12, ainsi qu'à une diminution de la biodisponibilité en vitamine E, mais non en vitamine B9 (Jourdain *et al.*, 2005). Les effets de la pectine sont à moduler en fonction de la nature de cette pectine. Néanmoins, les résultats de ces travaux vont dans le sens d'une diminution de la biodisponibilité en vitamines, ce qui peut conduire à des déficits importants dans le cas d'utilisation chronique de fibres alimentaires.

11. Normes relatives aux pectines

Chapitre II Généralités sur les pectines et les méthodes d'extraction

Selon le Journal Officiel des Communautés Européennes, les normes relatives aux pectines sont représentées dans les deux tableaux 03 et 04 suivants :

Tableau 3. Normes relatives aux pectines.

Définition	La pectine est constituée essentiellement par les esters méthyliques partiels de l'acide polygalacturonique ainsi que par leurs sels de sodium, de potassium, de calcium et d'ammonium. Elle est obtenue par extraction, en milieu aqueux, de souches naturelles des plantes comestibles appropriées, généralement d'agrumes ou de pommes. Les seuls précipitants organiques autorisés sont le méthanol, l'éthanol et le propanol-2
Composition	Pas moins de 65% d'acide galacturonique sur la substance anhydre et exempte de cendres, après lavage à l'acide et à l'alcool
Description	Poudre blanche, jaune clair, gris clair ou brun clair
Solubilité	Soluble dans l'eau, formant ainsi une solution colloïdale opalescente. Insoluble dans l'éthanol
Pureté	
Perte par déshydratation	Pas plus de 12% (105 °C, 2 heures)
Cendres insolubles dans l'acide	Pas plus de 1% (insolubles dans l'acide chlorhydrique à environ 3 N)
Anhydride sulfureux	Pas plus de 50 mg/kg sur la substance anhydre
Teneur en azote	Pas plus de 1%, après lavage à l'acide et à l'éthanol
Teneurs en méthanol, éthanol, propanol-2 libres	Pas plus de 1% sur la substance anhydre, séparément ou ensemble
Arsenic	Pas plus de 3 mg/kg
Plomb	Pas plus de 5 mg/kg
Mercur	Pas plus de 1 mg/kg
Cadmium	Pas plus de 1 mg/kg
Métaux lourds (exprimés en plomb)	Pas plus de 20 mg/kg

Tableau 4. Caractéristique de E 440 (ii) PECTINE AMIDÉE

Chapitre II Généralités sur les pectines et les méthodes d'extraction

Définition	La pectine amidée est constituée essentiellement par les esters méthyliques partiels et par des amides de l'acide polygalacturonique ainsi que de leurs sels de sodium, de potassium, de calcium et d'ammonium. Elle est obtenue par extraction, en milieu aqueux, de souches naturelles appropriées de plantes comestibles, généralement d'agrumes ou de pommes, puis par traitement ammoniacal en milieu alcalin. Les seuls précipitants organiques autorisés sont le méthanol, l'éthanol et le propanol-2
Composition	Pas moins de 65% d'acide galacturonique sur la substance anhydre et exempte de cendres, après lavage à l'acide et à l'alcool
Description	Poudre blanche, jaune clair, gris clair ou brun clair
Solubilité	Soluble dans l'eau, formant ainsi une solution colloïdale opalescente. Insoluble dans l'éthanol
Pureté	
Perte par déshydratation	Pas plus de 12% (105 °C, 2 heures)
Cendres insolubles dans l'acide	Pas plus de 1% (insolubles dans l'acide chlorhydrique à environ 3 N)
Degré d'amidation	Pas plus de 25 % de l'ensemble des groupements carboxyles
Anhydride sulfureux	Pas plus de 50 mg/kg sur la substance anhydre
Teneur en azote	Pas plus de 2.5%, après lavage à l'acide et à l'éthanol
Teneur en méthanol, éthanol, propanol-2 libres	Pas plus de 1% sur la substance anhydre, séparément ou ensemble
Arsenic	Pas plus de 3 mg/kg
Plomb	Pas plus de 5 mg/kg
Mercure	Pas plus de 1 mg/kg
Cadmium	Pas plus de 1 mg/kg
Métaux lourds (exprimé en plomb)	Pas plus de 20 mg/kg

12.Procédés d'extraction et précipitations des pectines

Les substances pectiques qui sont un groupe de polysides amorphes, font fonction de ciment-intracellulaire. Dans l'industrie alimentaire, les pectines sont employées pour leurs

propriétés gélifiantes et épaississantes. Les écorces de citron et les pulpes de pomme, sous-produits de l'industrie des jus, sont généralement employées en tant que matières premières pour l'extraction de pectine. Des pectines peuvent être extraites à partir des murs de cellules par des méthodes physiques, chimiques et enzymatiques. Les méthodes physiques, telles que l'extrusion-cuisson ou l'extraction assistée par micro-onde, peuvent être employées (Panouillé *et al.*, 2006).

L'extraction des pectines de la matière première est habituellement effectuée par le traitement acide (pH 1,5 - 3) à température élevée (70 à 90 °C), en utilisant l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou, dans certains cas, l'acide sulfurique. Cette étape permet l'extraction et la solubilisation des matériaux de pectine des tissus végétaux (Lopes da Silva *et al.*, 2006). L'extrait de pectine est alors séparé des résidus de peau ou de pulpe par des procédés de filtration ou de centrifugation. La pectine est alors séparée de l'extrait purifié par précipitation avec de l'alcool (isopropanol, éthanol, ou méthanol) ou par la précipitation avec des sels insolubles, par l'addition d'un cation polyvalent, habituellement en aluminium (Lopes da Silva *et al.*, 2006). Le précipité obtenu est lavé avec de l'alcool et filtré pour enlever les impuretés solubles, et finalement séché et broyé en poudre.

12. 1. Extraction des pectines par les agents complexants

L'extraction des pectines s'effectue à partir d'un matériel finement broyé en milieu aqueux ou faiblement acide, ou encore en utilisant des agents complexants, comme l'EDTA ou l'oxalate de sodium (Multon, 1991). La pectine est extraite en employant les procédures d'extraction suivantes : Solubilisation par HCl (pH 2.5, 90°C, 90 minutes); Précipitation soit par l'oxalate d'ammonium (0,25%, pH 3.5, 75 °C, 90 minutes) ou avec de l'EDTA (DETA : disodiummethylenediaminetetraaceticacid) (0,5% 90 °C, 90 minutes) (Kar *et al.*, 1999).

12. 2. Extraction par l'alcool

La pectine est obtenue à partir de résidus sous forme de poudre ou de concentré. Avant l'extraction de la pectine, les résidus séchés à 90 °C sont triturés et traités à l'eau froide à la température de 10-15 °C durant 30-40 minutes en vue de l'élimination des sucres, des acides, des sels et d'autres substances solubles qui rendent difficiles l'extraction de la pectine.

Après blanchiment des fruits ou des résidus pendant 7 minutes par la vapeur ou l'eau chaude, la pectine est extraite par l'eau chaude (80-95°C) acidulée avec de l'anhydride sulfureux de sorte que le pH du mélange soit dans les limites de 1.8-2.7 (Benamara et Agougou, 2003). Cette acidification est surtout nécessaire pour l'hydrolyse de la protopectine. Le chauffage accélère

Chapitre II Généralités sur les pectines et les méthodes d'extraction

l'extraction et inactive les enzymes. Le rapport résidus / eau cité par Benamara et Agougou (2003), représente 1/26, alors que ce rapport peut atteindre 1/50 avec un intervalle du pH de 3.8-4.0 dans les conditions optimales citées par Singthonget *al.* (2005) .

La durée de traitement à l'eau chaude est d'une heure. L'extrait pectique obtenu par pressurage est séparé sur un tambour perforé et purifié de l'amidon, de protéines et autres substances organiques. La pelure subit une deuxième extraction. L'extrait purifié est concentré dans une installation sous vide à la température de 60 °C minimum. Selon Berardiniet *al.* (2005), la solution est chauffée à 90 °C pendant 2,5 h. Cependant les 60 dernières minutes, un chauffage sous vide est employé pour réduire le volume de la solution de 50%.

Après refroidissement, le filtrat est coagulé en utilisant un volume égal d'éthanol à 96% et laissé pendant une heure. La pectine coagulée est alors séparée par filtration, lavée une fois avec de l'éthanol 70% acidulé (0.5% HCl), puis avec de l'éthanol 70% pour neutraliser le pH et finalement avec de l'éthanol 96%. Après quoi, la pectine est séchée à 60 °C dans une étuve de laboratoire (Kratchanova et al., 2004). Pour obtenir un concentré pectique. L'extrait n'est pas séché mais évaporé dans un appareil sous vide pendant 2-3 h jusqu'à une teneur en matières sèches de 18-24 %. On le soumet ensuite à un chauffage de 75-77 °C puis il est emballé hermétiquement dans des boîtes en verre ou métalliques et pasteurisé à 75-80 °C pendant 40-60 min (Benamara et Agougou, 2003).

Étude expérimentale

Matériels et Méthodes

1. Objectif

Dans cette optique, l'objectif de ce travail est de comparer le taux de rendement en pectines de deux variétés d'orange Thomson et Sanguine par l'applications de deux méthodes d'extraction de pectine.

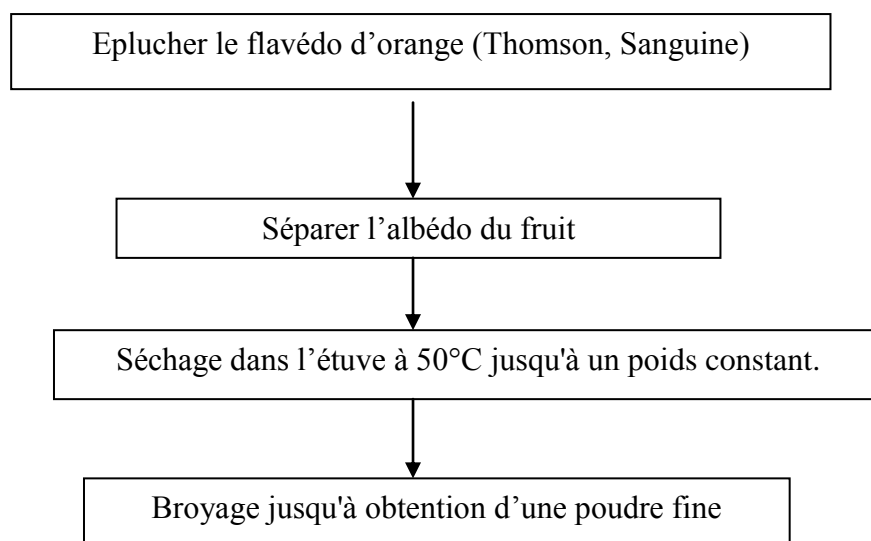
2. Matériel végétal

Les matières premières utilisées dans cette étude sont deux variétés d'oranges (Thomson et sanguine) ; Provenant de la wilaya de Mascara exactement de la région de Mohammadia.

La récolte de l'orange Thomson s'est effectuée pondant le mois de Décembre entre le 16 et le 22, mais dans notre cas la variété utilisée a été conservées au réfrigérateur.

Pour la récolte de l'orange Sanguine elle s'est effectuée le 16 Avril.

- Les oranges on été congelé pour les conservés jusqu'à la date de l'utilisation au laboratoire de l'université de Jijel.
- On a séparé l'écorce de l'orange (mésocarpe), puis avec un couteau, on a éliminé le flavédo et laisser juste de l'albédo.
- Par la suite, on a appliqué un séchage de l'albédo de chaque variété à l'étuve de laboratoire à 50°C jusqu'à obtention d'un poids constant.
- Après le séchage, on a broyé l'albédo de chaque variété avec un mixer Moulinex.



Schémas sur l'obtention de la poudre de l'albédo.

- **expression des résultats**

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$H\% = [(M^2 - M^3) / (M^2 - M^1)] * 100$$

M¹ : la masse du papier aluminium vide.

M² : la masse du papier aluminium + la prise d'essai avant le séchage.

M³ : la masse du papier aluminium + la prise d'essai après le séchage.

H : humidité.

Le pourcentage en matière sèche (MS%) est exprimée selon la formule suivante

$$MS\% = 100\% - \%H$$

4. Extraction de la pectine

4.1. Première méthode (extraction par le traitement acide)

- **Principe**

La pectine est extraite des peaux d'orange Thomson et Sanguine, dans une solution d'acide chaud. Les peaux d'oranges séchées après le prétraitement ont été broyées pendant 20 secondes dans un mixer (Lekbir, 2008).

- **Le mode opératoire :**

Le broyat d'écorces (10 g) de chaque variété est ajouté à deux béchers contenant le même volume de la solution de 200 ml d'acide chlorhydrique (HCL) 0,1 N, puis porté à ébullition à 90 °C pendant 45 minutes.

Les mélanges obtenus ont été prélevés après 6 minutes puis plongés dans de la glace afin d'arrêter le processus d'hydrolyse. Les surnageant sont récupérés après filtration sur une grille pour chaque variété.

La pectine est alors précipitée avec deux volumes d'alcool (éthanol) pour un volume de surnageant. Le précipité obtenu est lavé par un volume d'alcool à 6,6 % puis centrifugé à 6000 tours par minute pendant 30 minutes.

Le culot est ensuite recueilli, une portion de celui-ci est analysée dans une balance pour la détermination de la quantité de pectine extraite des 10 g de broyat.

Le rendement en pectine est exprimé en g/100 g de peaux d'oranges séchées.

3.2.1. Deuxième méthode d'extraction (extraction par un agent complexant)

- **Principe :** selon Kar et al. (1999).

L'extraction des pectines s'effectue à partir d'un matériel finement broyé en milieu aqueux ou faiblement acide, ou encore en utilisant des agents complexants, l'oxalate de sodium (Multon, 1991).

- **Mode opératoire :**

Peser 10g de la poudre de l'albedo de Thomson et 10g de la poudre de l'albedo de Sanguine, ajouter chaque échantillon à chaque bécher contenant 200ml l'eau acidifiée avec de l'HCL jusqu'à un pH= 2.5, puis faire un chauffage à 90°C durant 90 min, avec une agitation continu. Puis on procède à une filtration avec un tissu de type mousseline.

Ajouter l'oxalate d'ammonium (500ml du filtra avec 25ml d'oxalate d'ammonium). Puis faire une agitation pendant 15min.

Laisser stabiliser le filtrat 30min au frais, puis faire filtrer le culot avec un tissu de mousseline.

Presser et laver avec de l'alcool éthanol acidulé.

- **Préparation de l'éthanol acidulé**

Mélanger 55% éthanol avec 6.5% d'HCL avec 38.5% H₂O, Le pH=1.5.

Faire une amélioration par suspension successive dans un volume d'alcool à (80% puis 60%) pour l'élimination de l'HCL.

Ajout de l'acétone v/v pur pour éliminer HCL et l'alcool absorbé par la pectine et pour faciliter le séchage des pectines.

Le rendement de l'extraction est calculé en appliquant la formule suivante (Hosseini et al., 2016)

% rendement = poids de la pectine après séchage (g)/ poids de la prise d'essai (échantillon) (g) × 100

- **Séchage de la pectine**

Les pectines obtenues sont séchées dans une étuve de laboratoire à une température de : 45 °C jusqu'à un poids constant comme indiqué par Constenla et al., (2002).

Après séchage, les pectines encore chaudes et risquant de s'humidifier sont mises préalablement à refroidir dans un dessiccateur, et sont aussi broyées au moyen d'un moulin électrique et conditionnée dans des flacons en verre.

4. Etude qualitative

4.1. Degré d'estérification

- **Principe : selon Silva et al., (2008)**

Le degré d'estérification est déterminé par la méthode de titrage.

- **Mode opératoire**

Humidifier 20mg de pectine sèche de Thomson et la même quantité pour la pectine de la Sanguine avec de l'éthanol, puis solubiliser chacune dans 20 ml de l'eau distillée à une température de 40°C. Après que la dissolution soit complète ajouter 05 gouttes de phénolphtaléine. le mélange est titré avec du NaOH 0.5M jusqu'au l'obtention d'une couleur rose (V¹).

Ajouter 10 ml de NaOH à chaque bécher.

Dans deux tubes à essai verser 10 ml de la solution, puis faire une agitation rapide; laisser reposer 15 min.

Ajouter 10 ml de l'HCL 0.5M à chaque bécher jusqu'à la disparition totale de la couleur rose.

Faire un deuxième titrage avec du NaOH (0.5M) jusqu'à la fin de la saponification (V²).

La DE est calculé selon la formule suivante :

$$DE = \frac{V^2}{V^2 + V^1} * 100$$

Étude expérimentale

Résultats et discussion

1. Extraction

Les résultats de l'extraction réalisée sur l'albédo de l'écorce de l'orange Thomson et Sanguine sont représentés respectivement dans le tableau ci-dessous :

- **Remarque :** 03 essais ont été effectués pour chaque méthode d'extraction

Albédo Rendement en pectine	Thomson			Sanguine		
	Essai (01)	Essai (02)	Essai (03)	Essai (01)	Essai (02)	Essai (03)
La première méthode (traitement acide)	1.5%	0.92%	1.1%	0.61%	0.7%	0.54%
La deuxième méthode (agent complexant)	2.2%	1.3%	1.5%	0.9%	1%	1.1%

Tableau n° 05. Tableau comparatif du taux de rendement de la pectine des deux variétés d'orange par utilisation des deux méthodes d'extraction.

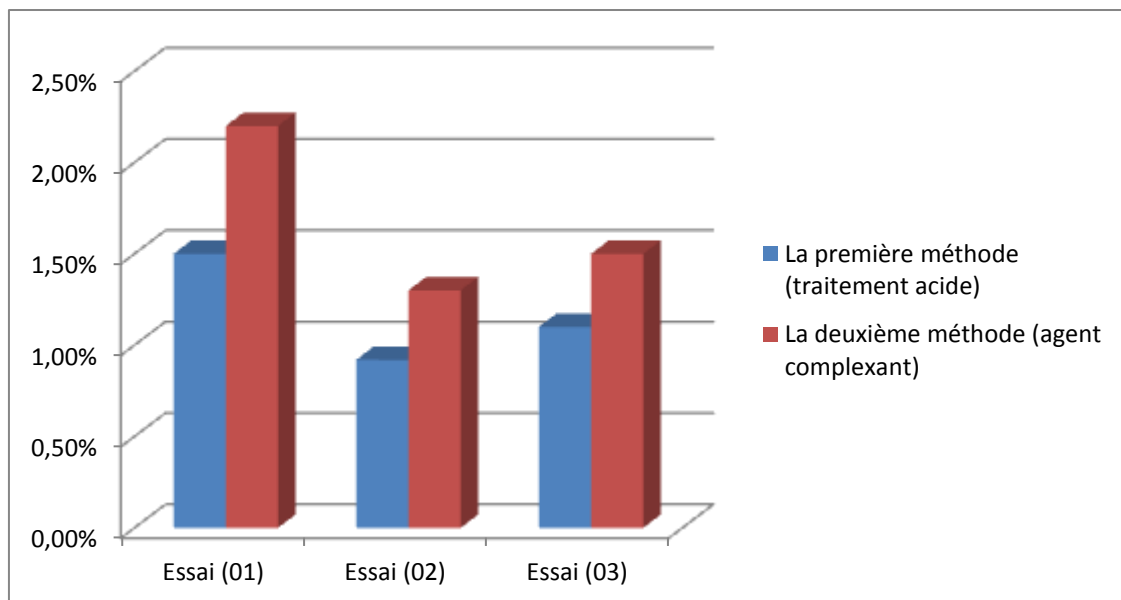


Figure n°12. Rendement d'extraction de la pectine variété Thomson par les deux méthodes.

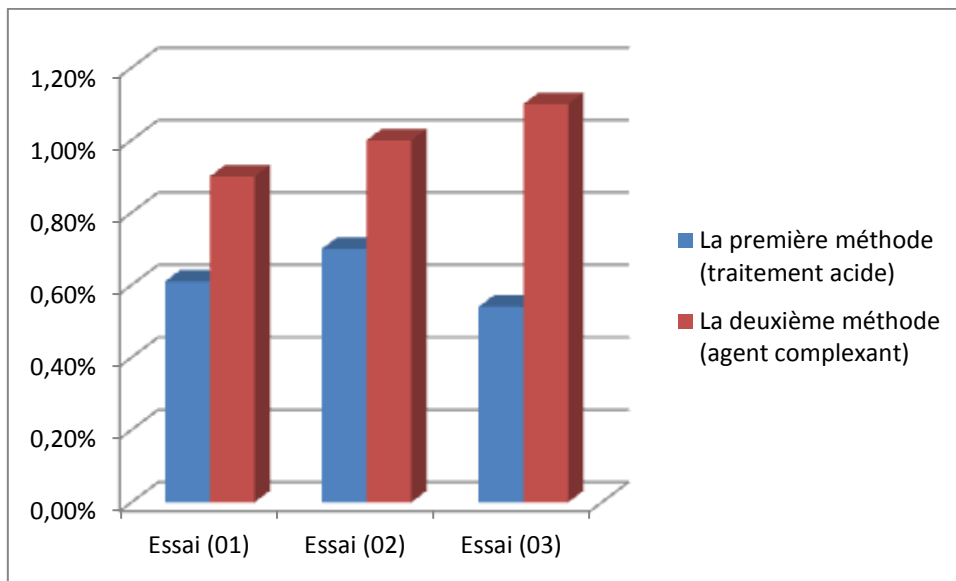


Figure n° 13. Rendement d'extraction de la pectine de la variété Sanguine par les deux méthodes.

2. Humidité

D'après les résultats obtenus, on constate qu'il n'y a pas de différence significative entre les taux d'humidité de l'albédo du Thomson avec une valeur de 79.11%, et celle de l'albédo de la Sanguine avec 74.98%.

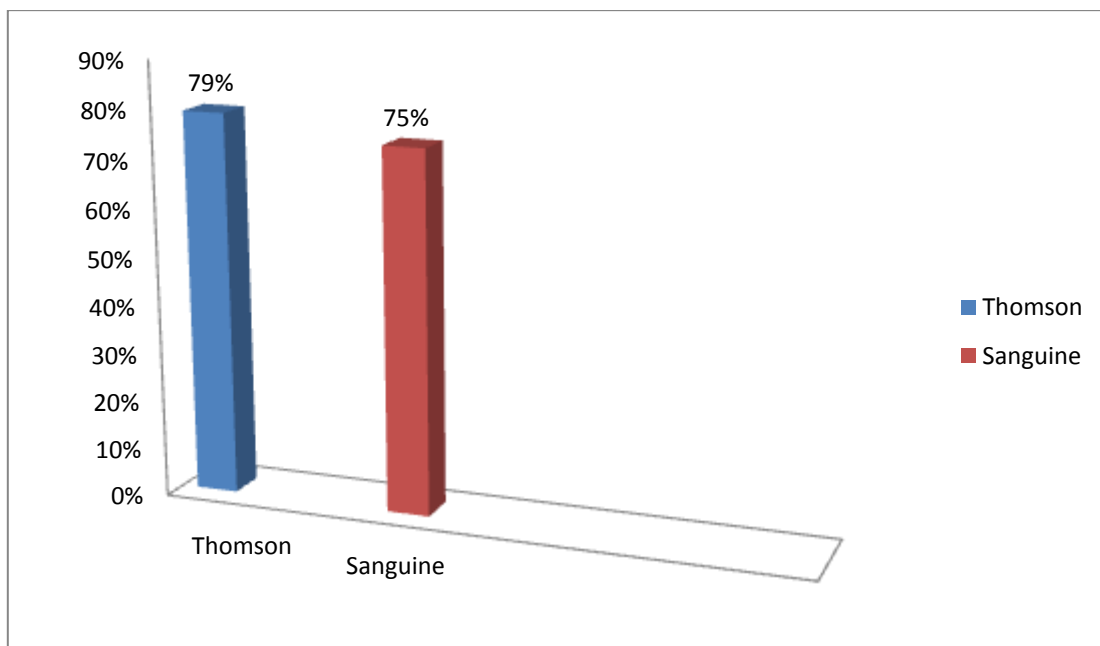


Figure n° 14. Taux d'humidité au niveau des deux variétés Thomson et sanguine

2.1. Matière sèche

On a marqué une perte d'eau importante au niveau des deux variétés d'orange avec :

MS% de l'albédo de l'orange Thomson= 20.89%

MS% de l'albédo de l'orange sanguine= 25.02%

3. Degré d'estérification

Les résultats du degré d'estérification dosé par la méthode de Silva et al (2006) Des deux variétés d'orange sont montrés dans le tableau ci-dessous :

DE	Thomson			Sanguine		
	Essai (01)	Essai (02)	Essai (03)	Essai (01)	Essai (02)	Essai (03)
Pectine (01)	54%	49.2%	52.17%	57.45%	52.9%	53.1%
Pectine(02)	71.42%	70.24%	67.24%	70.55%	69.94%	65.57%

Tableau n° 2. Degré d'estérification de la pectine extraite par les deux méthodes d'extraction.

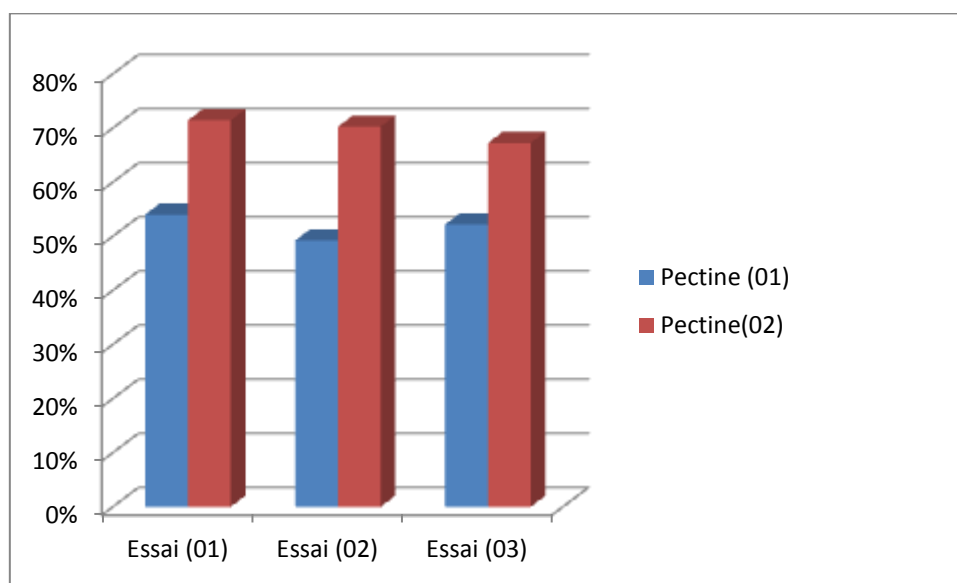


Figure n°15.3. Degré d'estérification des deux pectines de la variété Thomson.

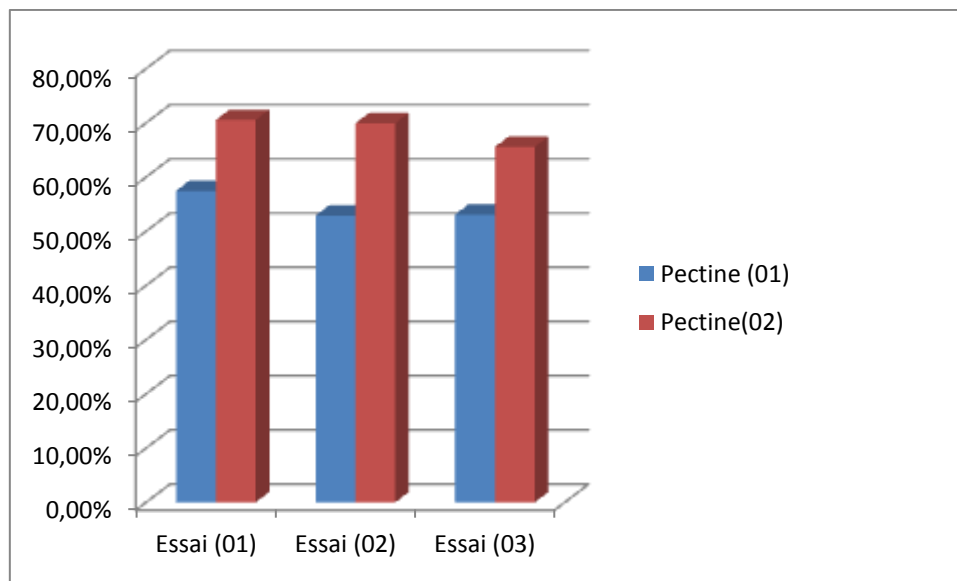


Figure n°16. Degré d'estérification des deux pectines de la variété Sanguine

NB.

Pectine (01) : pectine extraite par la méthode utilisant un traitement acide

Pectine (02) : pectine extraite par la méthode utilisant un agent complexant

Les pectines appartiennent à un des deux groupes définis par leurs degrés d'estérification qui sont exprimés par leur proportion de la fonction ester $-COOCH_3$ par rapport à la fonction acide $-COOH$.

Il existe donc des pectines hautement méthoxylées ou HM dont le degré de méthylation est supérieur à 50 % et des pectines faiblement méthoxylées ou LM dont le degré de méthylation est compris entre 5 et 50 %.

Dans notre cas et d'après les résultats obtenus dans le tableau (n° 2), et compte tenu de leur DE qui est supérieur à 50 %, tous les types de pectines obtenues appartiennent à la catégorie des pectines hautement méthylées.

En revanche, on peut constater que les pectines extraites par la méthode utilisant un agent complexant possèdent un degré de méthylation égal en moyenne à 69.63% pour la variété Thomson et 68.69% pour variété sanguine. Les DE obtenus avec cette méthode sont supérieurs à ceux obtenus avec la méthode par traitement acide, en moyenne 51.79% pour la Thomson et 54.48 pour la sanguine.

Notre étude a été basée sur les méthodes d'extraction de la pectine à partir des deux variétés d'orange Thomson et sanguine.

L'objectif principal de notre travail est une étude comparative entre deux méthodes d'extraction de la pectine, à partir de l'écorce d'orange des deux variétés Thomson et sanguine. Cette dernière, est connue par sa faible valeur marchande ces dernier temps par rapport la Thomson.

Nous avons procédé ainsi à l'extraction et à la détermination du rendement des pectines en utilisant les deux méthodes d'extraction : par un traitement acide (solutions acides comme HCl) et celle par un agent complexant (oxalate d'ammoniums).

Par la suite, on a procédé à la détermination de la qualité de nos pectines comparativement à d'autres pectines notamment à la pectine commerciale extraite par d'autres agents de précipitation (alcool, EDTA, NaOH, etc.).

Selon Crandall et al. (1978), ont découvert une réduction du rendement de pectine dû au séchage des peaux de citron dans des séchoirs rotatoires. Le but de cette étude est en effet la détermination du rendement de pectines.

Le rendement en pectine dépend du type de matières premières et des méthodes de traitements préliminaires. Le processus d'extraction, la variété, et le stade de la maturité peuvent affecter la quantité et la qualité de la pectine extraite (Kar et al., 1999).

Wang et al. (2008), ont étudié le rendement de pectines sur huit variétés d'agrumes, cette étude confirme qu'il y a une variation de la teneur en pectine d'une variété à une autre.

De façon générale, l'écorce fraîche de l'orange contient une teneur en pectine (% de poids frais) de 3.5% à 5.5% (Prasanna et al., 2007).

La première méthode d'extraction par (traitement acide) montre que l'écorce sèche de l'orange Thomson est très riche en pectine avec un taux ≥ 1.5 %, que celle de l'orange sanguine avec un taux ≥ 0.7 %.

Malgré que la deuxième méthode d'extraction par un agent complexant (oxalate d'ammonium) a donné des bons résultats sur le rendement de la pectine surtout de l'orange Thomson, on peut

Discussion

constater que le rendement de la pectine est élevé dans un échantillon (écorce fraîche) frais. (Lekbir et al., 2008).

Nos résultats indiquent que l'humidité est de 79.11% dans l'écorce de l'orange Thomson, par contre le taux est de 74.98% dans l'écorce de l'orange Sanguine, cette faible différence peut être due aux facteurs :génétique car chaque variété à une composition en eau spécifique, ou climatique car l'air sec exerce une pression énorme ce qui devrait entraîner une évaporation quasi instantanée de l'eau, la nature du sol et enfin l'absorbance (Heller et al., 1998).

Par conséquent le taux de la matière sèche s'abaisse quand la teneur en eau augmente, ce qui explique nos résultats, dans l'écorce de la Thomson et Sanguineles taux sont de 20.89% et de 25.02%, respectivement.

Pour la pectine d'écorces d'oranges, différents degrés de méthyestérification : 72 %, 45 % et 30 % sont obtenus par Axelos et al. (1991) et 66 % et 35 % par Lopes da silva (1994).

Par conséquent les résultats obtenus de la première méthode (traitement acide) montrent des valeurs très proches de degré d'estérification de la pectine extraite à partir de l'écorce d'orange Thomson avec $\geq 52.17\%$ et celle de l'orange Sanguine $\geq 53.1\%$.

Selon Klavons et Bennets (1986), la pectine commerciale précipitée par l'alcool présente le DM le plus élevé avec une valeur $\geq 79\%$.

Le degré de méthyestérification de pectine peut varier selon la maturité, la partie, l'origine botanique du fruit et la méthode d'extraction (Dennapa et al., 2006 ; Lopes da Silva et al., 2006).

Banjongsinsiri et al. (2004), ont montré l'effet des enzymes pectiques telles que les pectinéméthyestérasés (PME) qui causent le ramollissement pendant la maturation des fruits.

En effet, les PME sont largement distribuées dans toutes les plantes supérieures, chez les bactéries pathogènes des plantes, et champignons ; et leur fonction est liée à la prolongation du mur de cellules pendant leur croissance et au ramollissement pendant la maturation du fruit par déestérification de la pectine. Cependant, un traitement thermique entre 50 - 70 °C peut également activer les enzymes responsables du ramollissement.

Sahari et al. (2003), ont montré qu'un lavage acide peut diminuer la teneur en cendre et augmenter relativement la teneur en acides galacturoniques, mais a comme conséquence la déestérification des groupements méthyles de la chaîne de l'acide galacturonique.

Discussion

Cela confirme les résultats que nous avons obtenus, avec des degrés d'estérification plus faibles en appliquant en effet la méthode par traitement acide (51.79% pour la Thomson et 54.48 pour la sanguine) par rapport à ceux obtenus par la méthode utilisant un agent complexant qui montre des degrés d'estérification plus importants (69.63% pour la variété Thomson et 68.69% pour variété sanguine).

En ce qui concerne les changements du DM des pectines pendant la maturation, certains chercheurs ont démontré sa diminution de la lamelle moyenne, alors que d'autres n'ont trouvé aucun changement pendant la maturation (Lopes da Silva et al., 2006).

Les pectines, substances polysaccharidiques complexes faisant partie des parois des végétaux, sont depuis longtemps extraites de ces dernières dans l'objectif de les utiliser en industrie agroalimentaire comme agents gélifiant, épaississant, stabilisant et émulsifiant. La quantité ainsi que la qualité de celles-ci dépendent de la variété, du stade de développement et des conditions de leur extraction.

Au terme de notre étude nous avons constaté et confirmé ce qui est rapporté en bibliographie quelle que soit la méthode utilisée. En effet, les rendements en pectine des écorces d'oranges sont très importants.

Avec une extraction par les solvants acides, le taux était un peu faible en pectine (1.5%) pour l'écorce de la Thomson et de (0.61%) pour celle de la Sanguine. Pour cette méthode, le degré d'estérification est élevé 52.17% pour la pectine de l'orange Thomson et 53.1% pour celle de la Sanguine.

Concernant l'autre méthode d'extraction qui est celle des agents complexant, elle a montré un rendement intéressant pour les deux variétés d'orange, pectine de Thomson (2.2%) avec un DE de 71.42%, et pour la pectine de la Sanguine avec un rendement de 1.1% et un DE de 70.55%. Les taux d'humidité pour les deux variétés d'orange est $\geq 75\%$.

Enfin, ce modeste travail reste préliminaire pour mieux valoriser l'intérêt alimentaire et médical de la pectine d'orange. Nous souhaitons confirmer et compléter les résultats par des méthodes analytiques plus performantes.

Au terme de cette étude nous réalisons que beaucoup de travail reste à faire. Nous proposons que ce travail préliminaire soit suivi d'une étude approfondie sur la pectine d'orange que se soit Thomson ou Sanguine avec :

- Une enquête sur la valorisation de l'écorce de l'orange par les algériens dans leurs maisons.
- Évaluation de leurs caractéristiques techno-fonctionnelles.
- Poursuivre les analyses physico-chimiques et toxicologiques sur la pectine de l'orange.
- Rechercher une capacité de transformer la pectine en complément alimentaire pour l'être Humain, et / ou un produit agricole pour les plantes.
- Aussi il faut réaliser une comparaison sur la qualité de la pectine entre la variété de Mascara et celle d'une autre wilaya par exemple Bejaïa.

- (1) Akhtar M., Dickinson E., Mazoyer J. & Langendorff V., (2002). Emulsion stabilizing properties of depolymerized pectin. *Food Hydrocolloids*, 16 (3) : 249-256.
- (2) Alonso-Salces, R. M., Herrero, C., Barranco, A., Berrueta, L. A., Gallo, B., & Vicente, F. (2005). Classification of apple fruits according to their maturity state by the pattern recognition analysis of their polyphenolic compositions. *Food Chemistry*, 93(1), 113-123.
- (3) Axelos M.A.V. & Thibault J.-F., (1991). Influence of the substituents of the carboxyl groups and of the rhamnose content on the solution properties and flexibility of pectins. *International Journal of Biological Macromolecules*, 13 (2) : 77-82.
- (4) Baldan B., Bertoldo A., Navazio L. & Mariani P., 2003. Oligogalacturonide-induced changes in the developmental pattern of *Daucus carota* L. somatic embryos. *Plant Sci.*, 165, 337-348
- (5) Barrera A.M., Ramirez J.A., Gonzalez-Cabriaes J.J. & Vazquez M., (2002). Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp. *Food Hydrocolloids*, 16 (5) : 441-447.
- (6) Benamara S. & Agougou A., (2003). *jus alimentaires , technologie agro-alimentaire*. Office des Publications Universitaires (OPU). Alger, 170p
- (7) Be'lafi-Bako' K., Eszterle M., Kiss K., Nemesto'thy N. & Gubicza L., (2007). Hydrolysis of pectin by *Aspergillus niger* polygalacturonase in a membrane bioreactor. *Journal of Food Engineering*, 78 (2) : 438-442.
- (8) Berardini N., Knödler M., Schieber A. & Carle R., (2005). Utilization of mango peels as a source of pectin and polyphenolics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6 (4) : 442-452.
- (9) Banjongsinsiri P., Kenney J., & Wicker L., (2004). Detection of Vacuum Infusion of Pectinmethylesterase in Strawberry by Activity Staining. *Journal of Food Science (JFS) : Food Chemistry and Toxicology*, 69 (3) : 179-183.
- (10) Brebion G., Carcoue T. et Marc Rauphie J. C., 1999 - *L'histoire des agrumes*. Ed. S.E.V.E, Service des Espaces Verts et de l'Environnement.
- (11) Bonnin E., Le Goff A., Körner R., Vigouroux J., Roepstorff P. & Thibault J.-F., (2002). Hydrolysis of pectins with different degrees and patterns of methylation by the endopolygalacturonase of *Fusarium moniliforme*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1596 (1): 83-94.
- (12) Bourokaa. A. (2012). *Etude biochimique de l'adultération du jus de fruits*. Université de carthage.

- (13) Constenla D., Ponce A.G. & Lozano J.E., (2002). Effect of pomace drying on apple pectin. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35 (3) : 216-221.
- (14) Crandall, P.G., Braddock R.J. & Rouse A.H., (1978). Effect of drying on pectin made from lime and lemon pomace. *Journal of Food Science*, 43 (6) : 1680-1682.
- (15) Dennapa B., Kamonrad R. & Hataichanoke N., (2006). Extraction and Physicochemical Characteristics of Acid-Soluble Pectin from Raw Papaya (*Carica papaya*) Peel. *Chiang Mai J. Sci.*, 33 (1) : 129-135.
- (16) Davies F.S., Albrigo L.G. (1994). Fruit quality, harvesting and postharvest technology. In Citrus. Atherton J., Rees, A., Eds. *Crop Production Science in Horticulture*. CAB International.
- (17) Doran J.B., Cripe J., Sutton M. & Foster B., (2000). Fermentations of pectin-rich biomass with recombinant bacteria to produce fuel ethanol. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 84-86 : 141-52.
- (18) Donato L., (2004). Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques. Thèse Doctorat de l'École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires.
- (19) Fishman M.L., Chau H.K., Hoagland P.D. & Hotchkiss A.T., (2006). Microwave-assisted extraction of lime pectin. *Food Hydrocolloids*, 20 (8) : 1170-1177.
- (20) Gharsallaoui A. ; «Microencapsulation d'un système lipidique par des macromolécules végétales (protéine de pois+pectine)», (2008), Thèse de Doctorat. Université de Bourgogne. France.
- (21) Giannouli P., Richardson R.K. & Morris E.R., (2004). Effect of polymeric cosolutes on calcium pectinate gelation. Part 1. Galactomannans in comparison with partially depolymerised starches. *Carbohydrate Polymers*, 55 (4): 343–355.
- (22) Guillotin S.E., Bakx E.J., Boulenguer P., Schols H.A. & Voragen A.G.J., (2007). Determination of the degree of substitution, degree of amidation and degree of blockiness of commercial pectins by using capillary electrophoresis. *Food Hydrocolloids*, 21 (3) : 444-451.
- (23) Guillotin S.E., Van Loey A., Boulenguer P., Schols H.A. & Voragen A.G.J., (2007). Rapid HPLC method to screen pectins for heterogeneity in methyl-esterification and amidation. *Food Hydrocolloids*, 21 (1) : 85–91.
- (24) Gerhard R., (1993). *Métabolisme des végétaux : physiologie et biochimie*. Édition française. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 218p

- (25) Iglesias M.T. & Lozano J. E., (2004). Extraction and characterization of sunflower pectin. *Journal of Food Engineering*, 62 (3) : 215-223.
- (26) Ishii T. et al., 1999. The plant cell wall polysaccharide rhamnogalacturonan II self-assembles into a covalently cross-linked dimer. *J. Biol. Chem.*, 274(19), 13098- 13104.
- (27) Jacquemond C., Agostini D. et Curk., 2009 - Des agrumes pour l'Algérie, • Bureau d'ingénierie en horticulture et agro-industrie, p 4
- (28) Jourdain J.R., Dublineau I. & Phan G., (2005). Evaluation de l'emploi de la pectine chez les enfants vivant sur les territoires contaminés par le césium. Rapport de Direction de la Radioprotection de l'Homme. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN). 36p
- (29) S.S. Hosseini, F. Khodaiyan, M.S. Yarmand, Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties, *Carbohydr. Polym.* 140 (2016) 59–65.
- (30) Kar F. & Arslan N., (1999). Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydrate Polymers*, 40 (4) : 277–284.
- (31) Klavons Jerome A. & Bennett Raymond D., (1986). Determination of Methanol Using Alcohol Oxidase and Its Application to Methyl Ester Content of Pectins. *J. Agric. Food Chem.*, 34 : 597-599.
- (32) Kratchanova M., Pavlova E. & Panchev I., (2004). The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymers*, 56 (2) : 181–185.
- (33) Laurence D.M. & Bronwen G.S., (2001). Colorimetric Quantification of Carbohydrates. In : *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc (Eds). Section E Carbohydrates : E3.4.1- E3.4.6. 800p
- (34) Laurent M.A. & Boulenguer P., (2003). Stabilization mechanism of acid dairy drinks (ADD) induced by pectin. *Food Hydrocolloids*, 17 (4) : 445–454
- (35) Lekbir.A.,(2008). Extraction et appréciation de la pectine à partir de l'écorce de l'orange et de datte.
- (36) Leroux H. & Schubert E., (1983). Actualités des industries alimentaires et agroalimentaires : Les applications des pectines HM dans les industries agroalimentaires. *Revue des I.A.A* : 615-618.
- (37) Leroux J., Langendorff V., Schick G., Vaishnav V. & Mazoyer J., (2003). Emulsion stabilizing properties of pectin. *Food Hydrocolloids*, 17 (4) : 455–462.

- (38) Levigne S., Thomas M., Ralet M.-C., Quemner B. & Thibault J.-F., (2002). Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a C18 column and internal standards. *Food Hydrocolloids*, 16 (6) : 547-550.
- (39) Liu L., Fishman M. L., Kost J., Hicks K. B ; «Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route». *Biomaterials*, (2003), 24(19), pp. 3333-3343.
- (40) Lopes da Silva J.A., (1994). Rheological characterization of pectin and pectingalactomannan dispersions and gels, PhD dissertation, Catholic University of Portugal, Porto, Portugal.
- (41) Lopes da Silva J.A. & Rao M.A., (2006). Pectins : Structure, Functionality, and Uses. In *Food Polysaccharides and Their Applications*, Second Edition. Edition : Stephen, CRC Press Taylor & Francis Group. Chapter 11 : pp 353-412.
- (42) Matia-Merino L., Lau K. & Dickinson E., (2004). Effects of low-methoxyl amidated pectin and ionic calcium on rheology and microstructure of acid-induced sodium caseinate gels. *Food Hydrocolloids*, 18 (2) : 271–281.
- (43) Mesbahi G., Jamalian J. & Farahnaky A., 2005. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids*, 19, 731-738.
- (44) Messiaen J. & Van Cutsem P., 1994. Pectic signal transduction in carrot cells: membrane, cytosolic nuclear responses induced by oligogalacturonides. *Plant Cell Physiol.*, 35, 677-689.
- (45) Michel B., (2002). Conservation par les sucres : confitures, gelées, fruits sur sucre. In : *Technologies de transformation des fruits. Technique et documentation-Lavoisier* (Ed). Paris, pp 421-425.
- (46) Multon J.L., (1991). Techniques d'analyses et de contrôles dans les Industries AgroAlimentaires. Volume 4 : analyse des constituants alimentaires. Édition Lavoisier-Tech & Doc APRIA. Paris. 476p.
- (47) N'BeMiller J., (2001). Plant Gums. *Encyclopedia of Life Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd. pp 1-5.
- (48) O'Neill A.M., Darvill A.G. & Albersheim P., (2001). Pectic Substances. *Encyclopedia of Life Sciences*, John Wiley & Sons (Ed), pp 1-11.
- (49) Oosterveld A., Beldman G. B., Schols H. A., Voragen A. J. ; «Arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides extracted from sugar beet pulp». *Carbohydrate Research*, (1996), 288(19), pp. 143-153.

- (50) Paquot M., Aguedo M., Combo A. M. M. ; «Analyse structurale des carraghénanes par hydrolyse enzymatique», (2007), Thèse de Doctorat. Université de Bretagne Occidentale. France.
- (51) Panouillé M., Thibault J-F. & Bonnin E., (2006). Cellulase and Protease Preparations Can Extract Pectins from Various Plant Byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society, 54 : 8926-8935.
- (52) PRALORAN C., 1971 - Les agrumes. Ed. éditeur 8348, Paris, n° 5, p. 25.
- (53) Prasanna V., Prabha T.N., and Tharanatha R.N., (2007). Fruit Ripening Phenomena - An Overview-. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47 : 1–19.
- (54) Pranati S., Rishabha M. ; «Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry– an overview». *Indian Journal of Natural Products and Resources* , (2011), 2(1), pp. 10-18.
- (55) Ralet M.C., (2006). Détermination de la structure fine des pectines. Unité : Biopolymères Interactions Assemblages. Département : CEPIA. INRA Nantes. disponible en ligne sur : http://www.nantes.inra.fr/les_recherches/biopolymeres/physico_chimie_et_enzymologie_des_polysaccharides_et_leurs_interactions/determination_de_la_structure_fine_des_pectines.
- (56) Ralet M.C. & Thibault J.-F., (1994). Extraction and characterization of very highly methylated pectins from lemon cell walls. *Carbohydrate Research*, 260 (2) : 283–296.
- (57) Ranveer S.J., Shivalika S. & Reena G., (2005). Microbial pectinolytic enzymes: A review. *Process Biochemistry*, 40 (9) : 2931–2944.
- (58) Sahari M.A., Akbarian A.M. & Manuchehr H., (2003). Effect of variety and acid washing method on extraction yield and quality of sunflower head pectin. *Food Chemistry*, 83 (1) : 43–47.
- (59) Sanchez-Moreno C., Plaza L., de Ancos B., Cano P. (2003). Quantitative bioactive compounds assessment and their relative contribution to the antioxidant capacity of commercial orange juices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 (5), 430-439.
- (60) Schols H.A. & Voragen A.G.J., (2002). The chemical structure of pectins. In : *Pectins and their Manipulation*. Blackwell Publishing Ltd (Ed). UK. Chapter 1 : pp 1-29.
- (61) Shuryo N., (2003). *Pectins and their Manipulation - Book review - Food Research International*, 36 (6) : 643.

- (62) Singthong J., Ningsanond S., Cui S.W. & Goff D.H., (2005). Extraction and physicochemical characterization of Krueo Ma Noy pectin. *Food Hydrocolloids*, 19 (5) : 793-801.
- (63) Sriamornsak P. ; «Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses, A Review», *Silpakorn University International Journal*, (2003), 3, pp. 206-228.
- (64) Suzuki T. et al., 2002. Preparation and isolation of oligogalacturonic acids and their effects in cockscomb (*Celosia argentea* L.) seedlings. *J. Plant Growth Regul.*, 21, 209-215.
- (65) Swingle W.T.P.C. Reece 1967. The botany of *citrus* and its relatives. *In* W. Reuther H.J Webber, and L.D. batchelor [eds.], the citrus industry, Vol. 1, History, world distribution, botany, and varieties, 190-430. University of California, California, USA.
- (66) Thakur B.R., Singh R.K. & Handa A.K., 1997. Chemistry and uses of pectin: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 37(1), 47-73.
- (67) Tillmann S., Roland W., Rob V. & Werner K., (2002). Enzymatic modifications of pectins and the impact on their rheological properties. *Carbohydrate Polymers*, 47 (2) : 99-108.
- (68) Tsoga A., Richardson R.K. & Morris E.R., (2004). Role of cosolutes in gelation of highmethoxy pectin. Part 2. Anomalous behaviour of fructose: calorimetric evidence of sitebinding. *Food Hydrocolloids*, 18 (6) : 921-932.
- (69) Van Cutsem P. & Pino Cabrera J.C., 2008. Composition comprising oligogalacturonans and polycationic saccharides. WO 2008/065151 A1.
- (70) Van Rijssel M., Gerwig G.J. & Hansen T.A., (1993). Isolation and Characterization of an Extracellular Glycosylated Protein Complex from *Clostridium thermosaccharolyticum* with Pectin Methylesterase and Polygalacturonate Hydrolase Activity. *American Society for Microbiology. Applied and Environmental Microbiology*, 59 : 828-836.
- (71) Van Rijssel M., Smidt M.P., Van Kouwen G. & Hansen T.A., (1993). Involvement of an intracellular oligogalacturonate hydrolase in metabolism of pectin by *Clostridium thermosaccharolyticum*. *American Society for Microbiology. Applied and Environmental Microbiology*, 59 : 837-842.
- (72) Wang Y.-C., Chuang Y.-C. & Hsu H.-W., (2008). The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. *Food Chemistry*, 106 (1) : 277-284.
- (73) Watson C.F., Liansheng Z. & DellaPenna D., (1994). Reduction of Tomato Polygalacturonase b Subunit Expression Affects Pectin Solubilization and Degradation

- during Fruit Ripening. American Society of Plant Physiologists. November 1994. The Plant Cell, 6 : 1623-1634.
- (74) Wicker L., Ackerley J.L. & Hunter J.L., (2003). Modification of pectin by pectinmethylesterase and the role in stability of juice beverages. Food Hydrocolloids, 17 (6) : 809–814.
- (75) Willats W.G.T., Knox J.P. & Mikkelsen J.D., 2006. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. Trends Food Sci. Technol., 17, 97-104.
- (76) Yokoi H., Obita T., Hirose J., Hayashi S. & Takasaki Y., (2002). Flocculation properties of pectin in various suspensions. Bioresource Technology, 84 (3) : 287–290.
- (77) Zanchi, D., Konarev, P. V., Tribet, C., Baron, A., Svergun, D. I., & Guyot, S. (2009). Rigidity, conformation, and solvation of native and oxidized tannin macromolecules in water-ethanol solution. The Journal of Chemical Physics, 130(24), 245103-245103- 13.
- (78) Ziad D., Mihir S., Roula M. A. M. ; «Pectin shows antibacterial activity against Helicobacter pylori». Advances in Bioscience and Biotechnology, (2013), 4(2), pp. 273-277.

الملخص

البكتين عبارة عن سكريات موجودة في كل النباتات. بتركيز عالي في بعض الفواكه مثل البرتقال .

هي اليوم معروفة بخواصها الغذائية

هدفنا موجه إلى المقارنة بين عائد بكتين البرتقال الحلو و البرتقال الاحمر باستعمال طريقتين لاستخلاص المطبقة على بياض قشرة البرتقال لكل نوع.

النتائج توضح ان بياض البرتقال لكلى النوعين غني بالماء 79.11 بالمائة ويتكون من كمية كبيرة من البكتين 1.5 بالمائة وايضا عالي الاسترة بدرجة 70.55 بالمائة.

النتائج تسمح لنا باستنتاج ان استخلاص البكتين باستعمال الحمض لا يسمح باستخلاص كامل للبكتين على عكس طريقة العامل المؤثر التي تعمل على استخلاص كمية كبيرة من البكتين.

كلمات المفتاح: البكتين, البرتقال الحلو, البرتقال الاحمر, استخلاص البكتين.

Résumé

Les pectines sont des glucides contenues dans tous les végétaux, en concentration particulièrement forte dans certains fruits comme les oranges. Utilisées à l'origine uniquement pour leur pouvoir texturant, elles sont aujourd'hui reconnues également pour leurs propriétés nutritionnelles

Notre objectif est orienté vers la comparaison entre le rendement de la pectine de l'orange Thomson et Sanguine par l'utilisation de deux méthodes d'extractions appliqué sur l'albédo de chaque variété.

Les résultats montrent que l'albédo des deux variétés est très riche en eau ($\leq 79.11\%$), et contient plus de pectine ($\geq 1.5\%$) hautement estérifiées avec un DE ($\geq 70.55\%$).

Les résultats nous permettent de conclure que l'extraction de la pectine par traitement acide ne permet pas d'extraire toute la pectine de l'orange, par contre la méthode d'extraction par un agent complexant permet d'augmenter le taux d'extraction de la pectine.

Mots clés : pectine, Thomson, Sanguine, extraction.

Abstract

Pectin are glucides present in every plant, particularly concentrated in certain fruits like apples or citrus fruit. Initially used only for their texturing power, their nutritional properties are nowadays acknowledged.

Our goal is oriented comparison between pectin yield of Navel orange and Blood orange with using of two methods of extraction applied on albedo of each variety.

The results watch that the albedo of the two varieties is very rich in water ($\leq 79.11\%$), and composed more pectin ($\geq 1.5\%$) highly esterified with DE ($\geq 70.55\%$).

The results allow us to conclude that the extraction of pectin with acid treatment let not extract all the pectin of orange, on the contrary the extraction with intricate agent allow to increase the rate of pectin extraction

Key word : pectin, Navel, pigmented orange, Extraction.



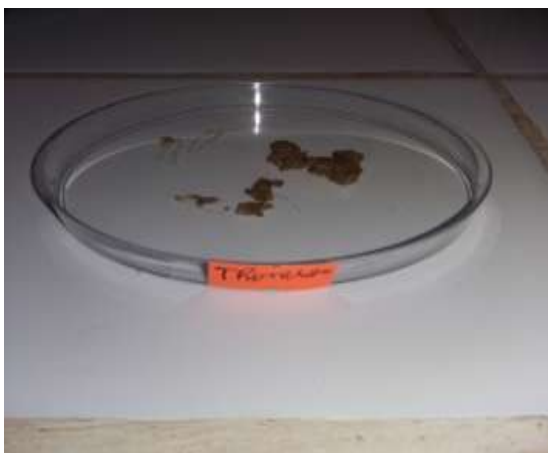
L'écorce de l'orange Thomson en poudre



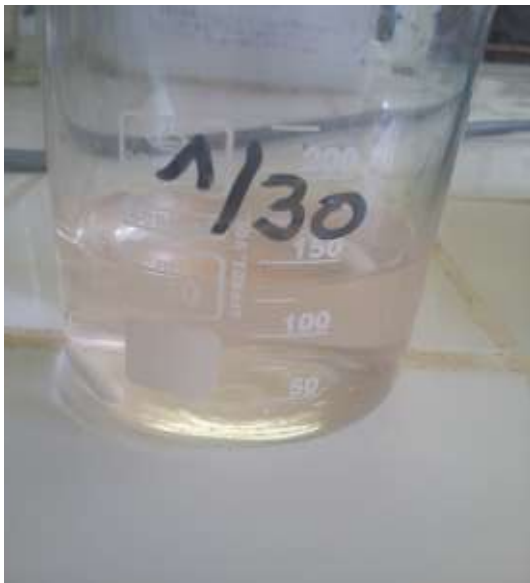
L'écorce de l'orange sanguine en poudre



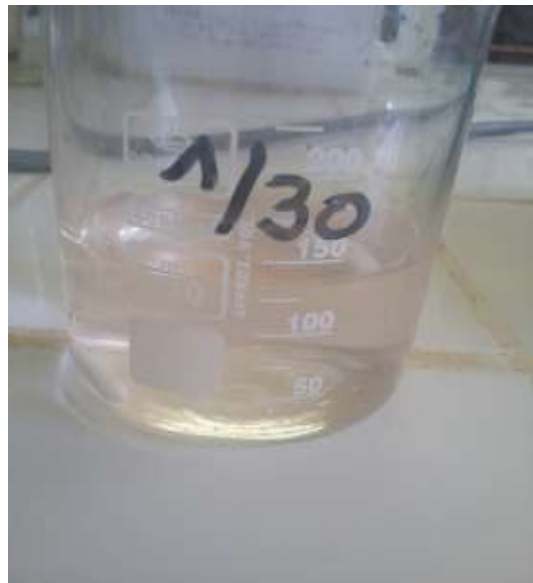
La pectine du Thomson (2^{ème} méthode d'extraction). La pectine du Sanguine (2^{ème} méthode d'extraction).



La pectine du Thomson (1^{ère} méthode d'extraction). La pectine du Sanguine (1^{ère} méthode d'extraction).



Degré d'estérification du Thomson



Degré d'estérification du Sanguine.