

Variation de la teneur en Naringine du jus de pomélo par rapport à la technologie de fabrication

par **A. BUFFA** et **P. BELLENOT**

Laboratoire de Recherches de la Sojufruit à Boufarik (Algérie).

La naringine appelée aussi 7 β néohesperidoside est le 2-0-L rhamnosyl D glucoside (1) découvert en 1857 par de VRY dans les fleurs de pomélo de Java (2) ; sa synthèse a été réalisée en 1928 par K. W. ROSENMUND et ensuite par SHINODA et SATO (3), (4).

Sa formule est $C_{27}H_{32}O_{14}$: la formule structurale, décrite par HOROWITZ en 1961, est indiquée dans le tableau 1 (3). Séchée à 110° C (anhydre) son point de fusion est 171° C ; cristallisée, elle retient 6 molécules d'eau et son point de fusion tombe à 83° C (5). Elle se présente alors sous forme de petits cristaux agglomérés en étoiles, de couleur jaunâtre, fig. 2.

Les caractères chimiques et physiques sont rapportés dans le tableau 3.

L'aglycone de la naringine est la naringénine (5-7-4' trihydroxyflavanone) liée par le carbone 7 à une molécule de glucose elle-même liée à une molécule de rhamnose ; l'ensemble naringénine et glucose est appelé prunine.

Bien que la naringine soit plus soluble en milieu basique avec un maximum à pH 9, le jus de pomélo peut en contenir une bien plus grande quantité que 0,06 % et BRAVERMAN a supposé que le glucose naturel du jus se combine avec le glucoside donnant origine à un glucose-glucoside facilement hydrosoluble qui, dans la plante, est retiré temporairement du métabolisme jusqu'à sa fixation dans la partie du fruit où il doit être utilisé (6).

La naringine est plus amère que la

quinine ; son goût persiste et peut être décelé à des dilutions dépassant 1 pour 10.000 ; sa présence dans le pomélo donne le goût caractéristique amer, mais il faut avoir soin d'éviter que ce glucoside n'abonde dans le jus naturel, car dans ce cas celui-ci ne serait pas consommable.

La naringine est employée comme substitut de la quinine dans les « tonic

drinks » et aussi dans un certain nombre de préparations pharmaceutiques, mais le but de ce travail est de déceler et d'étudier la réduction de la naringine dans le jus de pomélo, plutôt que son utilisation.

La désamérisation du jus de pomélo par les enzymes d'origines fongiques et pectiques, peut être effectuée en hydrolysant la naringine en naringé-

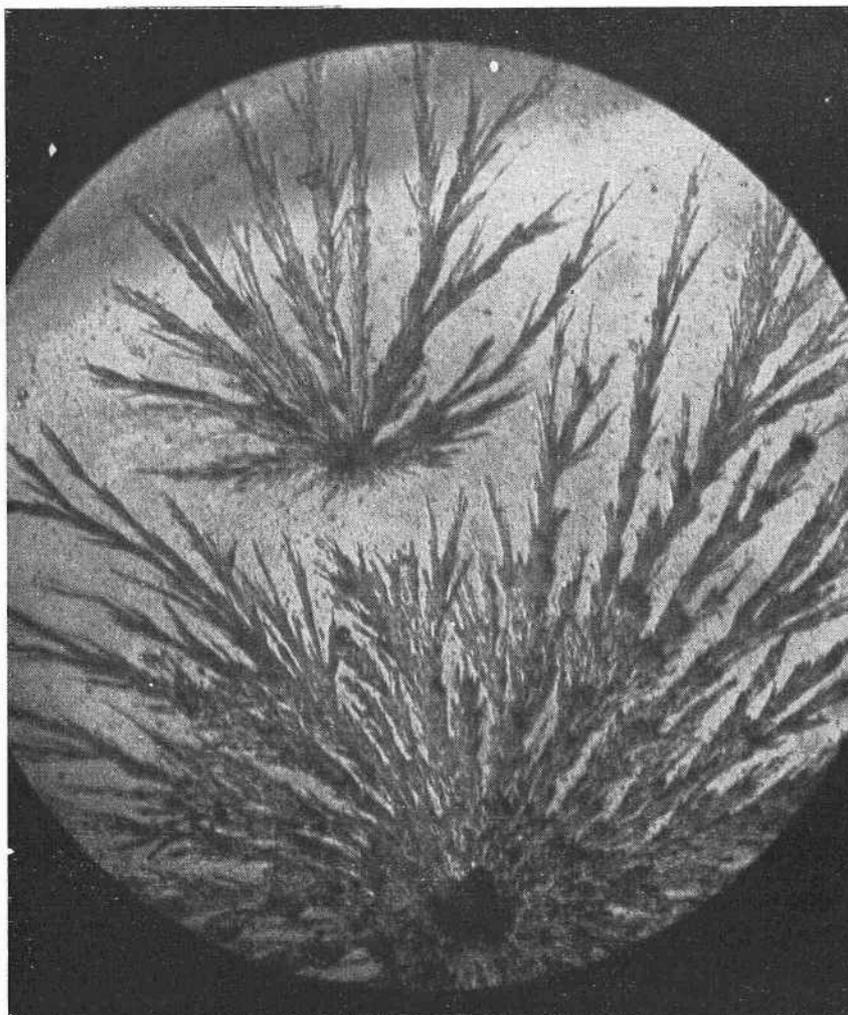


PHOTO 1. — Cristaux de Naringine
(grossissement : 60 diamètres).

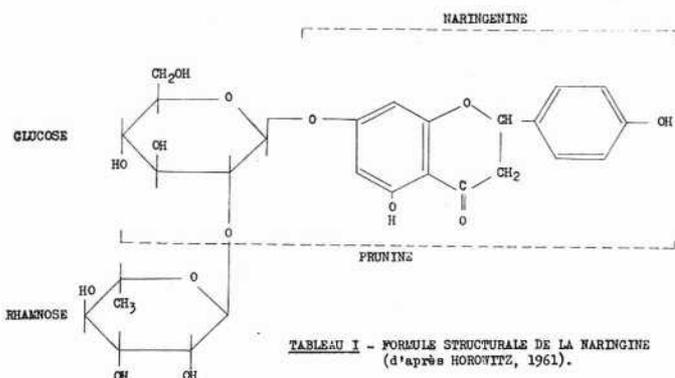


TABLEAU III

CARACTERES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE LA NARINGINE

| FORMULE ET POIDS MOLECULAIRE | SYNONYMES | FORME ET COULEUR | GOUT | SOLUBILITES | POINT DE FUSION | FLUORESCENCE | INDICE DE ROTATION |
|---|---|---|--------------|---|---|--------------------------------|--|
| Anhydre : C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄ PM = 580,53 Cristallisé : C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄ , 6H ₂ O | 7β Néohesperidosine 2-O-L- Rhamnosyl D - Glucoside Aurantine Hesperidine de de VRY | cristaux jaunâtres en forme d'aiguilles, groupés en étoile | très amer | - très peu soluble à l'eau froide - plus soluble à l'eau chaude - soluble à l'alcool et à l'acétone - insoluble dans l'éther | Anhydre : 171°C Cristallisé : 83°C | U V : néant Na : ocre | Lévoogyre [α] _D ¹⁸ = 62°2' |

nine, glucose et rhamnose ; il n'est pas nécessaire de compléter l'hydrolyse, car la naringénine et la prunine sont très peu amères (7), (2), (4).

On a préféré cependant rechercher les moyens de baisser, pendant la fabrication du jus, le contenu en naringine extraite, plutôt que d'opérer une

déclenchement de fermentations parallèles difficiles à contrôler. En plus les coûts de fabrication seraient sensiblement augmentés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Extraction.

KESTERSON et HENDRIKSON (3) préconisent l'extraction de la naringine des peaux broyées de pomélo, tout d'abord à l'aide d'alcool éthylique à 95° pendant 24 heures, puis, après filtration, à l'aide d'eau additionnée de 2 p. mille de chaux pendant 2 heures, et reprise du résidu par l'eau chaude à 70° C. Les filtrats réunis sont évaporés sous vide à 1/9 de leur volume initial, puis refroidi à 2-5° C pendant 2 ou 3 jours. Pendant cette période les cristaux de naringine précipitent et sont séparés par décantation.

POORE (5) chauffe les peaux broyées avec quatre parties d'eau à 90° C pendant 5 mn et les reprend après pressage avec deux parties d'eau. Les extraits obtenus sont bouillis avec 1 p. cent de kieselguhr, filtrés, évaporés sous vide à 1/9 de leur volume initial. Le concentré estensemencé par quelques cristaux de naringine, refroidi et le glucoside récupéré comme précédemment.

HIGLY dans un brevet U. S. A. de 1947 (5) traite les peaux broyées avec un excès de chaux pour précipiter les éléments végétaux coagulables. Le pH est ajusté à 9-11 par addition de soude caustique à 25 p. cent et l'en-

semble est agité pendant 30 mn. La pulpe est pressée et le liquide d'extraction est ramené à un pH de 4-5 par addition d'acide chlorhydrique, puis laissé au repos jusqu'à cristallisation de la naringine.

Les cristaux obtenus par ces diverses méthodes sont impurs et contiennent environ 80 % de naringine.

Après une série d'essais, la méthode de POORE a été choisie, pour sa simplicité et sa facilité d'application en comparaison des autres procédés. A remarquer que l'extraction selon POORE est intéressante pour des essais de laboratoire, mais ne serait pas souhaitable pour des applications in-

TABLEAU VI

Teneur moyenne en naringine des jus de divers citrus

| Variété | Naringine % | Observations |
|--|-------------|---|
| POMELO (Citrus Paradisi-MACF) variété : MARSH SEEDLESS | 0,02 à 0,08 | La teneur en naringine des jus de pomelos à chair colorée est généralement plus faible que celle des fruits à chair blonde. |
| POMELO (Citrus Paradisi-MACF) variété : THOMPSON PINK | 0,01 à 0,05 | |
| PAMPLEMOUSSE (Citrus Grandis (L) Osbeck) | 0,05 à 0,1 | |
| ORANGE AMERE DE CHINE (Citrus Aurantium SSP Myrtifolia Ker - Gawi) | 0,01 à 0,03 | |

TABLEAU V

Teneur en naringine des diverses parties du pomelo

| Parties du fruit | Pourcentage des diverses parties du fruit | Pourcentage de naringine dans les diverses parties du fruit | Pourcentage de naringine par rapport à la quantité totale contenue dans le fruit |
|------------------------------|---|---|--|
| FLAVEDO * | 5 - 9 % | 0,5 à 0,9 | 6 à 8 |
| ALBEDO * (avec membranes) | 25 - 36 % | 1,4 à 2,1 | 75 à 85 |
| JUS (tamisé) | 25 - 35 % | 0,02 à 0,08 | 1 à 3 |
| PULPE | 10 - 16 % | 0,10 à 0,18 | 4 à 6 |
| PEPINS (broyés) | 1,7 - 4 % | 0,9 à 1,2 | 4,5 à 6 |

* - la séparation des deux parties s'est révélée difficile et quelque peu imprécise.

dustrielles, en raison d'un rendement peu élevé.

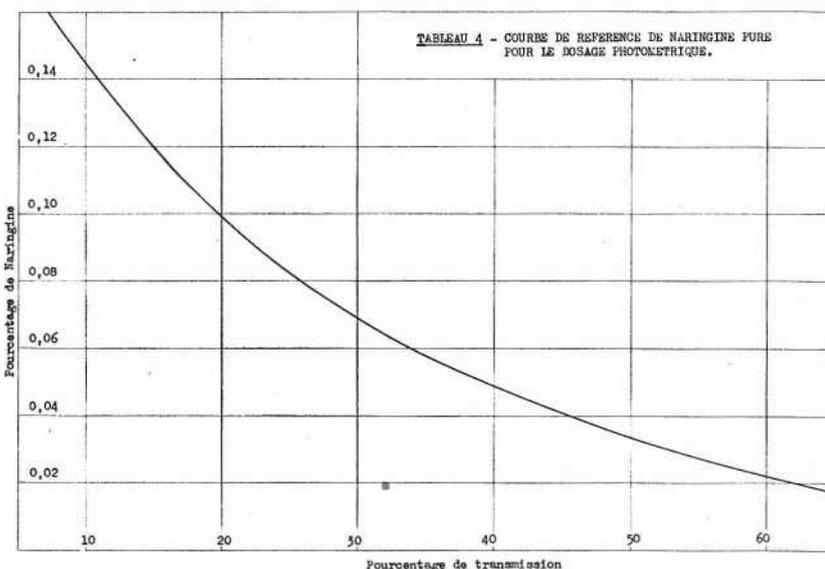
Les cristaux impurs à 80 % environ de naringine ont été dissous dans l'eau bouillante, déféqués à l'acétate neutre de plomb et l'excès de plomb précipité par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée a été soumise à évaporation lente à 65° C, les cristaux précipités ont été dissous une seconde fois dans l'alcool et, après filtration la dernière cristallisation s'est effectuée à 2°-3° C. La naringine obtenue par décantation et centrifugation est comparable à la naringine que l'on trouve dans le commerce.

Dosage.

La méthode utilisée est celle décrite par DAVIS (4) basée sur la coloration jaune prise par une solution de naringine en milieu sodique.

On a opéré de la manière suivante :

Dans un tube à essais calibré on ajoute 0,2 cm³ de jus à 10 cm³ de



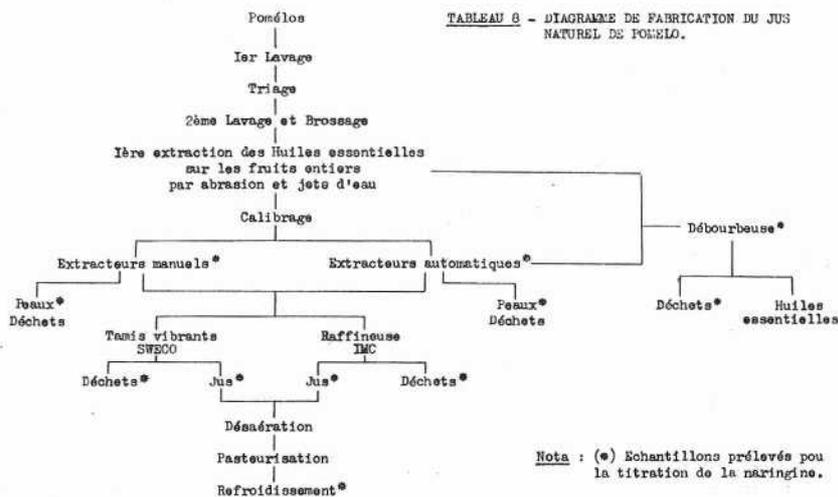
diéthylèneglycol et avec cette solution on tare le photocolimètre avec un filtre violet ($\lambda \times 4200 \text{ \AA}$) ; l'addition ultérieure de 0,2 cm³ de soude caustique 4 N, donne une coloration jaune

qui s'intensifie rapidement jusqu'à 7 mn, puis plus lentement arrive à son maximum, pour rester ensuite stable après environ 15 mn. Les valeurs observées à la même longueur d'onde

TABLEAU VII

Caractères analytiques du jus de pomelo en fonction de la date de cueillette

| Date | Variété | Naringine % | Extrait sec réfractométrique % | Acidité en acide citrique % | Rapport ext. sec acidité | sucres réducteurs % | Saccharose % | Sucres totaux % | Acide asc. en mg % de jus |
|----------|----------|-------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|--------------|-----------------|---------------------------|
| 5.10.61 | MARSH | 0,082 | 9,80 | 1,87 | 5,25 | 4,65 | 2,85 | 7,5 | 46,6 |
| 19.10.61 | SEEDLESS | 0,080 | 9,60 | 1,85 | 5,20 | 4,50 | 2,70 | 7,2 | 41,3 |
| 23.11.61 | " | 0,070 | 12,57 | 2,48 | 5,06 | 6,0 | 3,70 | 9,7 | - |
| 6.12.61 | " | 0,053 | 12,25 | 2,63 | 4,65 | 5,65 | 3,45 | 9,1 | 42,0 |
| 8.12.61 | " | 0,050 | 10,50 | 2,20 | 4,77 | 4,50 | 3,20 | 7,7 | - |
| 14.12.61 | " | 0,052 | 11,55 | 2,44 | 4,73 | 5,30 | 3,40 | 8,7 | 39,2 |
| 29.12.61 | " | 0,049 | 11,58 | 2,28 | 5,07 | 5,30 | 3,60 | 8,9 | 47,5 |
| 18.1.62 | " | 0,036 | 11,86 | 2,09 | 5,67 | 5,70 | 3,60 | 9,3 | 40,2 |
| 31.1.62 | " | 0,045 | 12,01 | 2,24 | 5,36 | 5,90 | 3,60 | 9,5 | 37,7 |
| 12.2.62 | " | 0,048 | 11,89 | 2,15 | 5,52 | 5,20 | 4,10 | 9,3 | - |
| 14.2.62 | " | 0,035 | 11,37 | 2,01 | 5,60 | - | - | - | - |
| 26.2.62 | " | 0,040 | 11,50 | 2,05 | 5,70 | - | - | - | - |
| 28.2.62 | " | 0,039 | 12,89 | 2,39 | 5,39 | 6,50 | 3,70 | 10,2 | 35,1 |
| 1.3.62 | " | 0,032 | 11,50 | 2,30 | 5,0 | - | - | - | - |
| 14.3.62 | " | 0,030 | 12,31 | 1,95 | 6,31 | 6,30 | 3,70 | 10,0 | 32,3 |
| 1.4.62 | " | 0,027 | 9,89 | 1,62 | 6,10 | - | - | - | - |



donnent origine à une courbe de référence (tableau 4) construite à partir de solutions contenant des quantités connues de naringine pure.

Résultats analytiques.

Les diverses parties du pomélo ont été analysées, et les moyennes obtenues sont mentionnées dans le ta-

bleau 5. Dans le tableau 6 le pourcentage de naringine contenue dans le jus de plusieurs variétés d'agrumes est indiqué. Il a été aussi observé que la teneur en naringine varie suivant la maturité du fruit (8), (9) et on a essayé d'établir un rapport entre ces deux valeurs dans le tableau 7, mais il est évident qu'avant de pouvoir en tirer

quelque conclusion il faut prolonger les recherches pendant plusieurs campagnes.

En tout cas, dans la formation et l'accumulation de la naringine dans les agrumes, le rôle joué par le sucre et le pH est d'importance primordiale, même s'il n'est pas encore bien déterminé.

PARTIE INDUSTRIELLE

Influence de la technologie de fabrication sur le contenu en naringine du jus de pomélo.

Dans le tableau 8, est illustré le diagramme de fabrication du jus naturel pasteurisé de pomélo et sont indiqués les points de la ligne où les échantillons pour la détermination quantitative de la naringine ont été prélevés.

Le dosage a été effectué sur le jus sorti des extracteurs automatiques du type Pipkin pour des fruits d'un diamètre allant jusqu'à 11 cm ; pour les agrumes d'un diamètre supérieur, sur le jus sorti des extracteurs manuels à toupies roulantes, sur les pulpes et

(1) La naringine pure utilisée dans cette recherche pour établir la courbe standard de comparaison est produite en Suisse et en Allemagne ; dans les autres pays on trouve de la naringine à 80 p. cent.

TABLEAU IX
Contenu en naringine du jus de pomélo prélevé dans les diverses parties de la ligne de fabrication

| Appareillages | Naringine % | | |
|---|-------------|---------|---------|
| | Minimum | Maximum | Moyenne |
| Extracteurs automatiques (type Pipkin) pour fruits jusqu'à 11 cm Ø | 0,03 | 0,08 | 0,055 |
| Extracteurs manuels avec toupies roulantes pour fruits >11 cm Ø | 0,05 | 0,09 | 0,07 |
| Pulpes et huiles essentielles en solution aqueuse en provenance des extracteurs automatiques avant de passer à la débourseuse | 0,1 | 0,2 | 0,15 |
| Déchets de la débourseuse (pulpe et eau) | 0,15 | 0,20 | 0,175 |
| Jus sorti du tamis vibrant SWECO (trous Ø 0,7 cm) | 0,04 | 0,08 | 0,06 |
| Déchets du tamis vibrant SWECO | 0,10 | 0,12 | 0,11 |
| Jus sorti de la raffineuse (trous Ø 0,5 mm) serrage moyen | 0,04 | 0,095 | 0,0675 |
| Déchets de la raffineuse serrage moyen | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Jus sorti de la raffineuse desserrée | 0,04 | 0,092 | 0,066 |
| Déchets de la raffineuse desserrée | 0,098 | 0,10 | 0,099 |
| Jus sorti de la raffineuse serrée au maximum | 0,04 | 0,095 | 0,0675 |
| Déchets de la raffineuse serrée au maximum | 0,10 | 0,13 | 0,115 |
| Jus après pasteurisation | 0,04 | 0,08 | 0,06 |
| Peaux broyées - déchets | 0,7 | 1 | 0,85 |

huiles essentielles en solution aqueuse provenant des mêmes extracteurs automatiques avant de passer à la débourseuse et sur le déchet sortant après séparation de l'huile essentielle.

Le diagramme habituel de fabrication prévoit un passage de jus dans un extracteur continu à vis (raffineuse) avec serrage réglable. Les échantillons

de jus et de déchet ont été prélevés de la raffineuse normalement serrée (rendement moyen en jus 27-32 p. cent), desserrée (rendement moyen 22-27 p. cent) et serrée au maximum (rendement moyen 31-37 p. cent).

Comparativement, le jus après extraction a été passé dans un tamis vibrant du type Sweco en supprimant la

raffineuse à vis et l'analyse a été effectuée sur le jus tamisé et le déchet ; le rendement en jus a été de 25-30 p. cent.

Les derniers dosages ont été effectués sur le jus après pasteurisation et sur les déchets de peaux broyées avant élimination.

Les contenus en glucoside ont été mentionnés dans le tableau 9.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

On a déterminé expérimentalement qu'un contenu en naringine de 0,03 à 0,07 p. cent donne au jus naturel de pomélo un goût caractéristique amer, mais qu'au-dessus de cette quantité le jus devient de qualité inférieure et au-delà de 0,10 p. cent de glucoside le degré d'amertume est tellement élevé que le jus ne peut plus être considéré comme commercialisable.

Les résultats publiés permettent de réaliser un certain nombre d'observations et suggestions :

— la nécessité de l'emploi d'une matière première à juste point de maturité et l'expérimentation agricole d'autres variétés d'agrumes, moins riches en

naringine que la Marsh Seedless, mais sans négliger les caractères chimiques (extrait sec, acidité, sucres, acide ascorbique), et le rendement industriel en jus ;

— l'utilité d'éliminer du diagramme de fabrication les opérations de mélange pulpe-jus, les extractions trop poussées, l'incorporation de flavedo et surtout d'albedo au jus, l'écrasement des pépins et de faciliter et d'accélérer au maximum la séparation de la pulpe par tamis vibrant ou extracteurs à vis, pas trop serrés.

Il a été aussi relevé qu'un jus tamisé immédiatement après extraction contenait 0,0675 de naringine, contre 0,082

s'il est tamisé après 15 mn. Le même jus, tamisé après 6 h de contact avec la pulpe, contenait 0,085 p. cent de glucoside.

En conclusion, si l'emploi des fruits à juste point de maturité, l'application correcte des technologies de fabrication, la vitesse des opérations industrielles et l'utilisation des machines automatiques, sont les conditions pour éviter qu'on dépasse la limite de « sécurité » de la teneur en naringine dans les jus de pomélo, il faut aussi ne pas oublier que l'amélioration des caractères organoleptiques des jus naturels dépend en grande partie de la qualité et des caractères chimiques de la matière première.

Communication présentée au 6^e Congrès International d'Agrumiculture méditerranéenne (Nice, Mai 1962) Section Industrie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TRESSIER and JOSLYN. — Fruit and Vegetable. *The Avi Publishing Company*, 1961.
- (2) THOMAS (D. W.), SMYTHE (C. V.), LABBEE (M. D.). — Enzymatic Hydrolysis of Naringin the bitter principle of Grapefruit. *Food Research*, vol. 23, n° 6, novembre-décembre 1958.
- (3) KESTERSON (J. W.), HENDRICKSON (R.). — Naringin, a bitter principle of grapefruit. *Univ. Florida Agric. Exp. Sta. Gainesville*, bull. n° 545, janvier 1953.
- (4) HUET (R.). — Influence du mode d'extraction sur l'amertume du jus de pomélo. *Fruits*, vol. 16, n° 7, 1961.
- (5) BRAVERMAN (J. B. S.). — Citrus Products. *Interscience Publishers inc.*, New York, 1949.
- (6) BRAVERMAN (J. B. S.). — La composition chimique de l'Orange. *Revue Hadar*, rapportée sur *Fruits et Primeurs de l'Afrique du Nord*, février 1942.
- (7) GRIFFITHS (F. P.) and LIME (Bruce J.). — Debitting of grapefruit Products with Naringinase. *Food Technology*, vol. 13, n° 8, août 1959.
- (8) LIME (B. J.), STEPHENS (T. S.), GRIFFITHS (F. P.). — Processing Characteristics of Colored Texas grapefruit. *Journal of the Rio Grande Valley Horticultural Society*, vol. X, 1956.
- (9) TRESSLER, JOSLYN and MARSCH. — Fruit and vegetable juice. *The Avi Publishing Co Inc*, New York, 1939.
- (10) SELTENE NATURSTOFFE. — Fluka A. G. Chemische Fabrik. *Bichs S. G.*, Suisse, 1961.
- (11) LIME (B. J.), STEPHENS (T. S.), GRIFFITHS (F. P.). — Production of Canned Pulp Fortified Red Grapefruit Juice. *Agricultural Research Service*, U. S. Department of Agriculture, 2-12 janvier 1958.