

L'AMERTUME DU JUS D'ORANGE NAVEL

par R. HUET

Cet article est extrait des cahiers de la Recherche Agronomique (n° 11-1961),
Sous-direction de la Recherche Agronomique et de l'Enseignement Agricole, Ministère de l'Agriculture.

ROYAUME DU MAROC.

Les oranges Navel ne peuvent être utilisées en conserverie, quelles que soient leurs qualités et l'excellence de leur goût : en effet, une fois leur jus extrait et pasteurisé, il s'y développe à plus ou moins longue échéance, une saveur amère qui peut devenir très désagréable.

Cette propriété malencontreuse présente une importance particulière au Maroc où plus de 25 % des surfaces réservées aux orangers, sont plantées en Navel, surtout Washington et beaucoup moins Thomson. De plus, Washington Navel est à peu près la seule variété à approvisionner le marché entre novembre et janvier.

On comprend alors le handicap des conserveries qui, délaissant bien à regret les Washington Navel, attendent les oranges Hamlin de janvier pour ouvrir leurs portes et limitent ainsi leur activité à cent jours par an.

Quelle est l'origine de cette amertume dans le jus ?

Existe-t-il des moyens pour la combattre ? C'est à ces deux questions que nous allons essayer de répondre en faisant le point des travaux publiés sur ce sujet.

I. LES PRINCIPES AMERS DES NAVEL

En 1841, BERNAY (3) isolait une substance amère des graines d'orange, de citron et de bigarade. Il pensait avoir affaire à un alcaloïde qu'il nomma Limonine.

KOLLER et CZERNY (1936) (13) reprirent ses travaux, trouvèrent la limonine dans les graines d'orange, mais aussi une autre substance amère qu'ils appelèrent isolimonine.

FEIST et SCHULT (1936) (9) trouvèrent alors dans les graines de citron une troisième substance, la citrolimonine. Cependant, KOLLER et CZERNY estimèrent d'après l'identité des poids moléculaires et des pouvoirs rotatoires que limonine et citrolimonine étaient une seule et même substance.

HIGBY (1938) (11) fit paraître une étude fondamentale sur les principes amers des oranges Washington Navel et Valencia. Il isola par extraction au benzène, de la pulpe des oranges Washington Navel, un principe amer identique à l'isolimonine de KOLLER et CZERNY et à partir de la pulpe et des graines d'oranges Valencia un principe amer identique à la limonine.

D'après HIGBY, limonine et isolimonine étaient deux substances très voisines isomères, de formule brute $C_{25}H_{30}O_8$.

Il trouva pour la limonine un point de fusion de $290^{\circ}C$ et pour l'isolimonine, de $264^{\circ}C$. On passait

facilement de l'une à l'autre de ces substances. Par hydrolyse acide de l'isolimonine, HIGBY obtint une substance cristalline identique à la limonine et une substance amorphe, l'acide hexa-hydro-limoninique $C_{25}H_{38}O_9$. KOLLER et CZERNY avaient obtenu ce même acide par hydrogénation de la limonine.

En 1948, EMERSON (8) reprit les travaux de HIGBY. Il retrouva la limonine mais mit en doute l'existence de l'isolimonine. Par contre, il isola des graines d'orange Valencia, de citron et de pomélo une nouvelle substance amère, la nomiline à laquelle il attribua la formule brute $C_{27}H_{34}O_9$ et une substance fondant à $315^{\circ}C$ qu'il appela substance X.

D. V. CHANDLER et J. F. KEFFORD (4) étudièrent en Australie la chimie de la limonine. Ils isolèrent facilement cette substance (1951) mais ne retrouvèrent pas la nomiline. Ils crurent avoir retrouvé la substance X, par oxydation de la limonine. Des études plus approfondies (7) les amenèrent en 1953 à caractériser le produit d'oxydation de la limonine comme étant l'acide limonexique $C_{23}H_{31}O_{10}$. Cette substance existe aussi naturellement dans les oranges Washington Navel.

En résumé, tous ces chercheurs s'accordent sur l'existence de la limonine dans les tissus des oranges Washington Navel et Valencia et dans les graines des fruits de diverses variétés de citrus. Ils ont trouvé de plus quelques substances voisines : isolimonine,

citrolimonine, nomiline, substance X, acide limonexique. Mais ils ne confirment pas mutuellement l'existence de toutes ces substances. Seule la présence de la limonine paraît indiscutable. On peut considérer que le facteur amer fondamental des oranges Washington Navel et Valencia est la limonine. Les autres substances caractérisées par les différents chercheurs sont très voisines et en dérivent. Elles peuvent se former dans le fruit et au cours de l'extraction.

Propriétés de la limonine.

La limonine est insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool et le benzène, beaucoup plus dans l'acétone. Son point de fusion est de 290° C.

La composition de la limonine reste encore mystérieuse. La formule brute $C_{26}H_{30}O_8$ est généralement admise, mais il n'a pas été possible d'établir sa formule développée et encore moins de faire sa synthèse.

On n'a pas trouvé de fonction phénol, aldéhyde ou acide. La saponification en solution alcoolique révèle la présence de deux groupes lactones (11).

Les réactifs habituels des cétones ne réagissent pas, mais il a été possible de préparer une oxime en milieu pyridiné. Le spectre d'absorption infrarouge de la limonine confirme la présence d'un groupe carbonyle (6).

On suppose, par considérations théoriques, que les trois oxygènes restant de la formule brute appartiennent à des éthers cycliques (10). Les mêmes considérations théoriques sur la formule brute ont conduit EMERSON à envisager l'existence de deux doubles liaisons $c = c$ (8). L'examen du spectre infrarouge de la limonine ne révèle pas la présence de ces doubles liaisons. CHANDLER et KEFFORD en déduisent que les carbonnes insaturés de la limonine sont complètement substitués (6).

Les groupes lactones. — Les deux fonctions lactones réagissent avec les alcalis alcooliques en donnant les sels du dihydroxydiacide de la limonine, appelé par EMERSON l'acide limonique (8). Cet acide, non amer, n'est stable que sous forme salifiée, et à pH 3,6 la dilactone se reforme réversiblement.

Par oxydation ménagée de la limonine, GEISMAN et TULAGIN (1946) (10) ont obtenu l'acide limonilique. Le groupe acide libre de cet acide est formé par l'ouverture d'un cycle lactone contenant le groupe acide le plus faible. (EMERSON), CHANDLER et KEFFORD (1951) poursuivant l'oxydation de l'acide

limonilique ont obtenu l'acide limonexique $C_{25}H_{30}O_{10}$. F° 315° C (7). Ils ont montré en outre que cet acide existe naturellement dans les écorces d'orange Washington Navel.

Le groupe acide libre de l'acide limonexique est un nouveau groupe carboxyle qui n'est pas présent dans l'acide limonilique et le cycle lactone ouvert dans l'acide limonilique s'est refermé dans l'acide limonexique (1953).

Le groupe cétone : CHANDLER et KEFFORD (5) ont obtenu par réduction du groupe cétone de la limonine un corps à fonction hydroxyde pour lequel ils ont proposé le nom de limonol $C_{23}H_{32}O_8$.

Cette réaction est confirmée par l'examen du spectre d'absorption en infrarouge (6).

Formation de la limonine :

La limonine, principe amer, ne se forme qu'après l'extraction du jus. Elle ne préexiste dans le fruit que sous forme d'un promoteur hydrosoluble et non amer. Aussi a-t-on pensé que ce précurseur pouvait être l'acide limonique (11). Cet acide, instable, se trouve dans les parois des cellules à jus, dans les membranes intercellulaires, dans l'albedo. Les tissus du fruit sont déchirés au cours de l'extraction du jus et le promoteur non amer, entraîné est dissous dans le jus et se transforme à son contact acide, en dilactone amère. Cette réaction est accélérée par la pasteurisation. Dans l'ignorance où nous sommes de la constitution exacte du principe promoteur, nous le nommerons pour la commodité de l'écriture prélimonine.

Il est bien connu que plus la saison avance, moins le jus d'orange Washington Navel a tendance à devenir amer. Le fait est encore plus net avec les oranges Valencia late dont la prélimonine disparaît au moment de la maturité commerciale. La prélimonine des oranges Washington Navel ne disparaît qu'en fin de saison.

II. LES MOYENS DE COMBATTRE L'AMERTUME

Nous pouvons diviser en trois classes les procédés étudiés pour permettre l'emploi des oranges Navel dans l'industrie des jus de fruits.

1° Les procédés préventifs : ils consistent à éviter l'incorporation de la prélimonine dans le jus.

2° Les procédés curatifs : par lesquels on essaie d'extraire ou de transformer la limonine.

3° Les procédés agronomiques : ils accélèrent le métabolisme de la prélimonine dans le fruit sur l'arbre.

1° Les moyens préventifs.

a) *Choix de fruits très mûrs.* Nous avons vu plus haut que la prélimonine avait tendance à disparaître dans les fruits très mûrs. En fin de saison, c'est-à-dire pour les Washington Navel du Maroc fin janvier-février, il serait possible de préparer des jus d'oranges Washington Navel pasteurisés qui ne présenteraient pas d'amertume. Mais l'intérêt de cette opération est assez mince, car il existe à cette époque une abondance d'oranges d'autres variétés dont l'emploi supprime tout risque de cet ordre pour le conserveur.

b) *Action de la maturation artificielle.* On sait que de nombreux fruits dégagent de l'éthylène pendant la maturation et que l'éthylène accélère les phénomènes de la maturation. L'action ménagée de l'éthylène fait disparaître les dernières traces de chlorophylle sur l'écorce d'orange : c'est la pratique du déverdissage. L'accélération du métabolisme de la prélimonine est réalisable de la même façon et EMERSON (8) obtint de bons résultats en traitant des oranges Navel avec des doses élevées d'éthylène, en chambre de maturation. Mais d'autres saveurs désagréables se formaient alors dans les fruits.

ROCKLAND, BEAVENS, UNDERWOOD (1957) (16) ont décrit un autre procédé de maturation accélérée, visant aussi à la disparition de la prélimonine. Les fruits sont soumis à l'action de régulateurs de croissance, hydrazyde maleique, 2-4-D, acide naphthalène acétique, acide indolacétique 2,4,5 T.

On leur applique un fongicide, — acide sorbique, borax, acide déhydroacétique — et ils sont emballés dans des récipients perméables aux gaz à 25° C et à une humidité relative de 75 à 90 %. Ceci pendant une période variable de 7 à 20 jours.

Malheureusement, nous n'avons pas de renseignements sur la qualité du jus de ces fruits.

2° Les moyens curatifs.

a) *Absorption de la prélimonine.* Les expériences réalisées au laboratoire des Fruits et Légumes de Pasadena en Californie (1) ont montré qu'en faisant passer du jus d'orange Navel sur des charbons à fort pouvoir absorbant, on pouvait retenir la prélimonine et la limonine. La perte de saveur du jus après ce traitement n'était pas exagérée.

Un brevet de D. E. PRICHETT (15) décrit une méthode basée sur le même principe : le jus d'orange est additionné d'un solvant organique qui dissout la limonine. On sépare la pulpe de la phase liquide qu'on fait passer sur du charbon actif, de la terre d'infusoires ou de la bentonite. Le solvant résiduel est évaporé et on réincorpore la pulpe. L'auteur précise que l'aspect, le goût et la qualité du jus restent inchangés.

b) *Les procédés chimiques :* la saponification d'une solution alcoolique de limonine donne les sels alcalins de l'acide limonique qui ne sont pas amers. C'est en se basant sur cette réaction que H. E. SWISHER (18) a mis au point la préparation d'une poudre de jus d'orange Washington Navel : on ajuste le pH du jus frais dès l'extraction à 5-7. On le concentre, le dessèche et on ajoute de l'acide citrique à la poudre de jus de façon à obtenir, après reconstitution du jus, un pH de 3,4 à 4,5.

c) *Les procédés enzymatiques :* les essais de désamérisation réalisés au laboratoire de Pasadena en Californie (1) avec des préparations pectolytiques ont donné de bons résultats. Ces préparations sont de deux ordres : soit d'origine fongique (pectinol), soit à partir de tomates. Le mode d'action de ces préparations est discuté. On peut envisager l'hypothèse d'une enzyme spécifique capable de dégrader la limonine. Cependant, les auteurs pensent plutôt que les enzymes pectolytiques agissent en modifiant l'équilibre colloïdal du jus. L'action désamérisante s'accompagne d'une clarification et les auteurs ont remarqué que plus le produit était pulpeux au départ, plus la désamérisation était efficace. Ils ont observé des jus de Navel qui, conservés non pasteurisés à + 3° C, se clarifiaient sous l'action de la pectine méthylestérase normalement présente dans les jus, et perdaient leur amertume. La clarification enzymatique ferait passer la limonine de la phase colloïdale à une phase solide insoluble dont l'amertume n'est plus sensible.

L'action du pectinol sur la limonine est à rapprocher de son action sur la naringine du pomélo (S. V. TING) (15).

Un mode de désamérisation très différent est décrit dans un brevet russe (2) : le produit à traiter est additionné de jus de chou ou de pomme, d'acides citrique et ascorbique et d'eau oxygénée. Il est maintenu à une température de 45° C jusqu'à disparition de l'amertume. Ce procédé consisterait donc à oxyder la limonine par l'intermédiaire d'une peroxydase.

Les procédés curatifs aussi bien que préventifs ne satisferont qu'à moitié les conserveurs, soucieux de ne

pas se lancer dans des techniques qui relèvent plus du laboratoire que de l'industrie. Aussi, voudront-ils bien accorder toute leur attention aux procédés agronomiques.

3° Les procédés agronomiques.

Les orangers sont sensibles à différentes maladies et il est nécessaire de les greffer sur un porte-greffe robuste qui donne au greffon sa résistance. Là ne s'arrête pas l'influence du porte-greffe. Il modifie aussi la morphologie et la composition des fruits.

L'influence du porte-greffe sur l'amertume des jus d'orange Navel a été étudiée en Californie, par MARSH et CAMERON (1950) (14). Ces auteurs trouvèrent pour des fruits de même maturité des différences très importantes d'amertume, suivant les porte-greffes utilisés.

Les porte-greffes qui donnèrent les meilleurs résultats furent par ordre décroissant :

- le Pomélo,
- le Poncirus trifoliata,
- l'Oranger,
- le Bigaradier,
- l'Oranger Navel,
- le Rough Lemon.

L'amertume de jus d'orange provenant d'arbres greffés sur pomélo est presque nulle à maturité commerciale. La qualité générale des jus est bonne. Avec le porte-greffe Trifoliata, les fruits doivent être cueillis bien mûrs. Alors, l'amertume n'est pas sensible et la qualité du jus est excellente. Avec le porte-greffe Bigaradier, l'amertume ne disparaît que très tard dans la saison. La qualité du jus est bonne. Le Rough Lemon donne les plus mauvais résultats, et quelle que soit la maturité, l'amertume ne disparaît jamais.

Les chercheurs australiens KEFFORD, CHANDLER et LYNCH ont repris ces études. Ils ont obtenu les résultats suivants par ordre d'amertume croissante :

- Porte-greffe : Poncirus trifoliata ;
- Tangerine Cléopâtre ;

- Porte-greffe : Oranger Parramata ;
- Oranger ;
- East Indian ;
- Lime Douce ;
- Rough Lemon ;
- Lime Kusae.

Le meilleur porte-greffe est trifoliata, aussi bien en ce qui concerne l'amertume que la qualité générale des fruits : rendement en jus, teneur en sucre, équilibre sucre/acidité. Rough Lemon et Lime Kusae provoquent une forte amertume.

Ces découvertes ont abouti à des applications pratiques immédiates et les nouvelles plantations d'oranges précoces en Nouvelle-Galles du Sud sont faites en Washington Navel greffées sur Trifoliata.

Dans 90 % des plantations marocaines, les orangers sont greffés sur Bigaradier. Ce porte-greffe augmente la résistance des arbres à la gommose ; il forme avec les orangers une association très sensible à la tristeza, mais cette maladie apparue en Amérique, en Australie et en Afrique du Sud a, jusqu'ici, épargné le Maroc.

Malheureusement le Bigaradier est un porte-greffe favorable à l'amertume et c'est la raison pour laquelle les oranges Navel ne peuvent être utilisées par les conserveurs marocains.

Que donnerait Poncirus Trifoliata, dont l'utilisation s'est révélée si efficace en d'autres pays ?

Poncirus Trifoliata donne des associations aussi résistantes à la gommose que le Bigaradier ; il est sensible à l'exocortis et il faudrait utiliser des greffons indemnes de cette virose. Par contre, il est tolérant à la tristeza et bien que cette qualité ne soit pas déterminante au Maroc pour le moment, elle mérite qu'on y porte attention. Son emploi est possible et il rendrait à l'économie agrumicole marocaine l'immense service de permettre l'utilisation des oranges Navel dans l'Industrie des Jus de Fruits.

R. HUET,

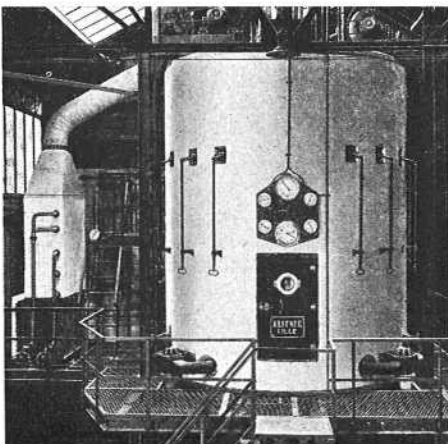
*Institut Français de Recherches
Fruitières Outre-Mer (I. F. A. C.)*

BIBLIOGRAPHIE

1. ANONYME. — *Improved Products Made from Navel Oranges.* Report of the Chief of the Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, Agric. Res Adm. US. Dep. of Agric. 1950.
2. ANONYME. — *Procédé russe de désamérisation des produits d'agrumes.* Rev. Cons., vol. 9, n° 2, p. 84, fév.-mars 1954.
3. BERNAY. — 1841. Cité d'après HIGBY. Réf. n° 11, p. 3013.
4. CHANDLER, B. V. et KEFFORD, J. F. — *The Chemistry of Bitterness in orange Juice. 1° An Oxydation Product of Limonin.* The Austr. Journ. of Science, vol. 13, n° 4, février 1951.
5. CHANDLER, B. V. et KEFFORD, J. F. — *The Chemistry of Bitterness in Orange Juice. 2° The Ketone Group. of Limonin.* The Austr. Journ. of Science, vol. 14, n° 1, p. 24-25, août 1951.
6. CHANDLER, B. V., KEFFORD, J. F. et WILLIS, J. B. — *The Chemistry of Bitterness in Orange Juice. 3° Infra red Spectra of*

Limonin and some Derivatives. The Austr. Journ. of Science, vol. 14, n° 1, p. 55-56, août 1951.

7. CHANDLER, B. V. et KEFFORD, J. F. — *The Chemistry of Bitterness in Orange Juice. 4° Limonexic acid.* The Austr. Journ. of Science, vol. 16, n° 1, p. 28-29, août 1953.
8. EMERSON, O. H. — *The Bitter Principle in Navel Orange.* Food Technol., vol. III, n° 7, p. 248-250, 1949.
9. FEIST, K., SCHULT, H. — 1936. Cités d'après HIGBY, R. H. Réf. II, p. 3013.
10. GEISSMAN, T. A. et TULAGIN, V. — *Some Observations on the Chemistry of Limonin.* J. Org. Chem., 11, 760, 1946.
11. HIGBY, R. H. — *The Bitter Constituents of Navel and Valencia Oranges.* J. of Am. Chem. Soc., 60, 3013-3018, 1938.
12. KEFFORD, J. F., CHANDLER, B. V. et LYNCH, L. J. — *Influence du porte-greffe sur l'amertume du jus d'orange Navel.* Conférence faite aux séances de la Commission Scientifique et Technique de la Fédération Internationale des Producteurs de Jus de Fruits, sous la rubrique : Derniers progrès dans la préparation et la conservation des jus de fruits. Paris 23-24, mars 1953.
13. KOLLER, C. et CZERNY, H. — 1936. Cités d'après HIGBY, R. H., réf. n° 11, p. 3013.
14. MARSH, G. L. — *Bitterness in Navel Orange Juice.* Food Technol., vol. 7, n° 4, p. 145-150, avril 1953.
15. PRICHETT, D. E. — *Debittering Navel Orange Juice.* U. S. Br. n° 2 816 033, 10 déc. 1957.
16. ROCKLAND, L. B., BEAVERS, E. A. et UNDERWOOD, J. C. — *Debittering of Citrus Fruits.* U. S. Br. n° 2 816 835, 17 déc. 1957.
17. SIDDAPPA, G. S. et BHATIA, B. S. — *Effect of Method of Extraction of Juice on the Development of Bitterness in Preserved Orange Juice.* Food Technol., vol. 13, n° 7, p. 349-351, juillet 1959.
18. SWISHER, H. E. — *Control of Navel Bitter in deshydrated Juice Products.* U. S. Br. n° 2 834 689, 13 mai 1958.
19. TING, S. V. — *Enzymic Hydrolysis of Naringin in Grapefruit.* Agr. and Food Chem., vol. 6, p. 546-549, juillet 1958.



KESTNER

7, rue de Toul, Lille (Nord)

Téléph. : 57-34-60 et la suite.

ÉVAPORATEURS

pour jus de fruits avec récupération des arômes

SÈCHEURS-ATOMISEURS

pour fabrication d'extraits solubles en poudre

Sécheur-Atomiseur