

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

Université ABDERRAHMANE MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Alimentaires

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER

Filière : Biologie

Option : Alimentation et Technologie Alimentaire

Présenté par

M^{elle} Ouarda DJAOUDENE

Thème

**Etude de l'évolution de la composition et des propriétés
antioxydantes de confitures d'oranges au cours
de la conservation**

Soutenu le: 17/05/2015

Devant le Jury composé de :

M^r ZAIDI Farid

Professeur

Univ.de Bejaia

Président

M^{elle} LOUAILECHE Hayette

Professeur

Univ.de Bejaia

Rapporteur

M^{me} AIT BRAHAM Lila

M.C. A

Univ.de Bejaia

Examinatrice

M^r KATI Djamel Edine

M.C. A

Univ.de Bejaia

Examineur

Année universitaire : 2014/2015

Remerciements

En préambule à ce mémoire, j'adresse mes remerciements les plus sincères tout d'abord au « Bon Dieu » le plus puissant, qui m'a donné santé, courage et volonté pour mener à terme ce modeste travail.

Toute mon estime et ma respectueuse gratitude vont à Madame le Professeur LOUAILECHE, directrice de ce mémoire, pour avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir encouragé et suivi dans mon travail, ainsi que pour la qualité de son encadrement, sa constante disponibilité, ses conseils, sa gentillesse et qui m'ont permis d'élargir mes connaissances.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur ZAIDI d'avoir accepté de présider le jury d'examen de ce mémoire, à Madame le Docteur AIT BRAHAM et à Monsieur le Docteur KATI, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Qu'ils trouvent dans ces phrases l'expression de mon profond respect.

J'aimerais témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur le Docteur TOUATI qui m'a soutenu dans la réalisation de ce travail, je le remercie pour ses conseils, ses encouragements et son aide précieuse.

Je suis particulièrement reconnaissante à mademoiselle SACI pour son aide, je la remercie pour sa gentillesse, sa sympathie et ses conseils.

Ces remerciements ne seraient pas complets si n'apparaissait pas tous les membres du laboratoire de Biochimie Alimentaire et en particulier madame BESSATI que j'ai eu l'occasion de côtoyer durant mon travail et qui contribuent, par leur bonne humeur, à créer un cadre de travail agréable.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon cher père que la clémence de Dieu soit sur lui.

A la plus merveilleuse mère, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour ses sacrifices et son soutien.

A mes sœurs et mes frères.

A toute ma famille et mes amis.

A toutes les personnes qui me sont chères...

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

Synthèse bibliographique

I. L'orange 3

I.1. Composition et valeur nutritive..... 3

I.2. Antioxydants de l'orange 3

I.2.1. L'acide ascorbique 4

I.2.2. Les caroténoïdes 5

I.2.3. Les composés phénoliques..... 5

I.3. Propriétés bénéfiques des oranges 9

II. La confiture 10

II.1. Définition 10

II.1.1. La confiture proprement dite 10

II.1.2. La confiture extra 10

II.2. Constituants..... 10

II.2.1. Fruit 11

II.2.2. Glucides 11

II.2.3. Pectines 11

II.2.4. Acides organiques 12

II.2.5. Autres additifs 12

II.3. Technologie de fabrication des confitures.....12

III. Impact des conditions de la conservation sur la qualité de la confiture 13

III.1. Les acides organiques.....	13
III.2. Les glucides	13
III.3. L'acide ascorbique.....	14
III.4. Les caroténoïdes	15
III.5. Les acides aminés libres	16
III.6. Les composés phénoliques	18
III.7. Le brunissement non enzymatique	18
<i>Etude expérimentale</i>	
Matériel et méthodes	21
I. Echantillonnage	21
II. Evaluation des paramètres physico-chimiques	21
II.1. L'acidité titrable.....	21
II.2. L'indice réfractométrique	22
II.3. La teneur en 5-hydroxymethylfurfural	22
II.4. La teneur en glucides totaux	23
II.5. La teneur en acides aminés libres	23
III. Dosage des antioxydants.....	24
III.1. L'acide L-ascorbique.....	24
III.2. Les caroténoïdes totaux	24
III.3. Les composés phénoliques	24
III.3.1. Préparation des extraits	24
III.3.2. Dosage des polyphénols totaux.....	25
III.3.3. Dosage des flavonoïdes totaux.....	25
IV. Détermination des activités antioxydantes	26
IV.1. Activité anti-radicalaire.....	26

IV.2. Pouvoir réducteur	26
V. Analyse statistique	27
Résultats et discussion	28
I. Effet de la conservation sur les caractéristiques physico-chimiques d'une confiture d'orange	28
I.1. L'acidité titrable	28
I.2. L'indice réfractométrique.....	30
I.3. La teneur en 5-hydroxymethylfurfural.....	32
I.4. La teneurs en glucides totaux.....	34
I.5. La teneur en acides aminés libres.....	37
II. Effet de la conservation sur les substances bioactives d'une confiture d'orange	39
II.1. L'acide L-ascorbique	39
II.2. Les caroténoïdes	42
II.3. Les polyphénols totaux	45
II.4. Les flavonoïdes	47
III. Effet de la conservation sur l'activité antioxydante d'une confiture d'orange.....	49
III. 1. Activité antiradicalaire	49
III. 2. Pouvoir réducteur	51
IV. Etude des corrélations entre les paramètres analysés	53
Conclusion.....	57
Références bibliographiques.....	59
Annexes	73

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

ANOVA : Analyse de la variance (Analysis Of Variance).

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

EAA : Equivalent acide ascorbique

EAC : Equivalent acide chlorogénique

EAG : Equivalent acide gallique

EQ : Equivalent quercétine

HMF : Hydroxyméthylfurfural

LSD : Least Significant Difference

ppds : La plus petite différence significative

PPO : Polyphénol oxydase

ROS : Reactive oxygen species

rpm : Rotation par minute

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Structures chimiques de quelques caroténoïdes de jus d'orange	6
2	Structures chimiques des acides phénoliques identifiés dans l'orange	7
3	Structures chimiques de quelques flavonoïdes des oranges	8
4	Evolution des teneurs en sucres totaux de la confiture de noix de coco au cours de la conservation	14
5	Les voies de la dégradation de l'acide ascorbique et les produits dérivés	15
6	Schéma de la dégradation des caroténoïdes	16
7	Réaction de Maillard, et formation d'HMF	20
8	Evolution de l'acidité titrable de la confiture d'orange au cours du stockage	29
9	Evolution de l'indice réfractométrique de la confiture d'orange au cours du stockage	31
10	Evolution de la teneur en HMF de la confiture d'orange au cours du stockage	33
11	Evolution de la teneur en glucides de la confiture d'orange au cours du stockage	36
12	Evolution de la teneur en acides aminés libres de la confiture d'orange au cours du stockage	38
13	Evolution de la teneur en acide ascorbique de la confiture d'orange au cours du stockage	41
14	Evolution de la teneur en caroténoïdes de la confiture d'orange au cours du stockage	43
15	Evolution de la teneur en polyphénols totaux de la confiture d'orange au cours du stockage	46
16	Evolution de la teneur en flavonoïdes de la confiture d'orange au cours du stockage	48

17	Evolution de l'activité antiradicalaire de la confiture d'orange au cours du stockage.	50
18	Evolution du pouvoir réducteur de la confiture d'orange au cours du stockage.	52

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I	Composition et valeur nutritive de l'orange	4
II	Variations des teneurs en acides aminés libres (mg/100g) d'une confiture d'abricot au cours du stockage	17
III	Teneurs en polyphénols totaux des confitures conservés à 25 °C	18
IV	Evolution des caractéristiques physico-chimiques de la confiture d'orange après 30jours de conservation.	40
V	Evolution des substances bioactives et les activités antioxydantes de la confiture d'orange après 30jours de conservation.	54
VI	Corrélations entre les paramètres physico-chimiques de la confiture d'orange.	55
VII	Corrélations entre les antioxydants et l'activité antioxydante de la confiture d'orange.	56

Introduction

INTRODUCTION

Les confitures, entre autres conserves de fruits, sont une alternative viable à l'exploitation économique des fruits. Ces dérivés de fruits peuvent présenter un avantage en raison de l'augmentation de la consommation des fruits durant toute l'année, permettant d'une meilleure façon d'augmenter l'apport en antioxydants.

Au cours de ces dernières années, diverses études ont démontré que l'intérêt des antioxydants naturels et leurs répercussions sur la santé humaine et nutrition a considérablement augmenté. Les fruits et leurs dérivés sont une source majeure d'antioxydants. Ces composés démontrent une grande capacité de capture des radicaux libres et de prévention des maladies chroniques, cardio et cérébro-vasculaires, oculaires, neurologiques et certains types de cancers (Liu *et al.*, 2000).

La conservation des aliments comprend un ensemble de traitements qui visent à éviter ou à réduire les altérations oxydatives, enzymatiques et microbiennes du produit, afin de prolonger la durée de vie de l'aliment. Toutefois, les conditions adoptées lors du stockage des aliments peuvent provoquer des altérations de leur composition quantitative et qualitative ; par conséquent, leur qualité nutritionnelle pourrait baisser. Pour cela, une conservation appropriée doit être adoptée afin d'éviter les détériorations organoleptiques et de permettre ainsi une bonne préservation des différents constituants des aliments.

Plusieurs études ont montré l'impact des conditions de stockage sur la stabilité des dérivés de fruits. L'étude menée par Zafrilla *et al.* (2001) indique des pertes de la teneur en flavonoïdes d'une confiture de framboise, comprises entre 40 et 50% après 6 mois de stockage à 20°C. Rababah *et al.* (2011) ont enregistré la dégradation des composés bioactifs de la confiture d'orange ; la teneur en polyphénols totaux est diminuée de 27% après 5 mois de conservation à 25°C. Une autre étude rapportée par Masur *et al.* (2014) est focalisée sur la stabilité d'une confiture de fraise ; une diminution de 95% de la teneur en acide ascorbique a été constatée après 6 mois du stockage à température ambiante.

En Algérie, peu de travaux ont été rapportés sur la conservation des confitures. Par conséquent, la présente étude est consacrée à l'évaluation de l'impact des

conditions de conservation sur la composition et quelques propriétés antioxydantes de confitures à base d'oranges et suivre leur évolution au cours de la conservation à 25 et 35°C pendant 30jours.

Dans ce travail deux parties ont été traitées :

- La première concerne une synthèse bibliographique où sont présentés la composition de l'orange et de la confiture, et l'impact des conditions de conservation sur la qualité des confitures.
- La deuxième partie est l'étude expérimentale qui vise à déterminer les effets des conditions de conservation (durée et température) sur les caractéristiques physico-chimiques (acidité titrable, degré brix, teneurs en glucides, hydroxymethylfurfural et acides aminés libres), les teneurs en substances bioactives (polyphénols totaux, flavonoïdes, acide ascorbique et caroténoïdes totaux) et les activités antioxydantes (activité anti-radicalaire et pouvoir réducteur) de la confiture d'orange.

Synthèse bibliographique

I. L'orange

Les agrumes représentent l'une des récoltes de fruits les plus importantes du monde; ils sont consommés généralement frais ou sous forme transformés en raison de leur valeur nutritive et de leur saveur particulière. Par conséquent, la culture des oranges est devenue un secteur économique intéressant à travers le monde en particulier aux Etats-Unis, Brésil, Mexique, Pakistan et la plupart des pays méditerranéens. Un pourcentage élevé de la production d'orange (70%) est utilisé pour fabriquer des produits tels que le jus ou la confiture (Martín *et al.*, 2010).

L'orange est l'espèce de citrus la plus importante. C'est un véritable aliment, qui contribue à l'équilibre nutritionnel par sa richesse en nutriments essentiels et en principes actifs indispensables au bon fonctionnement du métabolisme (Benaïche, 2001).

I.1. Composition et valeur nutritive

L'orange présente une composition diversifiée. Elle contient très peu de fibres, de protéines et de lipides mais elle représente une excellente source de vitamine C et une bonne source des vitamines A (rétinol), B3 (nicotinamide), B5 (acide pantothénique) et B6 (pyridoxine) (tableau I).

I.2. Antioxydants de l'orange

Un antioxydant peut être défini comme toute substance capable de neutraliser les radicaux libres, et prévenir ou réduire les dommages causés par eux, avant qu'ils réagissent avec des cibles biologiques. Certains de ces antioxydants sont produits de façon endogène (enzymes, molécules de faible poids moléculaire). Les antioxydants non enzymatiques sont obtenus à partir de l'alimentation (Moure *et al.*, 2001).

Les agrumes sont importants en raison de leurs propriétés nutritionnelles et antioxydantes. Les oranges contiennent plus de 170 composés phytochimiques; ces derniers ont un pouvoir antioxydant élevé et des effets bénéfiques pour la santé (Wang *et al.*, 2006).

Tableau I: Composition et valeur nutritive de l'orange (Souci *et al.*, 1994).

Composants	Moyenne*	Intervalle	Densité nutritive** (g/MJ)
Eau (g)	85,70	84,30 -87,20	477,86
Protéines(g)	1,00	0,80 -1,30	5,68
Lipides (g)	0,20	0,10 -0,37	1,12
Glucides(g)	8,25	-	46,00
Minéraux(g)	0,48	0,38 -0,57	2,68
Fibres (g)	1,60	-	8,92
Acides organiques(g)	1,13	-	6,30
Vitamine C (mg)	49,35	39 -65	275,18
Vitamine A (µg)	320	240-360	1784,32
Vitamine B3 (µg)	300	200 -500	1672,80
Vitamine B5 (µg)	240	200 -310	1338,24
Vitamine B6 (µg)	104	-	579,90

(*): Valeur moyenne par 100g de matière comestible; (**): La densité nutritive d'un composé nutritif d'un aliment est le rapport entre la teneur en ce composé (g) et l'énergie totale fournie par l'aliment (en mégajoules).

I.2.1. L'acide ascorbique

L'acide ascorbique est la forme réduite de la vitamine C. Il possède deux isomères: l'acide L-ascorbique et l'acide D-ascorbique. Seule la forme L est métabolisée de façon efficace chez l'Homme (Sekli-Belaidi, 2011). Chimiquement, il a une structure apparentée à celle des hexoses qui est constituée d'un cycle lactone portant une fonction ène-diol et deux fonctions alcool. La plupart des mammifères sont capables de synthétiser la vitamine C au niveau du foie ou des reins; cependant, ce n'est pas le cas de l'Homme qui doit assurer ses besoins *via* une alimentation riche en fruits (Haleng *et al.*, 2007).

L'acide ascorbique a des propriétés antioxydantes et métaboliques importantes aussi bien chez les végétaux que chez les animaux. C'est un excellent piègeur des radicaux libres et peut protéger divers substrats biologiques (protéines, acides gras, ADN) de l'oxydation par une neutralisation des espèces réactives de l'oxygène (Jacob

et al., 2000). Il inhibe également la peroxydation lipidique en régénérant la vitamine E à partir de la forme radicalaire tocophéryl issue de sa réaction avec des radicaux lipidiques (Chepda *et al.*, 1999). La vitamine C contribue au bon fonctionnement du système immunitaire ; elle est impliquée dans la synthèse du collagène et des globules rouges et joue un rôle de promoteur de l'absorption du fer (Haleng *et al.*, 2007).

I.2.2. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont une grande famille de composés isoprénoïdes de couleur jaune, orange à rouge foncé. Ce sont des composés à longue chaîne (tétraterpènes) qui incluent les carotènes contenant seulement les atomes de carbone et d'hydrogène (α - et β -carotènes) et les xanthophylles (lutéine, zéaxanthine) qui portent au moins un atome d'oxygène (Kiokias, 2004). Leur structure peut être acyclique, comme elle peut présenter un ou deux cycles (Lee *et al.*, 2004). Les structures chimiques de quelques caroténoïdes sont illustrées dans la figure 1.

Leur importance en tant que composants nutritionnels est également bien reconnue; certains caroténoïdes sont des précurseurs de la vitamine A, ont une activité antiradicalaire significative. Ils sont particulièrement efficaces contre l'oxygène singulet, un état excité de l'oxygène et les maladies dégénératives telles que le cancer et les maladies cardio-vasculaires (Ghedira, 2005 ; Alquezar *et al.*, 2008 ; Dias *et al.*, 2009). Ces composés possèdent, pour la plupart, dans leur structure chimique de nombreuses doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de leur activité antioxydante (Pincemail *et al.*, 1998). Plusieurs études, dont l'étude YALTA (*Young Adult Longitudinal Trends in Antioxidants*), ont montré que l'effet bénéfique du bêta-carotène ne survenait qu'à des doses physiologiques ou alimentaires (2 mg/jour), alors qu'il est plutôt délétère à doses pharmacologiques (20 à 30 mg/jour), particulièrement chez le fumeur. Le tabagisme expose à des taux élevés des espèces oxygénées réactives endogènes et exogènes et pourrait altérer le métabolisme de certains caroténoïdes, libérant des métabolites pro-carcinogènes (Haleng *et al.*, 2007).

I.2.3. Les composés phénoliques

Ce sont des métabolites secondaires caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles (Robards

et al., 1999). Par ailleurs, les composés phénoliques sont capables de se conjuguer à des oses ou à des acides organiques. Ils sont présents dans les végétaux supérieurs (racines, feuilles, graines, etc.). Ces structures sont facilement oxydées en quinones par les espèces oxygénées radicalaires, propriété qui leur confère leur capacité à piéger les radicaux libres en leur cédant des atomes d'hydrogène (Daniel *et al.*, 1999). Selon D'Archivio *et al.* (2007), les composés phénoliques peuvent être classés en se basant sur leur structure en acides phénoliques, flavonoïdes, tannins, stilbènes et lignanes.

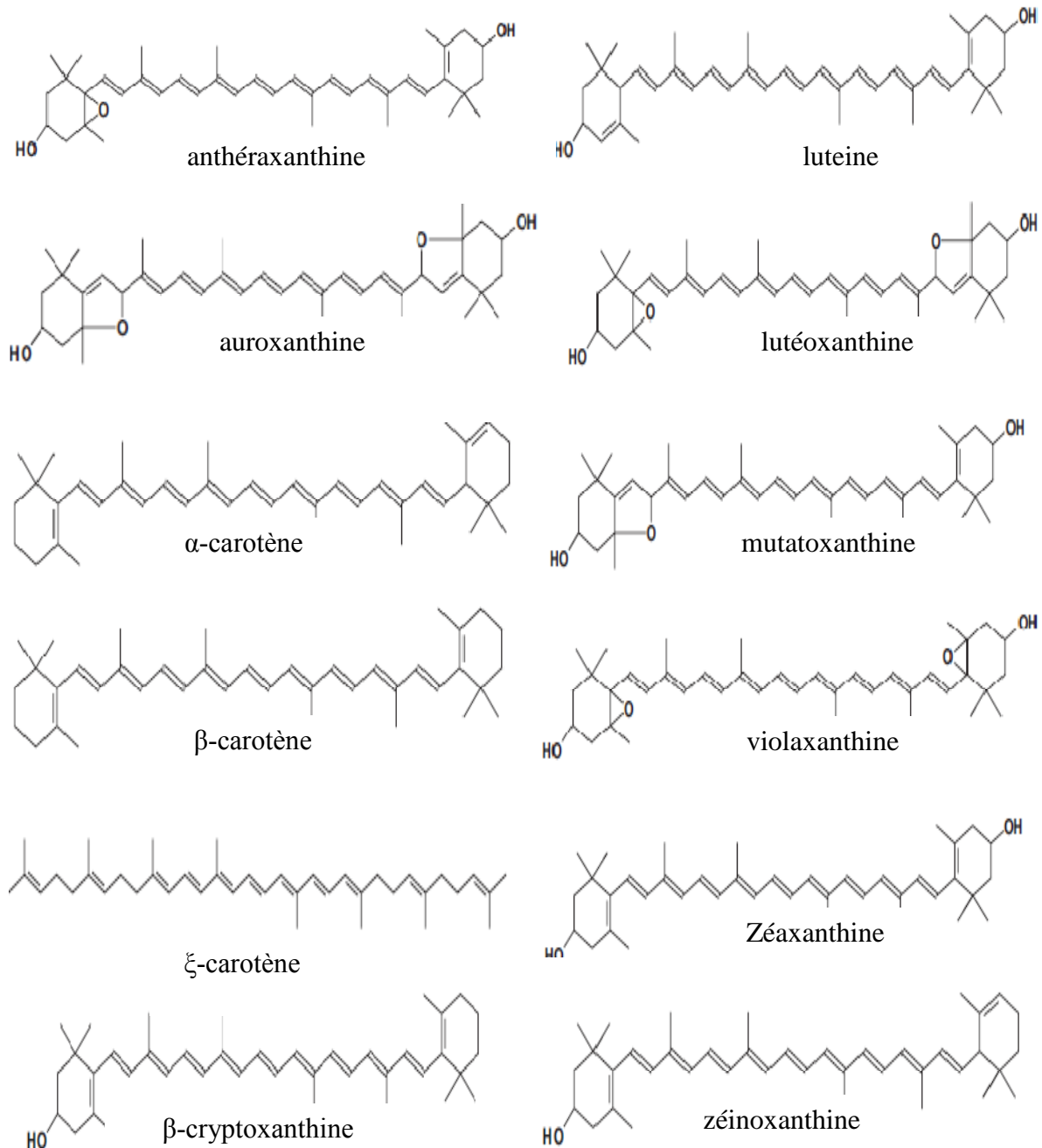


Figure 1: Structures chimiques de quelques caroténoïdes de jus d'orange (Rodriguez-Amaya, 2001).

Vu leur capacité à neutraliser les radicaux libres, les flavonoïdes constituent le groupe le plus étudié des composés phénoliques. Leurs structures de base sont constituées de deux cycles aromatiques liés par trois atomes de carbone qui constituent souvent un hétérocycle oxygéné (Havsteen, 2002 ; Chira *et al.*, 2008). Plus de 8000 composés de flavonoïdes ont été identifiés. Ce grand nombre résulte des diverses combinaisons de l'hydroxyle, du méthoxyle, et des substituants du groupe *O*-glycoside sur la structure de base (C6-C3-C6) (Benavente-Garcia, 2008). Structuralement, les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules dont les flavones, les flavonols, les flavanones, les isoflavones et les anthocyanidines. Ces diverses substances se rencontrent à la fois sous la forme libre (génine) ou sous la forme de glycosides (C ou O glycosylés) (Havsteen, 2002 ; Tripoli *et al.*, 2007).

Les principaux composés phénoliques identifiés dans une confiture d'abricot sont les acides chlorogénique, caféique, coumarique, férulique, la catéchine, l'épicatéchine et la quercétine (Dragovic-Uzelac *et al.*, 2005).

Les principaux agents oxydants sont les espèces réactives d'oxygène « ROS » ($O^{\circ-2}$, 1O_2 , H_2O_2 , NO°), des enzymes (lipoxygénase, peroxydase), des ions métalliques (Cu, Fe...) et les peroxydes lipidiques, qui concourent tous à la formation en chaîne de radicaux libres (Valko *et al.*, 2004). Ceux-ci attaquent les protéines, acides nucléiques, les acides gras insaturés, les vitamines ou d'autres constituants. Ce phénomène joue un rôle important dans l'apparition de plusieurs maladies telles que les maladies neuro-dégénératives athérosclérose, cancer, traumatisme, choc, asthme, arthrite rhumatoïde, crise cardiaque, dermatite, blessure du foie (Lee *et al.*, 2004).

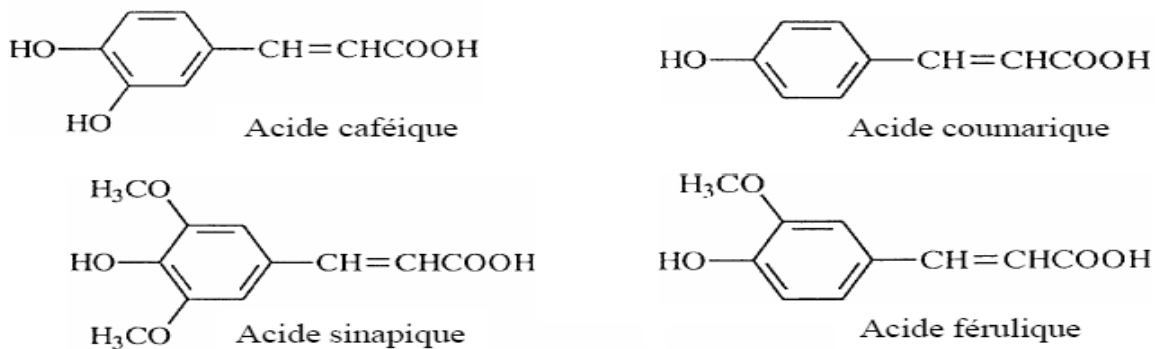


Figure 2: Structures chimiques des acides phénoliques identifiés dans les oranges (Yanishlieva-Maslarova *et al.*, 2001)

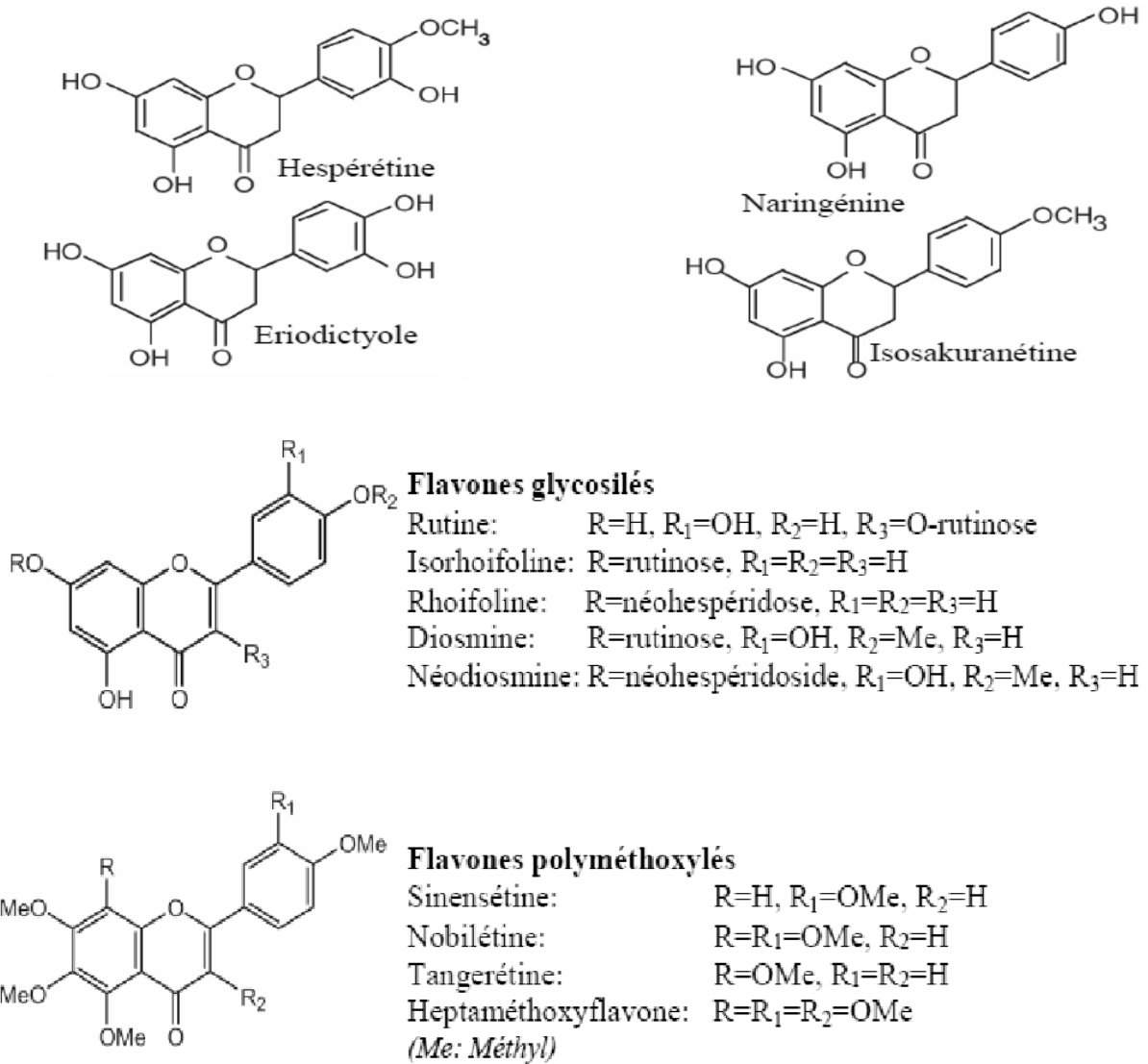


Figure 3: Structures chimiques de quelques flavonoïdes des oranges (Peterson *et al.*, 2006).

La cellule peut réduire l'impact de ROS par un système endogène impliquant des enzymes telles que la catalase et la superoxyde dismutase ou par un système exogène (Lee *et al.*, 2004). Il existe plusieurs modes d'intervention des composés phénoliques :

○ **Chélation des métaux**

Les composés phénoliques forment des chélates avec les ions métalliques à forte charge positive tels que le cuivre (Cu²⁺), le fer (Fe³⁺) et l'aluminium (Al³⁺) en remplaçant un ou deux protons du polyphénol par l'ion métallique. Ces ions métalliques renforcent les effets nocifs du stress oxydant, en stimulant la production des radicaux hydroxyles. Ces composés en chélatant les ions métalliques, forment des complexes

avec ces métaux, en occupant tous les emplacements, empêchant ainsi leurs interactions avec les intermédiaires lipidiques (Hennebelle *et al.*, 2004 ; Dangles, 2006).

○ **Neutralisation des radicaux libres**

L'activité antioxydante des composés phénoliques est principalement due à leur propriété d'oxydoréduction, qui leur permet d'agir comme des agents réducteurs, donneurs d'hydrogène et piègeurs efficaces de radicaux libres, et ceci grâce à leur groupement hydroxyle fortement réactif contre l'anion superoxyde, le radical hydroxyl et l'oxygène singulet (Hennebelle *et al.*, 2004).

○ **Inhibition des enzymes**

Les composés phénoliques affectent l'activité de nombreux systèmes enzymatiques impliquées dans le stress oxydant, telles que la lipoxygénase, la cyclo-oxygénase et la xanthine oxydase. Certains flavonoïdes comme l'apigénine, la quercétine et la myricétine inhibent la xanthine oxydase (Pereira *et al.*, 2009).

➤ **Effets bénéfiques des composés phénoliques**

Comme antioxydants, ils peuvent protéger les constituants cellulaires contre les dommages oxydatifs, et par conséquent, limiter les risques de diverses maladies ; ils sont dotés de pouvoirs anti-allergènes, vasodilatateurs, anti-carcinogènes, anti-inflammatoires, anti-thrombotiques, analgésiques, antibactériens, antiviraux, anti-cancéreux et antimutagènes (Rice-Evans *et al.*, 1995; Martin et Andriantsitohaina, 2002 ; Nawaz *et al.*, 2006).

I.3. Propriétés bénéfiques des oranges

Les oranges étaient traditionnellement consommées pour traiter le rhume et lutter contre les agressions quotidiennes, mais les études ont démontré que ses vertus sont plus précieuses. Teucher *et al.* (2005) ont montré que l'orange aide à prévenir et à ralentir certains types de cancers comme le cancer de l'estomac et du colon. Elle lutte également contre les maladies cardiovasculaires (Liu *et al.*, 2000), exerce des effets hypocholestérolémiants et anti-inflammatoires (Wang *et al.*, 2006).

II. La confiture

La confiture est connue depuis l'antiquité ; ce terme vient du mot latin "*conficere*" qui veut dire "préparer". Dans le passé, la confiture était considérée comme le moyen privilégié pour conserver les fruits après la récolte, notamment les plus fragiles comme les fraises, les abricots et les mûres.

Au moyen âge, le terme confiture désigne toutes les confiseries réalisées à partir d'aliments cuits dans du sucre ou du miel. En cette époque, ces confiseries sont considérées comme luxueuses à cause de la cherté du miel et du sucre (Sophie et Sabulard, 2012).

II.1. Définition

La confiture est le produit préparé à partir de fruit entier ou en morceaux, de pulpe et/ou de purée concentrée ou non concentrée, d'une ou plusieurs sortes de fruits, mélangés avec des denrées alimentaires lui conférant une saveur sucrée, jusqu'à l'obtention d'une consistance adéquate (CODEX STAN 296, 2009). Il existe deux types de confitures :

II.1.1. La confiture proprement dite

C'est un mélange porté à la consistance gélifiée appropriée, de sucres, de pulpe et/ou de purée d'une ou de plusieurs espèces de fruits et d'eau. Elle doit contenir au minimum 55 % de sucres et 35 % de fruits.

II.1.2. La confiture extra

C'est un mélange de sucres et de pulpe et/ou de purée d'une ou de plusieurs espèces de fruits et d'eau. Elle doit contenir au minimum 45 % de fruits (CODEX STAN 296, 2009).

II.2. Constituants

En plus des fruits, la confiture contient du sucre ou un autre agent édulcorant (adouçissant), de la pectine, des acides organiques et de l'eau. En milieu favorable, le sucre et l'acide modifient physiquement la pectine, et en forment une gelée dans laquelle le fruit se tient en suspension.

II.2.1. Fruit

C'est la matière première utilisée pour la fabrication de la confiture, qui donne à cette dernière sa couleur et sa saveur caractéristique, sachant que la connaissance de sa composition est essentielle pour mener à la préparation d'une bonne confiture. Les fruits sont généralement composés de 70 à 90% d'eau et de sels minéraux, de 10 à 15% de glucides (saccharose, fructose et glucose), d'acides organiques (acides citrique, malique et tartrique), de vitamines, de lipides, de protéines et de la pectine (Moyle *et al.*, 1962).

II.2.2. Glucides

Le sucre le plus utilisé est le sucre cristallisé de canne ou de betterave (saccharose) à gros cristaux. Sous l'action de la chaleur et de l'acidité des fruits, 35 à 40 % du saccharose des confitures sont transformés en sucre inverti, ce qui évite la cristallisation des confitures. D'autres glucides peuvent être utilisés tels que le fructose, le sucre roux, le sirop de glucose, le sirop de fructose ainsi que le miel (Multon, 1992).

Les glucides ont trois fonctions principales :

- Agent de sapidité : les glucides contribuent à construire la saveur (en synergie avec les acidifiants).
- Agent de masse (texturant): les glucides apportent une certaine consistance au produit.
- Agent de conservation en diminuant l'activité de l'eau.

II.2.3. Pectines

La pectine est un polysaccharide à longues chaînes pouvant renfermer jusqu'à plusieurs centaines de monomères d'acide galacturonique dont les fonctions carboxyliques (-COOH) peuvent être estérifiées par des groupements méthyle. Le degré de méthylestérification «DE» est défini par la proportion d'acides galacturoniques méthylestérifiés sur le nombre total d'acides galacturoniques. Les pectines faiblement méthylestérifiées «LM» ont un DE inférieur à 50 % ; celui des pectines hautement méthylestérifiées «HM» est supérieur à 50 %. Cette caractéristique influe fortement sur la capacité des chaînes de pectines à gélifier par création de liaisons hydrophobes intermoléculaires (Brat et Cuq, 2007; Belitz *et al.*, 2009; Tilly, 2010). Cependant, la qualité et la quantité des pectines changent avec les fruits selon les conditions de

développement et leur maturité. Pour cette raison, il est habituellement nécessaire d'ajouter une pectine commerciale afin d'obtenir une confiture uniforme et pour faciliter la gélification.

II.2.4. Acides organiques

L'acidité des fruits est un facteur important pour la saveur des confitures. Les principaux acides rencontrés sont les acides malique, tartrique, succinique et citrique. Cependant, la plupart des fruits ne contiennent pas suffisamment d'acide pour assurer la gélification de la confiture ; l'ajout des acides tels l'acide citrique en quantité variable est indispensable selon les fruits afin d'accentuer l'acidité et d'améliorer la saveur. Ces acides empêchent le développement des micro-organismes et permettent l'inversion du saccharose ainsi que la mise des pectines en solution (formation d'un gel) (Latrasse, 1986).

II.2.5. Autres additifs

Les additifs autorisés dans l'industrie des confitures sont les suivants :

- Les conservateurs : ce sont les substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations dues aux micro-organismes. Les sorbates sont les plus utilisés dans l'industrie des confitures, autorisés par la commission de Codex Alimentarius.
- Les colorants : ils ajoutent ou redonnent de la couleur à des denrées alimentaires ; ils permettent de pallier les pertes de coloration survenues pendant la production.
- Antimoussants : sont des substances empêchant ou limitant la formation de mousse. Le polydiméthylsiloxane est un agent antimoussant autorisé par la commission de Codex Alimentarius à condition qu'il ne dépasse pas 10mg/kg.

II.3. Technologie de fabrication des confitures

Dans le domaine industriel, la fabrication d'une confiture présente l'avantage de produire de grandes quantités en un temps réduit, et d'assurer un contrôle à chaque étape de la fabrication. Tout d'abord, le triage et le lavage qui servent à la préparation des fruits, par la suite, l'addition de sucres et d'acide citrique avant l'étape de cuisson. A quelques minutes de la fin de la cuisson, la pectine commerciale est ajoutée pour enfin conditionner le produit et laisser refroidir avant d'être stocké (Moyles et *al.*, 1962).

Les procédés de transformation et les conditions de conservation sont susceptibles d'affecter les teneurs en microconstituants et ainsi la qualité nutritionnelle du produit fini. En effet, les substances bioactives peuvent être partiellement dégradées lors des réactions d'oxydation et/ou d'isomérisation qui peuvent survenir durant les opérations de transformation, de transport et de stockage.

III. Impact des conditions de la conservation sur la qualité de la confiture

Les modifications résultantes de différents phénomènes pouvant avoir lieu successivement ou simultanément au cours de l'entreposage de la confiture peuvent nuire à la qualité de cette dernière en ayant des effets sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques.

La couleur, la saveur et la valeur nutritionnelle sont les caractéristiques principales de la qualité d'une confiture. La perte en certains composés bioactifs tels que les flavonoïdes pourraient être un facteur critique de l'effet de la conservation des confitures (Wojdyio *et al.*, 2007 ; Ioannou *et al.*, 2012).

III.1. Les acides organiques

L'identification et la quantification des principaux acides organiques des fruits sont très importantes pour la technologie des confitures, et l'évaluation de leur qualité car ces acides sont moins sensibles au traitement thermique, et aux conditions de stockage, que les autres composants de fruits (Fugel *et al.*, 2005).

III.2. Les glucides

Les glucides sont les constituants les plus importants des dérivés de fruits, car ils présentent le facteur essentiel pour la saveur du produit alimentaire et sont considérés comme des agents de conservation naturels (Pavlova *et al.*, 2013). Le saccharose est un disaccharide qui est affecté par la durée de stockage et les températures élevées, favorisant ainsi la transformation des sucres réducteurs en produits de la réaction de Maillard (Manthey et Xu, 2010).

Concernant la dégradation des glucides totaux des confitures au cours de la conservation, plusieurs études dont celle de Chauhan *et al.* (2013), ont été rapportées. La figure 4 représente l'évolution de la teneur en glucides totaux de la confiture de noix de coco conservées à 28 et 37 °C pendant 6 mois. Ces résultats montrent clairement que la température et la durée de conservation ont une influence sur la

stabilité des glucides. Des taux de pertes allant de 0,56 à 0,87% ont été enregistrés à la fin de stockage.

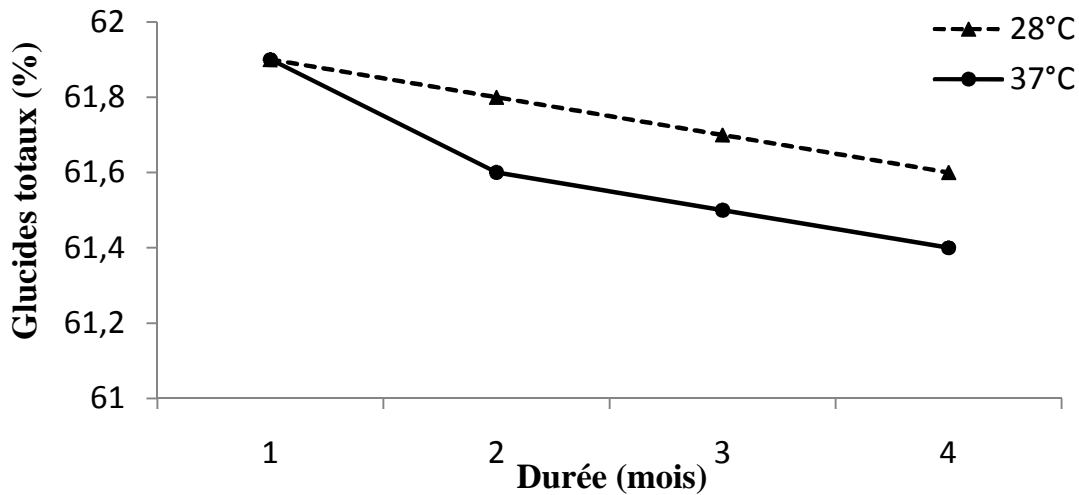


Figure 4: Evolution des teneurs en glucides totaux de la confiture de noix de coco au cours de la conservation (Chauhan *et al.*, 2013).

III.3. L'acide ascorbique

L'acide ascorbique est un composé bioactif très sensible. Sa dégradation peut se dérouler aussi bien en absence qu'en présence d'oxygène, et dépend de nombreux facteurs tels que la lumière, la température et la durée de stockage. Sous les conditions anaérobiques, l'acide ascorbique se dégrade en furfural (Figure 5). L'oxydation de l'acide ascorbique se produit principalement lors des traitements technologiques, tandis que sa dégradation anaérobie apparaît principalement au cours du stockage (Blasco *et al.*, 2004).

La dégradation de l'acide ascorbique est considérée comme étant la réaction de détérioration principale lors du stockage de la confiture. En outre, il existe une grande corrélation entre le pourcentage de perte en acide ascorbique et l'augmentation de brunissement des confitures. Il est généralement admis que les produits de dégradation de l'acide L ascorbique et/ou des glucides, tel que le furfural, l'hydroxyméthylfurfural (HMF), ou d'autres composés carbonyles participent au brunissement (Duru *et al.*, 2011). L'acide ascorbique est facilement converti en acide déhydroascorbique par oxydation modérée, mais la perte de l'activité vitaminique survient après la formation

de l'acide 2,3-dicétogulonique, ensuite une chaîne de réactions se produit pour former l'acide furoïque, et le 3-hydroxy-2-pyrone (Roig *et al.*, 1999).

Plusieurs études ont montré que la teneur en acide ascorbique des confitures diminue selon les conditions de stockage. Les résultats obtenus par Mazur *et al.* (2014) montrent des concentrations en acide ascorbique qui varient de 20 à 27mg/100g de confiture de fraise. Après 6 mois de stockage à 20°C, cette confiture enregistre un taux de perte de 95%.

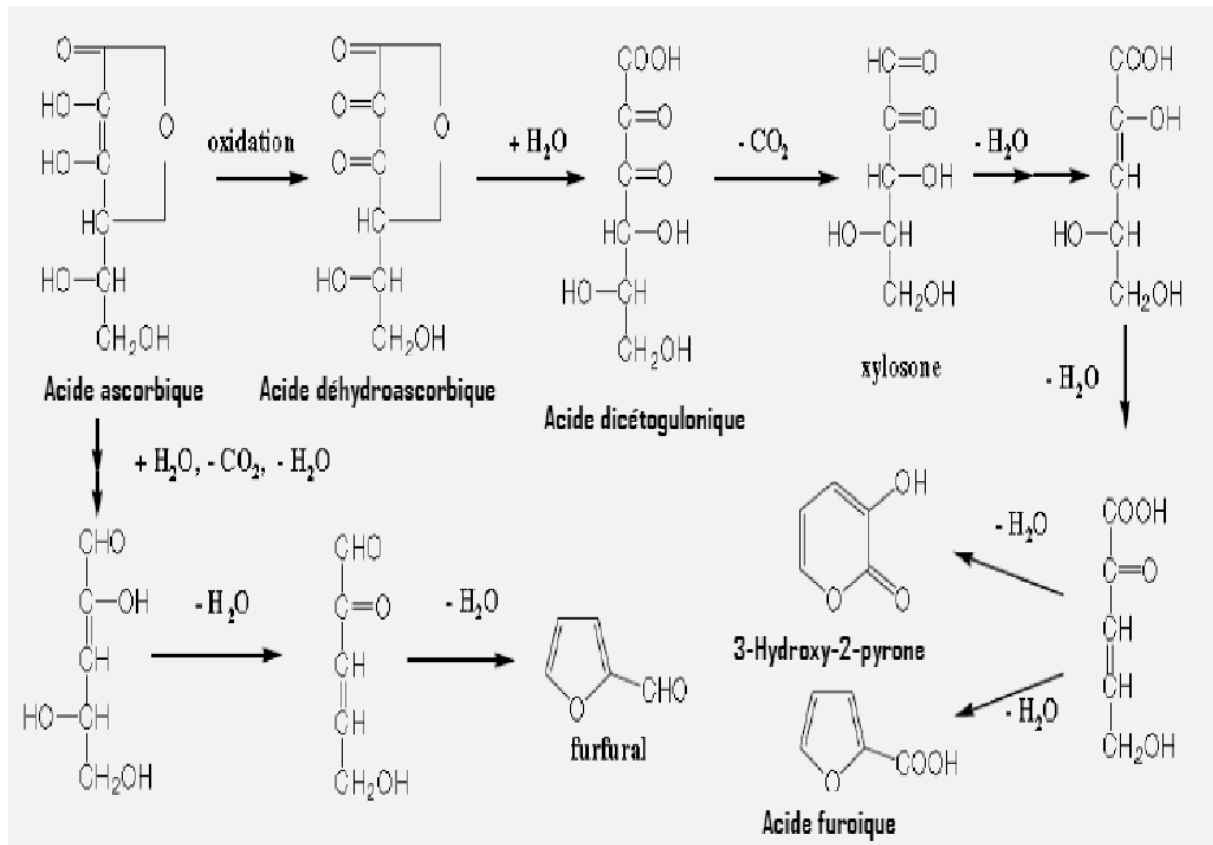


Figure 5: Voies de la dégradation de l'acide ascorbique et les produits dérivés

(Shinoda *et al.*, 2005).

III.4. Les caroténoïdes

La dégradation des caroténoïdes dans les aliments est complexe car divers facteurs tels que la nature et la composition des aliments, les procédés de transformation, les conditions de stockage et le type d'emballage peuvent influencer leur teneur (Dutta *et al.*, 2005).

La chaîne polyénique est la cause de l'instabilité des caroténoïdes, notamment leur sensibilité à l'oxydation et l'isomérisation géométrique. L'oxydation dépend de la quantité d'oxygène disponible, la quantité et la structure des caroténoïdes, ainsi que les

conditions physiques. Il est généralement admis que la phase initiale de l'oxydation implique l'époxydation et la formation des apocaroténals. La fragmentation ultérieure mène à une série de composés de faible poids moléculaire (figure 6) (Sanchez-Moreno *et al.*, 2003).

Par ailleurs, le stockage a une influence considérable sur la rétention des caroténoïdes des confitures. Dans ce sens, Igual *et al.* (2013) ont rapporté que la teneur en caroténoïdes des confitures de pamplemousse diminue (33 %) après 3 mois de stockage à température ambiante.

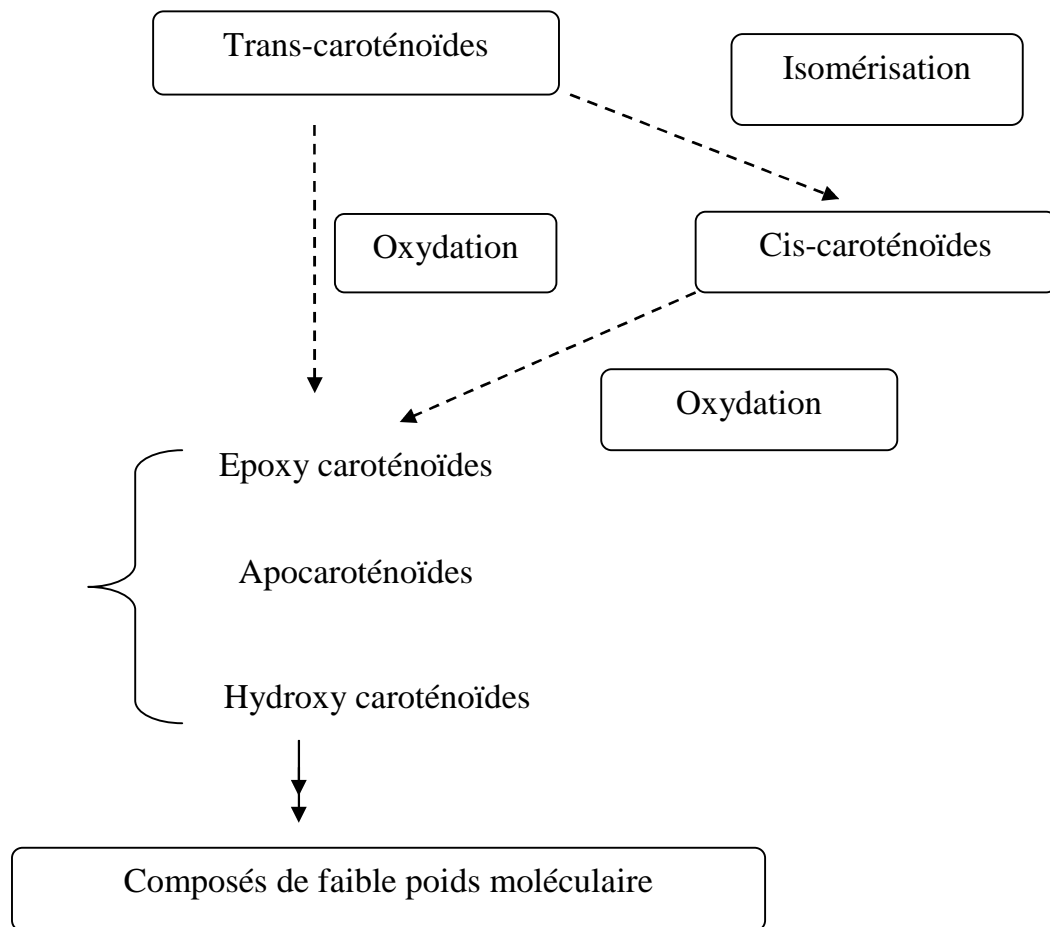


Figure 6: Schéma de la dégradation des caroténoïdes (Dutta *et al.*, 2005).

III.5. Les acides aminés libres

Les acides aminés sont une classe de composés bioactifs présents dans les denrées alimentaires, importants pour la nutrition humaine et affectent la qualité des aliments en réagissant avec les sucres réducteurs, déclenchant ainsi la réaction de

Maillard conduisant au phénomène de brunissement non enzymatique (Buedo *et al.*, 2001; Odriozola-Serrano *et al.*, 2013).

Touati *et al.* (2014) ont rapporté des pertes en acides aminés libres allant de 16,81 à 46,04% dans une confiture d'abricot après 60 jours de conservation à 25 et 37°C, respectivement. Les résultats de cette étude sont représentés dans le tableau II.

Tableau II: Variations des teneurs en acides aminés libres d'une confiture d'abricot au cours du stockage (Touati *et al.*, 2014).

Temps (jours)	Acides aminés (mg/100g)	Température		
		5°C	25 °C	37 °C
0	Asparagine	55,98	55,98	55,98
	Proline	13,98	13,98	13,98
	Acide aspartique	8,67	8,67	8,67
	Glutamine	3,71	3,71	3,71
	Total	81,52	81,52	81,52
	20	Asparagine	54,91	46,14
Proline		13,12	12,08	9,32
Acide aspartique		8,34	8,20	7,66
Glutamine		3,26	2,46	1,67
Total		79,63	68,88	63,06
40	Asparagine	49,19	42,58	31,20
	Proline	12,97	11,33	8,73
	Acide aspartique	8,05	7,42	6,87
	Glutamine	3,13	2,32	1,56
	Total	73,34	63,64	48,35
60	Asparagine	45,63	34,51	28,26
	Proline	11,77	10,04	7,88
	Acide aspartique	7,38	6,70	6,33
	Glutamine	3,04	2,30	1,53
	Total	67,82	53,56	43,99

III.6. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques ont un potentiel antioxydant très puissant et contribuent à la saveur et la couleur des fruits et légumes. La teneur en composés phénoliques est également utilisée pour évaluer les pertes potentielles de la qualité des dérivés de fruits par le phénomène de brunissement (Odriozola-Serrano *et al.*, 2009).

La température et la durée de stockage ont une influence sur les teneurs en composés phénoliques. Rababah *et al.* (2011) ont rapporté des pertes en ces composés après 5 mois de stockage des confitures à 25°C. Cependant, le phénomène de fluctuation des teneurs en polyphénols a été constaté par plusieurs auteurs (Šavikin *et al.*, 2009; Patras *et al.*, 2011). Ces auteurs ont observé des diminutions de la teneur en polyphénols totaux suivies par des augmentations.

Tableau III: Teneurs en polyphénols totaux des confitures conservés à 25 °C

(Rabah *et al.*, 2011).

Polyphénols totaux (mg EAG/kg)					
Durée (mois)	Confiture de fraise	Confiture de cerise	Confiture d'abricot	Confiture de figue	Confiture d'orange
0	578,26	543,94	514,86	291,42	436,9
1	507,61	538,26	442,39	235,45	375,4
2	487,68	530,68	290,22	233,57	406,2
3	476,81	534,47	234,06	140,30	340,9
4	467,75	528,79	206,88	145,90	331,9
5	455,07	523,11	201,45	130,97	319,2

III.7. Le brunissement non enzymatique

Le brunissement des fruits et légumes transformés et/ou stockés résulte de différentes réactions: l'oxydation de l'acide ascorbique, caramélisation, dégradation des pigments, brunissement enzymatique des phénols, oxydation des lipides et la réaction de Maillard (Zhu *et al.*, 2009; Suárez-Jacobo *et al.*, 2012). Le phénomène de brunissement résultant du traitement ou de stockage prolongé de confiture mais

également de la nature d'emballage utilisé, qui peut altérer la saveur, la couleur, et la qualité du produit.

Le brunissement non enzymatique est la réaction la plus complexe en chimie alimentaire, en raison du grand nombre de composants alimentaires capables de participer à cette réaction par différentes voies, donnant lieu à un mélange complexe de produits. Le brunissement non enzymatique peut être déclenché par la condensation d'un groupe carbonyle avec les amines libres des acides aminés et/ou des protéines (réaction de Maillard) ; toutefois, les sucres et l'acide ascorbique subissent également les réactions de brunissement en absence d'acides aminés libres (caramélisation), et la plupart des produits formés sont similaires à ceux résultant de la réaction de Maillard (figure 7) (Koca *et al.*, 2003).

➤ **Formation de l'hydroxyméthylfurfural**

Le 5-hydroxyméthylfurfural ou HMF est un aldéhyde, qui peut être utilisé comme un indicateur de détérioration de la qualité d'un aliment ; c'est le résultat d'une série complexe de réactions entre des acides aminés et des sucres réducteurs (hexoses) (Rufian-Henares *et al.*, 2009).

L'HMF est l'un des produits intermédiaires de la réaction de Maillard, qui a lieu dans les aliments riches en glucides. Il est aussi produit par déshydratation acide des hexoses. Sa formation dépend de la température et du pH du milieu. L'HMF peut être produit à partir de plusieurs précurseurs (glucides, acides aminés, acide ascorbique, acides gras polyinsaturés et caroténoïdes) (Anese et Suman, 2013). Il est communément décelé dans les confitures, le miel, les jus de fruits et le lait (Serra-Cayuela *et al.*, 2013).

La présence d'HMF dans un produit suscite l'inquiétude des scientifiques; l'HMF et ses dérivés (5-chlorométhyl-furfural et 5-sulfoxyméthyl-furfural) sont cytotoxiques, génotoxiques, cancérigènes et mutagènes (Bruce *et al.*, 1993; Durling *et al.*, 2009; Severin *et al.*, 2010). Cependant, Janzowski *et al.* (2000) ont démontré que ces effets ne se manifestent qu'à de fortes concentrations (supérieure à 80 mM, équivalent à 10 g/kg) alors que l'apport journalier moyen est évalué à 2,5 mg/kg de poids corporel

(Ulbricht *et al.*, 1984). D'autres études estiment l'apport moyen à environ 0,08 mg/kg de poids corporel seulement (Delgado-Andrade *et al.*, 2007; Husoy *et al.*, 2008).

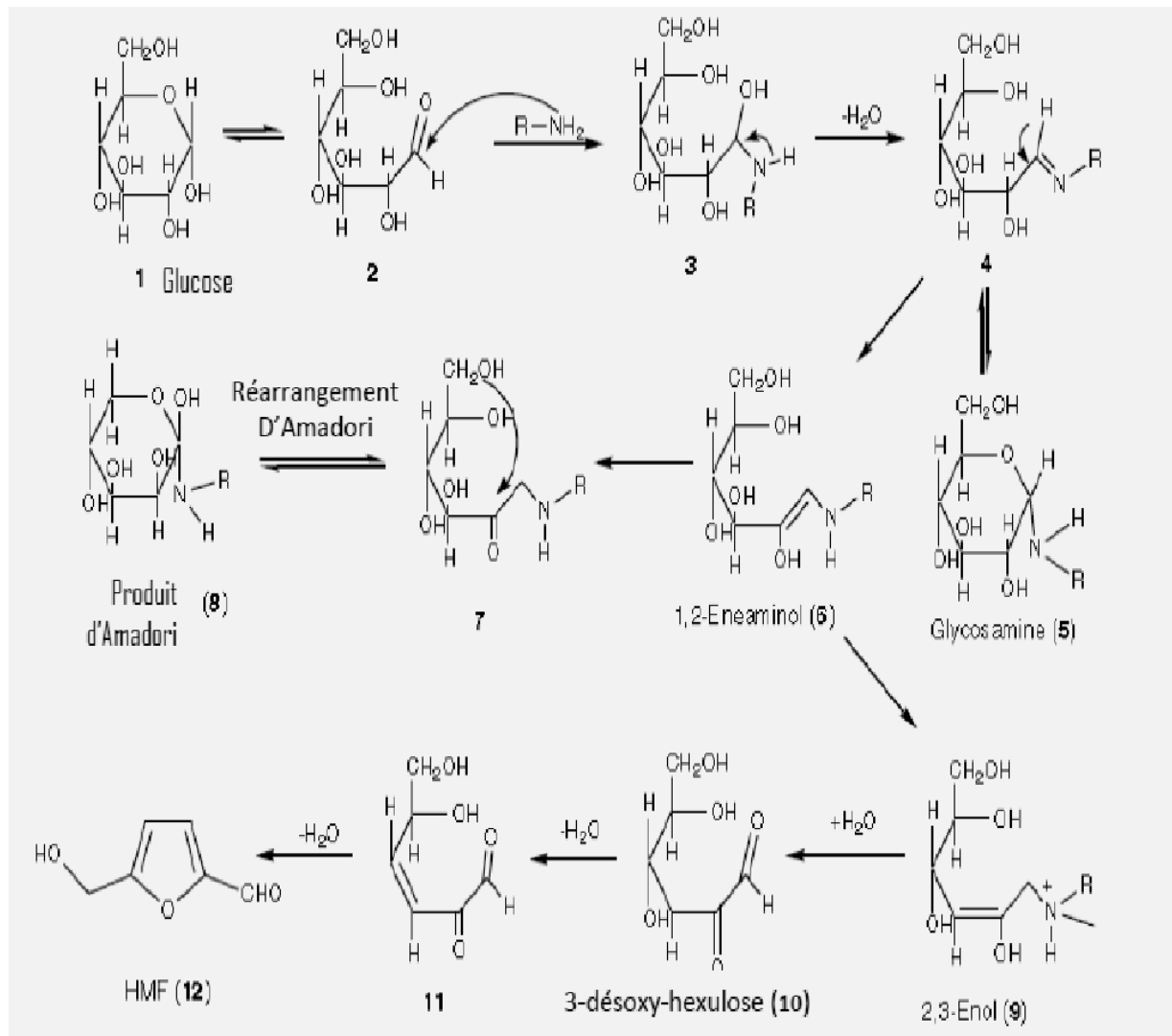


Figure 7: Réaction de Maillard et formation d'HMF (Cheftel et Cheftel, 1977).

Partie expérimentale

MATERIEL ET METHODES

I. Echantillonnage

Les trois échantillons de la confiture d'orange (dates de fabrication différentes) utilisés dans le présent travail sont achetés dans des superettes de la ville de Bejaïa. Les constituants des échantillons analysés sont les suivants: fruits, sucre, pectine de fruits, acide citrique et conservateur (E202).

Chaque échantillon a été réparti (pots de 50g) en trois groupes :

- Le premier groupe a été analysé au temps T0;
- Le deuxième groupe a été stocké à 25 °C
- Le troisième groupe a été stocké à 35°C.

Les prélèvements pour analyses sont effectués après 3, 6, 9, 12, 15 et 30 jours de conservation.

II. Evaluation des paramètres physico-chimiques

II.1. L'acidité titrable

L'acidité est déterminée par la méthode de Bhat *et al.* (2011). Une quantité d'échantillon (environ 1 g) est mélangé dans 20 ml d'eau distillée. Le mélange est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium (0,1N) jusqu'à pH $8,1 \pm 0,2$. Le volume de NaOH est converti en grammes d'acide citrique par 100 g de confiture, et l'acidité totale est calculée en utilisant l'équation suivante:

$$\text{Acidité titrable} = \frac{(C_{\text{NaOH}} * V_{\text{NaOH}} * F) * 100}{\text{Prise d'essai}}$$

C_{NaOH} : concentration de la solution de soude (0,1 N).

V_{NaOH} : volume (ml) de soude ajouté pour atteindre le pH de 8,1.

Prise d'essai : poids de l'échantillon utilisé pour le test.

F : facteur conventionnel établi pour l'acide citrique (0,064).

II.2. L'indice réfractométrique

Une quantité de confitures analysées est mise en contact direct avec la lentille du réfractomètre électronique. La limite de séparation entre la zone claire et la zone foncée indique la grandeur de réfraction de la lumière, qui dépend du taux de la matière sèche soluble contenue dans la confiture. Le résultat est exprimé en degré brix.

II.3. La teneur en 5-hydroxymethylfurfural

La teneur en 5-hydroxymethylfurfural (HMF) est déterminée selon la méthode décrite par White (1979). Elle consiste en un dosage dans l'UV d'une solution aqueuse clarifiée de l'échantillon par rapport à une solution de référence dans laquelle la molécule d'HMF qui absorbe à 284 nm est détruite par ajout du bisulfite de sodium. La différence entre l'échantillon (sans bisulfite) et la référence (avec du bisulfite) entre 284 et 336 nm permet la quantification de l'HMF.

Une quantité de confiture (1 g) est homogénéisée dans 5 ml d'eau distillée (agitation pendant 3 min), puis 0,1 ml des solutions de Carrez I (15% ferrocyanure de potassium) et de Carrez II (30% acétate de zinc) sont ajoutés. Le volume est complété jusqu'à 10 ml avec de l'eau distillée puis filtré. Un volume de 1 ml de filtrat est mis dans deux tubes à essai auxquels 1 ml d'eau distillée ou de bisulfite (0,2%) est additionné. Les absorbances sont mesurées à 284 et à 336 nm. Les résultats sont exprimés en mg d'HMF/100 g de confiture, en utilisant la formule suivante :

$$\text{HMF (mg/100g)} = (\text{A284} - \text{A336}) * 14,97 * 5/\text{P}$$

A284 et A336 : Valeurs des absorbances, respectivement à 284 et 336 nm.

14.97 : Facteur spécifique de dilution et de conversion.

P : la prise d'essai.

II.4. La teneur en glucides totaux

Les teneurs en glucides totaux sont déterminées par la méthode de Dubois *et al.* (1956). Les glucides, à chaud et en présence d'acide fort, se déshydratent et forment des dérivés furaniques (furfural dans le cas des pentoses et hydroxyméthyl-furfural dans le cas des hexoses), qui se condensent avec le phénol pour donner un complexe jaune-orangé qui présente un maximum d'absorption entre 480 et 490 nm.

Une aliquote de 0,5 ml d'extrait (100mg de confiture dans 10ml d'eau distillée) dilué est mélangée avec le même volume de phénol 5% et 2,5 ml d'acide sulfurique 95%. Après incubation pendant 5 min à 105°C, l'absorbance est mesurée à 490 nm.

Le taux de glucides totaux est calculé par référence à une courbe d'étalonnage (figure 1, annexes). Les résultats sont exprimés en g d'équivalent saccharose par 100 g de confiture.

II.5. La teneur en acides aminés libres

L'estimation de la teneur en acides aminés libres est réalisée par la méthode décrite par Yemm et Cocking (1955). Elle est basée sur la réaction avec la ninhydrine où les acides aminés subissent une désamination oxydative en milieu acide et à chaud et l'ammoniaque libérée se condense avec la ninhydrine réduite pour donner le dicetohydrindylidenedi-cetohydrindamine (DYDA) de couleur pourpre.

Un volume de 1 ml d'extrait (1g de confiture dans 10 ml d'eau distillée, centrifugé pendant 20 min à 5000 rpm) est additionné de 0,5ml de tampon citrate (0,2M, pH=5), 1ml de cyanure de potassium (0,01M) et de 200µl de ninhydrine (1%). Le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie pendant 15 min à 95°C. Après refroidissement, l'absorbance est mesurée à 570 nm après ajout de 2,3 ml d'éthanol 60%.

La teneur en acides aminés est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage obtenue à partir d'une solution de glycine (figure 2, annexes). Les résultats sont exprimés en mg par 100 g de confiture.

III. Dosage des antioxydants

III.1. L'acide L-ascorbique

Le principe de dosage se base sur une réaction d'oxydoréduction en milieu acide en utilisant le 2,6-dichloro-indophénol (DCIP). En présence de l'acide ascorbique, le DCIP est réduit en DCIPH₂. L'excès de DCIP donne une coloration rose caractéristique dont le maximum d'absorption est à 515 nm (Tabart *et al.*, 2010).

L'estimation de la teneur en acide ascorbique est réalisée selon la méthode rapportée par Mau *et al.* (2005). L'acide ascorbique est extrait à partir de 1g de confiture par 10ml d'acide oxalique (1%) puis agité durant 30 min. Le mélange est ensuite centrifugé à 5000 rpm/10 min. Le surnageant est utilisé pour le dosage qui consiste à ajouter 900 µl de DCIP à 100 µl d'extrait et lire l'absorbance à 515 nm.

La concentration en acide ascorbique est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage réalisée avec l'acide L-ascorbique (figure 3, annexes). Les résultats sont exprimés en mg par 100 g de confiture.

III.2. Les caroténoïdes totaux

Les caroténoïdes ont été extraits suivant la méthode de Choi *et al.* (2002). Un g d'échantillon est mélangé avec 10 ml de solvant d'extraction (hexane, acétone, éthanol (2/1/1) ; le mélange est agité et centrifugé pendant 10 min à 5000 rpm. La phase supérieure contenant les caroténoïdes est récupérée et son absorbance est mesurée à 430 nm.

La concentration en caroténoïdes est estimée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant le β-carotène (figure 4, annexes). Les résultats sont exprimés en mg de β-carotène par 100g de confiture.

III.3. Les composés phénoliques

III.3.1. Préparation des extraits

Pour l'extraction des composés phénoliques, 1 g d'échantillon est extrait dans 20 ml d'acétone 50% (v/v, 50% eau distillée : 50% acétone) sous agitation magnétique

pendant une heure ; les extraits sont récupérés après centrifugation à 5000 rpm/15min et filtration.

III.3.2. Dosage des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux est basé sur la réaction d'oxydoréduction. Le réactif de Folin-Ciocalteu, acide de couleur jaune, est constitué de polyhétérocycles qui est un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et de l'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) qui est réduit lors de l'oxydation des polyphénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration bleue produite est proportionnelle au taux de composés phénoliques présents dans le milieu réactionnel (Shahidi et Naczk, 2004).

La teneur des confitures analysées en composés phénoliques est déterminée en utilisant la méthode rapportée par Rababah *et al.* (2011). Un volume de 200 μ l d'extrait est additionné de 700 μ l du réactif de Folin-Ciocalteu (10%), après 3 min, 400 μ l de carbonate de sodium (7,5%) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est laissé à l'obscurité durant 90 min à température ambiante. L'absorbance est mesurée à 720 nm.

La teneur en polyphénols est déterminée par référence à une courbe d'étalonnage obtenue avec l'acide gallique (figure 5, annexes). Les résultats sont exprimés en mg d'équivalent acide gallique (EAG) par 100 g de confiture.

III.3.3. Dosage des flavonoïdes totaux

Le principe de dosage des flavonoïdes est basé sur la formation de complexes suite à la chélation des ions Al^{3+} , utilisés sous forme de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), par les groupements OH, en formant une coloration jaune dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de flavonoïdes présents dans l'extrait (Ribereau-Gayon, 1968).

La concentration en flavonoïdes est déterminée selon la méthode rapportée par Djeridane *et al.* (2006), qui consiste à mélanger deux volumes égaux d'extrait et de chlorure d'aluminium à 2%. Le mélange est laissé 15 min à l'obscurité, à température ambiante puis l'absorbance est mesurée à 410 nm.

La teneur en flavonoïdes est exprimée en mg équivalent de quercétine/100g de confiture (mg EQ/100g), par référence à une courbe d'étalonnage (figure 6, annexes).

IV. Détermination des activités antioxydantes

IV.1. Activité anti-radicalaire

L'activité antiradicalaire des extraits est déterminée par la méthode basée sur la réduction du radical diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH[•]), suite à un transfert d'hydrogène qui provient des antioxydants du milieu réactionnel. La réaction de réduction du DPPH provoque la diminution de l'intensité de la couleur violette qui est mesurée par spectrophotométrie à 517 nm.

L'activité antiradicalaire des extraits de la confiture analysée est déterminée selon Tezcan *et al.* (2009). La solution de DPPH (1ml) est mélangée avec 0,5 ml d'extrait acétonique; la mesure de la réaction de réduction du DPPH a été faite à 517 nm après une incubation pendant 30 min.

Les résultats sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100g de confiture en se référant à une courbe d'étalonnage (figure 7, annexes).

IV.2. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur se base sur la réaction d'oxydoréduction. C'est l'aptitude des antioxydants présents dans un extrait à réduire le fer ferrique (Fe³⁺) du complexe ferricyanure [FeCl₃/K₃Fe(CN)₆] en fer ferreux (Fe²⁺) en présence d'un agent chromogène (KCN) (Ribeiro *et al.*, 2008). La forme réduite donne une couleur verte dont l'absorbance est proportionnelle au pouvoir réducteur de l'extrait.

Le pouvoir réducteur de la confiture est estimé selon la méthode décrite par Li et Lin (2010) ; 100 µl d'extrait sont ajoutés à 250 µl de tampon phosphate (0,2 M, pH 6,6) et 250 µl de solution de ferricyanure de potassium (1%). Après agitation, le mélange est incubé à 50°C pendant 20 min. Ensuite, 250 µl de solution d'acide trichloracétique (10%), 850 µl d'eau distillée et 170 µl de solution de chlorure ferrique (0,1%) sont ajoutés. Après 10 min, l'absorbance est déterminée à 700 nm. Les résultats

ont été exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100g de confiture, en se référant à une courbe d'étalonnage de l'acide gallique (figure 8, annexes).

V. Analyse statistique

Une analyse descriptive (moyennes et écarts types) des résultats de trois essais a été réalisée à l'aide du logiciel Microsoft Office Excel 2007.

Une étude statistique a été faite par l'analyse de la variance entre les différents paramètres analysés au cours de la conservation, en utilisant le logiciel INFOSTAT[®] à un niveau de signification de 0,05.

L'effet de la température et de la durée de la conservation sur l'évolution de la composition et de propriétés antioxydantes de la confiture d'orange a été analysé à l'aide du test ppds de Fisher du même logiciel à $p < 0,05$.

L'étude des corrélations est réalisée à l'aide de la statistique élémentaire, en utilisant la matrice de corrélation du logiciel STATISTICA 5.5 à trois différents niveaux de signification (0,05 ; 0,01 et 0,001).

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Effet de la conservation sur les caractéristiques physico-chimiques d'une confiture d'orange

I.1. L'acidité titrable

La teneur en acides organiques (acides citrique, malique, tartrique,...) est regroupée sous le terme « acidité». L'acidité d'une confiture reflète directement son acceptabilité par le consommateur et sa conservabilité.

Les résultats de la mesure de l'acidité titrable des échantillons de la confiture étudiée sont présentés dans la figure 8. Les échantillons de la confiture d'orange montrent des acidités comprises entre 0,46 et 0,53g/100g.

Garcia-Viguera *et al.* (1999) ont rapporté des valeurs comprises entre 0,6 et 1,2 g/100g pour la confiture de fraise. L'étude réalisée par Garcia-Martinez *et al.* (2002) rapporte une acidité titrable de 0,47 g/100g pour la confiture de kiwi. Des acidités de 0,44 ; 0,5 et 0,22 g/100g ont été enregistrées par Aslanova *et al.* (2010) pour les confitures d'abricot, de cerise et de fraise, respectivement.

L'analyse statistique montre une augmentation significative ($p < 0,05$) de l'acidité des échantillons de confiture conservés à 25°C ainsi qu'à 35°C ; l'acidité est maximale après un mois de stockage. Au terme de la conservation, l'acidité titrable est augmentée de 11 et 14 % à 25 et 35°C, respectivement.

Une augmentation de 14 % est enregistrée par Hussain et Shakir (2010) après 60 jours de conservation de la confiture de pomme et d'abricot. De Moura *et al.* (2012) ont aussi signalé une augmentation de l'acidité titrable de 2,5% pour une confiture de la mûre après 180 jours de conservation à 25°C. Inam *et al.* (2012) ont enregistré une légère augmentation de l'acidité titrable des confitures de mangue, d'ananas et d'orange, après conservation pendant 6 mois à 27°C (0,83 à 0,97%). La même observation est constatée par Touati *et al.* (2014) pour la confiture d'abricot après 60 jours de conservation à 25°C (0,82 à 1,01%). Cette augmentation de l'acidité peut être expliquée par la formation de l'HMF au cours de la conservation, conduisant ainsi à la conversion de ce dernier en acides organiques (acides formique et levulinique) ou par une hydrolyse de la pectine en acide pectinique, des polysaccharides et l'oxydation des sucres réducteurs (Muhammad *et al.*, 2008 ; Pavlova *et al.*, 2013).

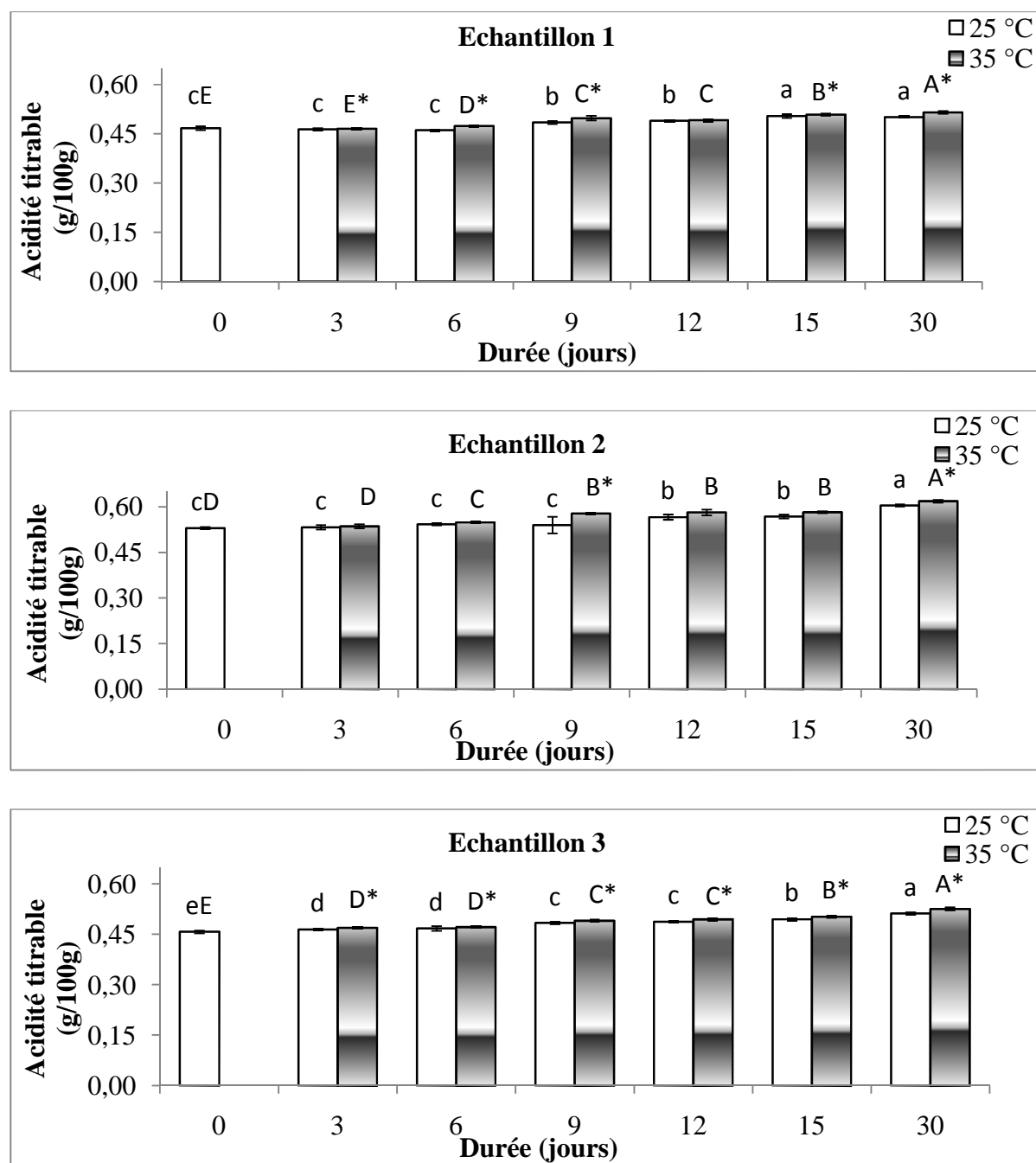


Figure 8. Evolution de l'acidité titrable de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écarts types ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,006 ; 0,013 et 0,005, respectivement.

A l'exception du deuxième échantillon, l'analyse statistique indique que la température de conservation (25°C et 35°C) a un effet significatif sur l'évolution de l'acidité titrable de la confiture analysée.

L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle aussi que l'interaction durée-température de conservation (25°C et 35°C) a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution de l'acidité titrable au cours du stockage.

I.2. L'indice réfractométrique

L'indice réfractométrique (IR) ou degré brix ou pourcentage de matière sèche soluble est principalement représenté par les sucres; les acides ainsi que les minéraux y contribuent aussi. Selon la norme du Codex Alimentarius (CODEX STAN 296–2009), les conserves de fruits ou confiseries doivent contenir au minimum 60% de solides solubles.

Les résultats de l'indice réfractométrique des échantillons de la confiture d'orange analysés et son évolution au cours de la conservation sont illustrés dans la figure 9. La confiture étudiée montre des teneurs en matière sèche comprises entre 68,3 et 73,2°brix.

L'étude réalisée par Ferreira *et al.* (2004) indique que les teneurs en solides solubles totaux (TSS) de la confiture de coing sont comprises entre 59,2 et 75,1°brix. Des teneurs de 72,7 ; 80,6 et 70,55°brix ont été enregistrées par Aslanova *et al.* (2010) pour les confitures de fraise, de cerise et d'abricot, respectivement. Les résultats de la présente étude sont comparables à ceux obtenus par Chauhan *et al.* (2013) pour la confiture de noix de coco (68,6 °brix) et Inam *et al.* (2012) pour un mélange de confiture mangue, ananas et orange (67,12°brix).

L'analyse statistique montre une légère augmentation significative ($p < 0,05$) de l'indice réfractométrique des échantillons de la confiture d'orange après 30 jours de conservation avec un pourcentage moyen de 0,9% et 1,5% à 25°C et 35°C, respectivement.

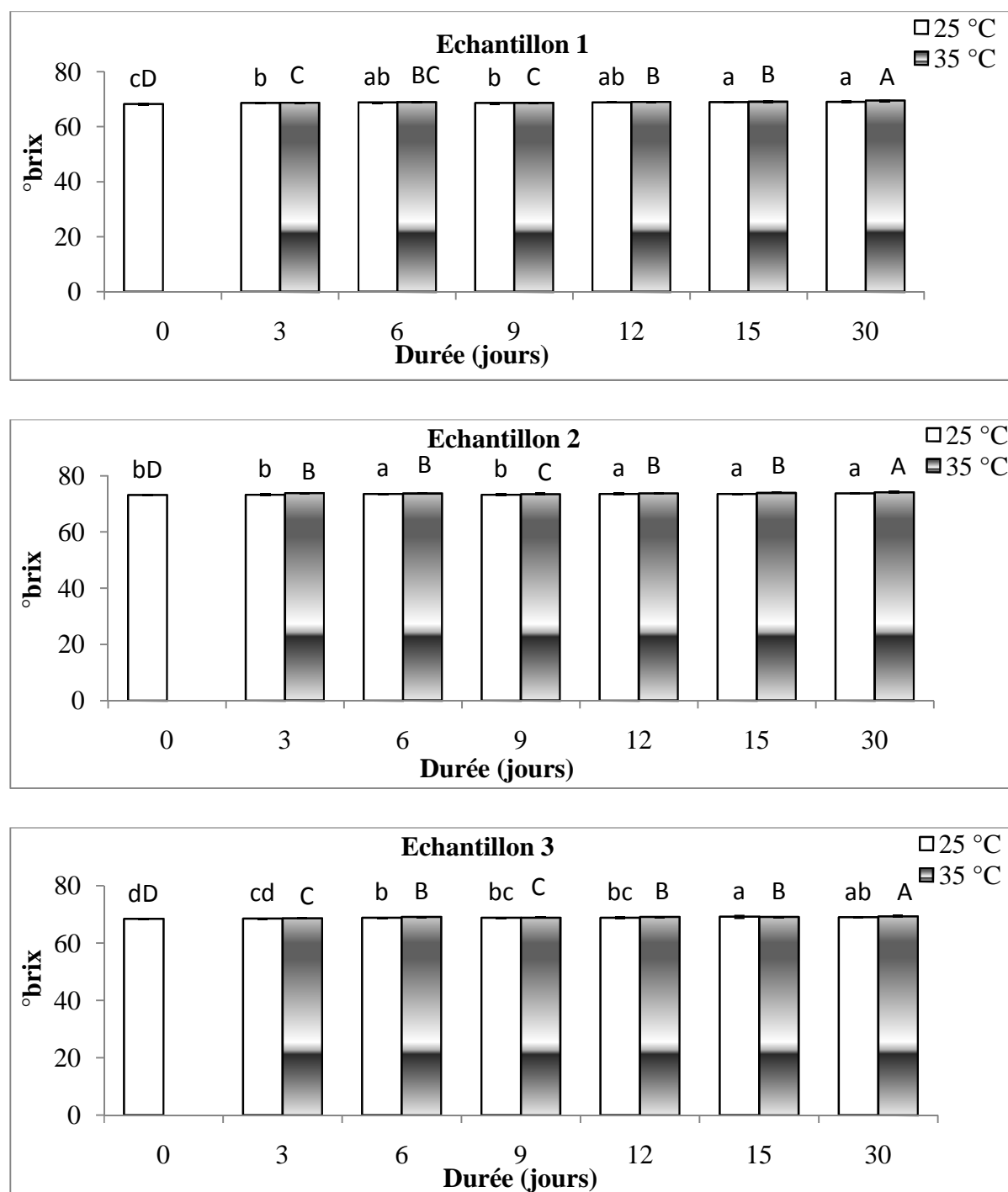


Figure 9. Evolution de l'indice réfractométrique de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écartypes ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,225 ; 0,197 et 0,234 ,respectivement.

Muhammad *et al.* (2008) ont enregistré une augmentation (54%) de l'indice réfractométrique d'une confiture de pomme après 90 jours de conservation à 25°C. Selon ces auteurs, cette augmentation pourrait être due à la solubilisation des constituants de la confiture au cours de la conservation (hydrolyse des polysaccharides).

L'étude réalisée par Touati *et al.* (2014) a montré une augmentation de 4,08 et 4,47% de la teneur en solides solubles totaux de la confiture d'abricot après 60 jours de conservation à 25 et 37°C, respectivement.

Après 30 jours de stockage, l'indice réfractométrique des échantillons conservés à 35°C est légèrement plus élevé que celui des échantillons conservés à 25°C, mais sans différence significative à $p < 0,05$.

L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température de conservation n'a pas d'effet significatif sur l'évolution de l'indice réfractométrique au cours du stockage.

I.3. La teneur en 5-hydroxymethylfurfural

Le 5-hydroxymethylfurfural ou HMF est un produit reconnu comme indicateur de la détérioration de la qualité nutritionnelle; il se forme suite à un stockage prolongé ou à un traitement thermique intense, par déshydratation des sucres en milieu acide ou une décomposition de l'acide ascorbique (Rada-Mendoza *et al.*, 2004 ; Ozdogan et Yilmaz, 2008 ; Duru *et al.*, 2011).

La teneur en HMF de la confiture d'orange étudiée et son évolution au cours de la conservation est présentée dans la figure 10. Au début de la conservation les échantillons de la confiture montrent des teneurs en HMF comprises entre 1,04 et 3,18 mg/100g. Ces résultats concordent avec ceux rapportés par la littérature. Rada-Mendoza *et al.* (2002) ont enregistré des valeurs comprises entre 0,55 et 1,34 mg/100g ; 0,46 et 2,95 mg /100g, pour les confitures d'orange et de pêche, respectivement. L'étude menée par Ozdogan et Yilmaz (2008) a montré des teneurs en HMF comprises entre 1,74 et 3,75 mg/100 g de confiture de tomate.

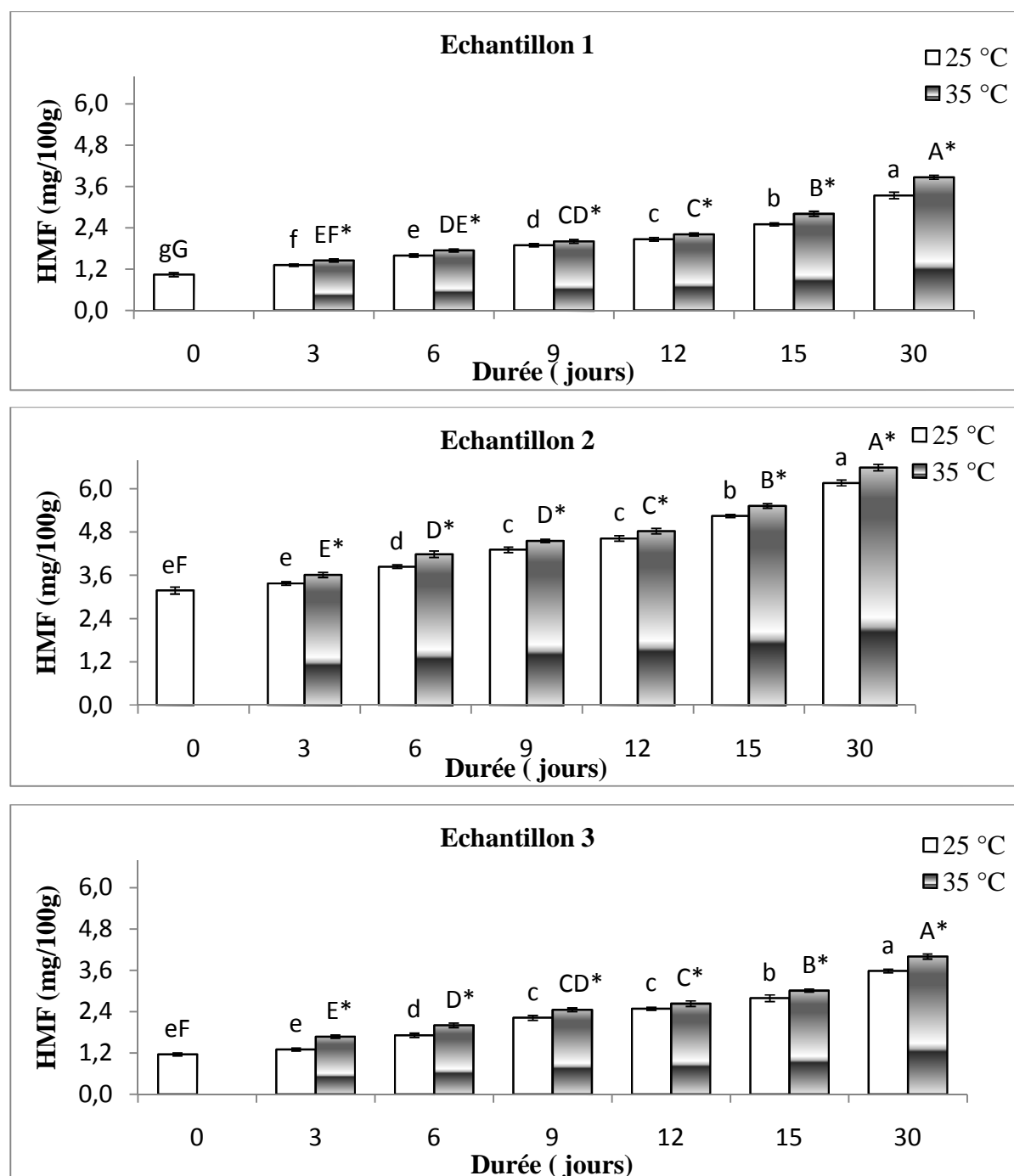


Figure 10. Evolution de la teneur en hydroxyméthylfurfural de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écartypes ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,079 ; 0,105 et 0,086, respectivement.

Une augmentation significative ($p < 0,05$) de la teneur en HMF est observée pour les échantillons conservés à 25°C ainsi qu'à 35°C ; la teneur en HMF est maximale après un mois de stockage. Au terme de la conservation, cette teneur augmente considérablement, soit une élévation de 144 et 169 % à 25 et 35°C, respectivement. Aslanova *et al.* (2010) ont constaté une augmentation d'environ 11 et 935% de la teneur en HMF de la confiture d'abricot conservée à 20 et 37 °C pendant 6 mois, respectivement. Rada-Mendoza *et al.* (2004) ont rapporté une progression de 316 et 577% dans une confiture de pêche après 12 mois de conservation à 20 et 35°C, respectivement. Touati *et al.* (2014) ont enregistré une augmentation de 113 et 150% de la teneur en HMF d'une confiture d'abricot après 60 jours de conservation à 25 et 37°C, respectivement.

Dans la présente étude, les échantillons de confiture conservés à 35°C présentent des concentrations en HMF supérieures à celles des échantillons conservés à 25°C ; la formation de l'HMF est augmentée en présence d'acides organiques qui jouent le rôle de catalyseurs de la réaction de déshydratation des hexoses. L'accumulation d'HMF enregistrée dans la confiture étudiée est peut être le résultat de la dégradation de l'acide ascorbique au cours de la conservation, ou de la participation des sucres à la réaction de Maillard.

L'étude statistique montre que la température de conservation a un effet significatif ($p < 0,05$) sur la teneur en HMF des échantillons de la confiture d'orange durant toute la période d'analyse.

L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution de la teneur en HMF au cours du stockage.

I.4. La teneur en glucides totaux

Les glucides totaux regroupent l'ensemble des polysaccharides, les oligosaccharides et les monosaccharides. Ils constituent la majeure partie de notre alimentation et sont apportés surtout par les fruits (Lee *et al.*, 1970). La concentration en glucides des fruits et leurs dérivés est d'un grand intérêt, en raison de leur influence

sur les propriétés organoleptiques; elle conditionne la stabilité et la conservabilité des dérivés de fruits (Pavlova *et al.*, 2013).

Dans la présente étude les résultats du dosage des glucides totaux des échantillons de la confiture d'orange sont illustrés dans la figure 11. La confiture étudiée montre des teneurs en glucides totaux comprises entre 67,2 et 73,5 g de saccharose/100g de confiture. L'étude réalisée par Chauhan *et al.* (2013) ont enregistré une teneur de 61 g/100g de confiture de noix de coco. Touati *et al.* (2014) rapporte une teneur en glucides totaux de 64,9 g/100g dans une confiture d'abricot.

L'analyse statistique montre une stabilité de la teneur en glucides totaux des échantillons conservés à 25 et 35°C, au début de la période de conservation, suivie d'une régression jusqu'à la fin de stockage ; ce qui correspond à des taux de pertes moyens de 12,5 et 15% à 25 et 35°C, respectivement.

Les études réalisées par Shakir *et al.* (2007) et Vidhya et Narain (2010) sur les confitures de pomme et de poire, indiquent une régression du taux des sucres non réducteurs et une augmentation de la teneur en sucres réducteurs après 90 jours de conservation.

Les pertes en sucres enregistrées dans la présente étude sont supérieures à celles rapportées par Chauhan *et al.* (2013). Selon ces auteurs, la teneur en sucres de la confiture de noix de coco diminue de 0,6 et 0,9 % après 6 mois de conservation à 28 et 37 °C, respectivement.

La diminution des teneurs en sucres totaux des échantillons analysés serait due à l'activité d'éventuels microorganismes présents dans la confiture, ou à la participation des glucides aux réactions de brunissement, et la formation d'HMF qui est accélérée aux températures élevées et en milieu acide.

L'analyse statistique indique que la température de conservation a un effet significatif sur la teneur en glucides totaux du deuxième échantillon tout au long de la période de stockage. Concernant le premier et le dernier échantillon, l'effet de température n'apparaît qu'après 15^{ème} et 9^{ème} jour de conservation, respectivement.

L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution des teneurs en glucides totaux de la confiture étudiée au cours du stockage.

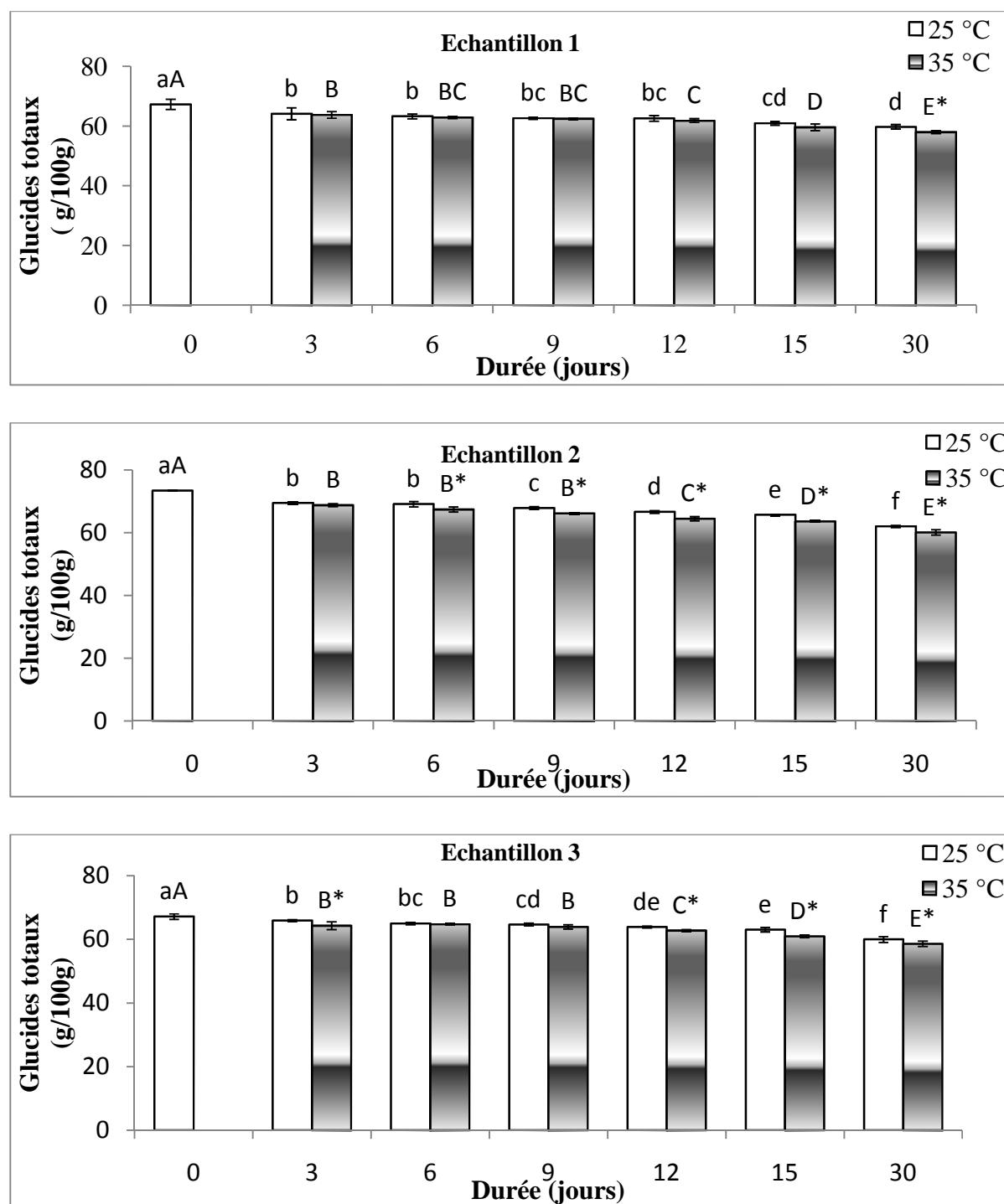


Figure 11. Evolution des teneurs en glucides de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écarts types ;

L'astérisque (*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 1,520 ; 0,890 et 0,996, respectivement.

I.5. La teneur en acides aminés libres

Les acides aminés sont impliqués dans de multiples fonctions comme source d'énergie et précurseurs des protéines et d'autres molécules importantes. Ils ont non seulement une valeur nutritive élevée, mais aussi procurent plusieurs avantages pour la santé tels que le potentiel de réduction de cholestérol sanguin, des maladies coronariennes, la glycémie ; ce qui rend leur détermination plus que nécessaire (Dajanta *et al.*, 2011; Odriozola-Serrano *et al.*, 2013).

Dans la présente étude, l'analyse des acides aminés libres est effectuée pour deux objectifs; le premier est d'estimer les teneurs de la confiture analysée en ces composés, et le deuxième est de suivre leur évolution aux cours du stockage.

La figure 12 montre les résultats de l'évolution des teneurs en acides aminés libres de la confiture d'orange au cours de la conservation. Les échantillons de la confiture montrent des teneurs en acides aminés libres allant de 8,3 à 10,5 mg/100g de confiture. La détermination de la teneur en acides aminés des confitures de fruits en général et ceux de l'orange en particulier n'a fait l'objet que de rares études. Silva *et al.* (2006) ont rapporté des teneurs comprises entre 0,03 et 0,13 mg/100g de confiture de coing. Touati *et al.* (2014) ont enregistré une concentration de 81,5mg/100 de confiture d'abricot.

Une régression significative ($p < 0,05$) de la teneur en acides aminés libres est observée tout au long de la période de conservation à 25 et 35°C. Les teneurs enregistrées à la fin du stockage des échantillons de la confiture étudiée sont respectivement comprises entre 4 et 5,5mg/100g à 25°C et 2,7 et 5mg/100g à 35°C, ce qui correspond à des pertes moyennes de 50 % à 25°C et 59,5 % à 35°C.

Les pertes en acides aminés libres observées dans la présente étude seraient dues à l'implication de ces composés dans le processus du brunissement non enzymatique. Wang *et al.* (2007) ont rapporté une régression de 48,50%, après 180jours de conservation à 25°C et 78,3% à 37°C pour un jus de carotte concentré (60°brix). Pour une confiture d'abricot, Touati *et al.* (2014) ont enregistré une régression de 34%, après 60jours de conservation à 25°C et 46% à 37°C.

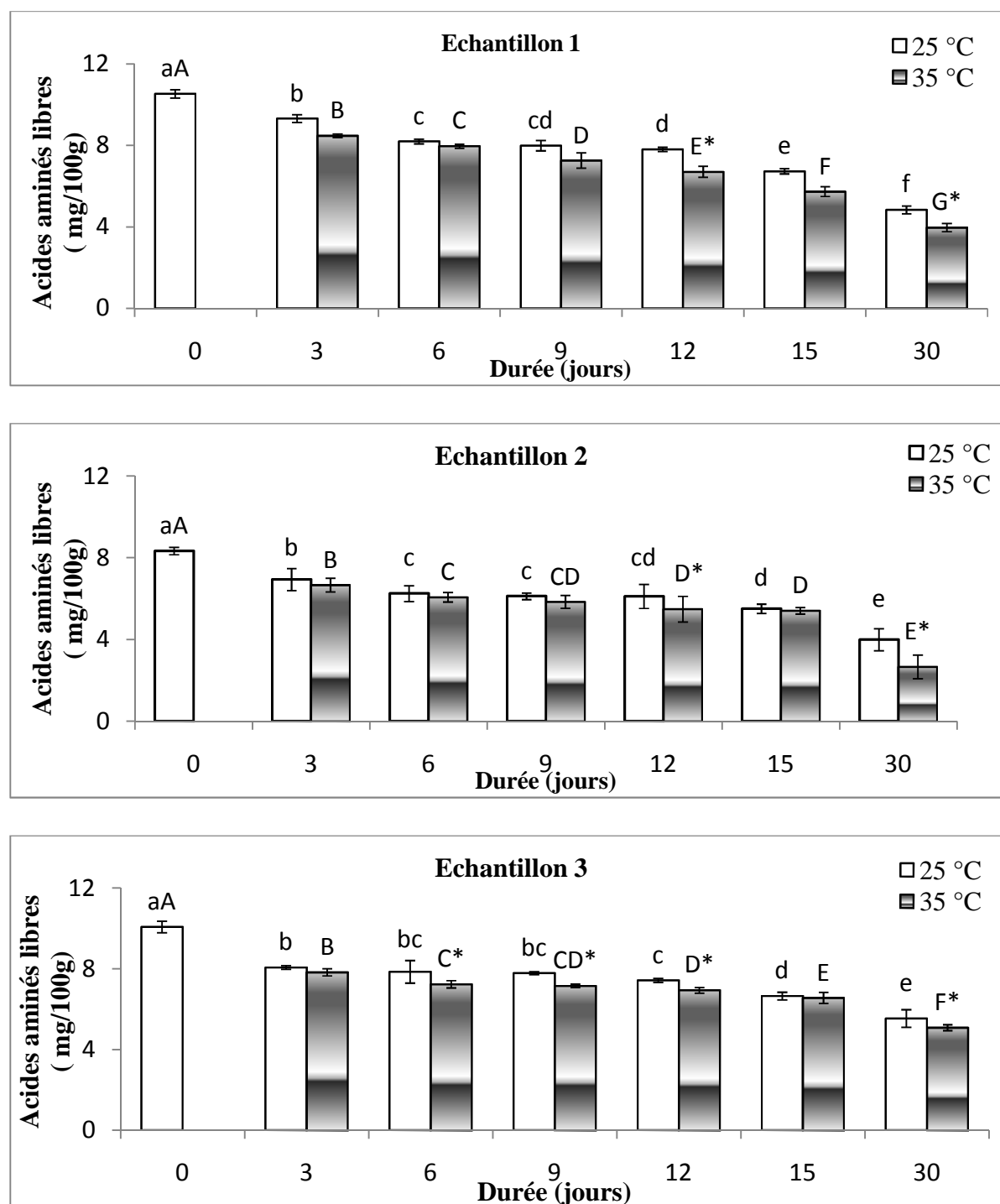


Figure 12. Evolution des teneurs en acides aminés libres de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écartypes ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température pour les trois échantillons sont 0,572 ; 0,595 et 0,373, respectivement.

Globalement, l'effet de la température (25 et 35°C) sur la teneur en acides aminés libres des échantillons analysés n'apparaît qu'à la fin de stockage pour les deux premiers échantillons et à partir du 6^{ème} jour de conservation pour le dernier échantillon. L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution de la teneur en acides aminés libres au cours du stockage.

Le tableau récapitulatif (tableau IV) montre clairement que l'évolution des paramètres physico-chimiques analysés dans la présente étude est influencée par les conditions de conservation, qui sont des facteurs entraînant des modifications dans la composition de la confiture étudiée. Après 30 jours de conservation de la confiture d'orange, une augmentation a été enregistrée pour l'acidité titrable, le brix et la teneur en HMF ; par contre, les teneurs en glucides totaux et en acides aminés libres diminuent.

II. Effet de la conservation sur les substances bioactives de la confiture d'orange

II.1. L'acide L-ascorbique

L'acide ascorbique est largement utilisé dans les industries alimentaires comme ingrédient ou additif à propriétés antioxydantes. Il a un rôle antioxydant multiple ; il inhibe le brunissement enzymatique par la réduction des *o*-quinones et protège certains composants oxydables comme les folates. En outre, il est connu pour ses effets anti-radicalaire et réducteur des métaux de transition (Willcox *et al.*, 2003). La détermination de la teneur en ce composé n'est pas seulement utilisée comme un indice nutritionnel, mais aussi pour évaluer les effets des traitements technologiques.

Dans la présente étude les résultats du dosage de l'acide ascorbique sont illustrés dans la figure 13. Les échantillons analysés présentent des teneurs comprises entre 29 et 31,4mg/100g. Jawaheer *et al.* (2003) et Muhammed *et al.* (2008) ont rapporté des teneurs de 35,6 et 14,6 mg/100g dans les confitures de goyave et de pomme, respectivement. Des teneurs en acide ascorbique de 16,4 et 5,3mg/100g ont été enregistrées pour la confiture de pomme-abricot (Hussain et Shakir, 2010) et de fraise (Poiana *et al.*, 2012), respectivement.

Tableau IV: Evolution des caractéristiques physico-chimiques de la confiture d'orange après 30 jours de conservation.

		E1	E2	E3	Moyenne	perte ou augmentation (%)	
Acidité titrable (%)	T0	0,47 ± 0,006	0,53 ± 0,004	0,46 ± 0,004	0,49±0,04 ^b	/	
	T30	25°C	0,50 ± 0,002	0,61 ± 0,004	0,51± 0,004	0,54±0,06 ^{ab}	10,96
		35°C	0,51± 0,004	0,62 ± 0,004	0,53 ± 0,004	0,55±0,06 ^a	13,70
Brix (°brix)	T0	68,28 ± 0,17	73,15 ± 0,13	68,45 ± 0,13	69,96±2,76 ^a	/	
	T30	25°C	69 ± 0,18	73,76 ± 0,10	69,02 ± 0,05	70,59±2,74 ^a	0,91
		35°C	69,55 ± 0,24	74,13 ± 0,17	69,35 ± 0,17	71,01±2,70 ^a	1,50
HMF (mg/100g)	T0	1,04 ± 0,06	3,18 ± 0,10	1,16 ± 0,04	1,79± 1,20 ^b	/	
	T30	25°C	3,39 ± 0,10	6,16 ± 0,08	3,58 ± 0,05	4,38±1,55 ^a	144,05
		35°C	3,87 ± 0,60	6,59 ± 0,09	4 ± 0,07	4,82±1,53 ^a	168,77
Glucides (g/100g)	T0	67,27 ± 1,72	73,47± 0,10	67,20 ± 0,91	69,31±3,60 ^a	/	
	T30	25°C	59,94 ± 0,75	62,10 ± 0,34	60,01 ± 0,93	60,68±1,23 ^b	12,45
		35°C	57,99 ± 0,47	60,20 ± 0,86	58,64 ± 0,87	58,94±1,14 ^c	14,96
Acides aminés libres (mg/100g)	T0	10,53 ± 0,20	8,33 ± 0,18	10,07 ± 0,29	9,64±1,16 ^a	/	
	T30	25°C	4,85 ± 0,20	3,99 ± 0,54	5,54 ± 0,44	4,79±0,78 ^b	50,29
		35°C	3,97 ± 0,20	2,66 ± 0,58	5,08 ± 0,15	3,90±1,21 ^c	59,52

L'analyse statistique montre une diminution significative ($p < 0,05$) de la teneur en acide ascorbique de la confiture d'orange conservée à 25°C et 35°C. Durant la conservation, des taux moyens de diminution de 23,5 et 29 % sont constatés pour les échantillons stockés pendant 30 jours à 25 et 35°C, respectivement.

Plusieurs études ont démontré la diminution de la teneur en acide ascorbique au cours du stockage. Suutarinen *et al.* (2002) ont enregistré une baisse de la teneur en acide ascorbique (65%) après 4 mois de stockage d'une confiture de fraise à 25°C.

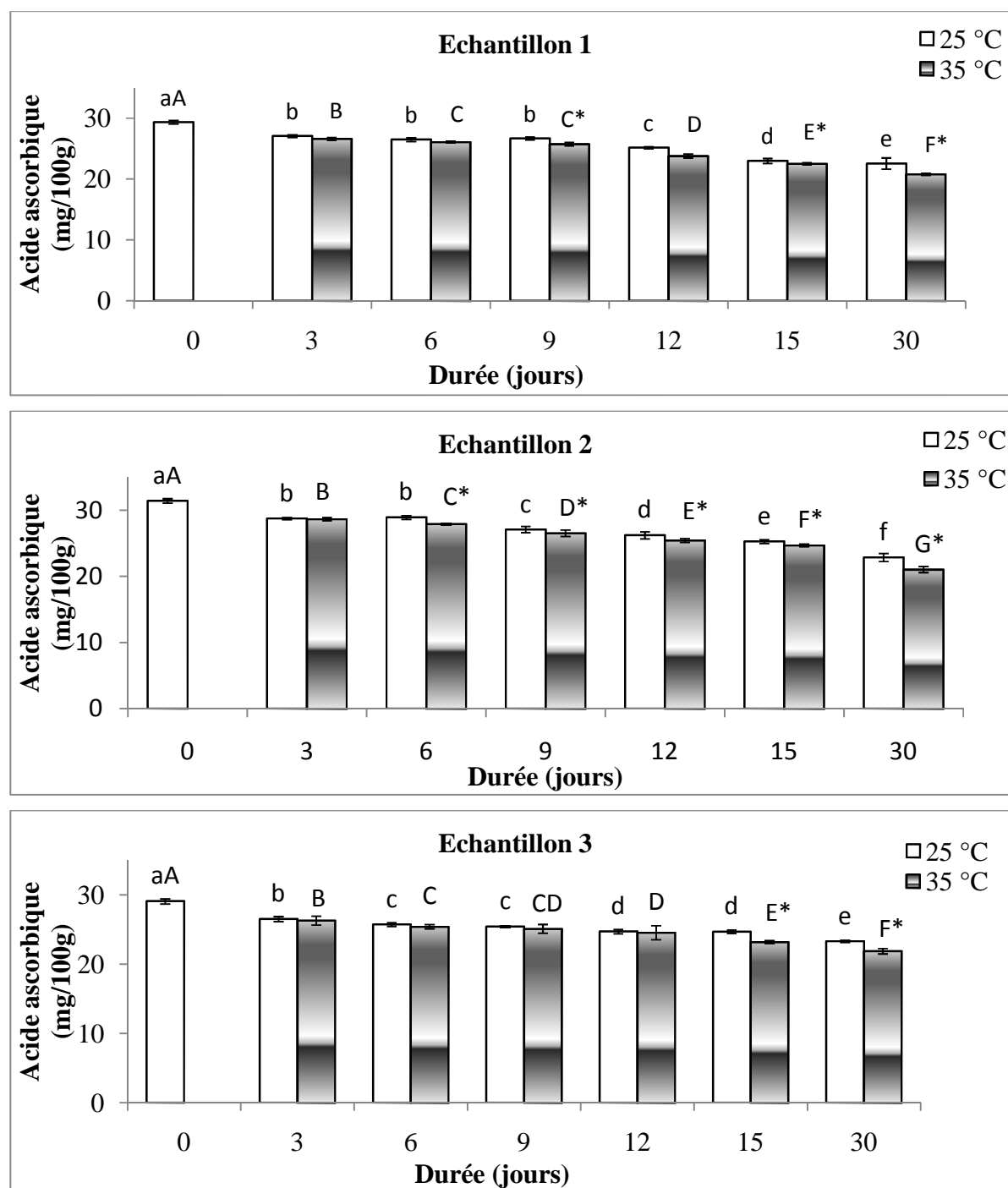


Figure 13. Evolution des teneurs en acide ascorbique de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écartypes ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différents indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,501 ; 0,530 et 0,636, respectivement.

Dans une étude réalisée par Shakir *et al.* (2007) sur une confiture de pomme-poire, une régression du taux de l'acide ascorbique (47%) est observée, après 90 jours de conservation. Patras *et al.* (2011) ont enregistré des pertes de 49,7 et 70% pour la confiture de fraise après 7 et 28 jours de conservation à 15°C, respectivement. Une diminution de 95,44% est constatée par Mazur *et al.* (2014) pour une confiture de fraise après 6 mois de stockage à 20°C.

Pavlova *et al.* (2013) ont signalé une stabilité du taux de la vitamine C après 90 jours de conservation des confitures de framboise et de pêche à température ambiante.

L'acide ascorbique est une substance très sensible à la chaleur. La dégradation de cet acide durant la conservation dépend de plusieurs facteurs dont la température, le pH, la lumière, l'oxygène, l'activité de l'eau, la présence d'ions métalliques, la durée de stockage et le type d'emballage (Avasoo et Johansson, 2011 ; Duru *et al.*, 2011).

L'étude statistique des résultats obtenus dans la présente étude montre que la température de conservation a un effet significatif sur la teneur en acide ascorbique du deuxième échantillon. Pour les deux autres échantillons, l'effet de la température n'apparaît qu'à partir 15 jours de conservation.

L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution des teneurs en acide ascorbique de la confiture d'orange au cours de la conservation.

II.2. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont l'un des plus importants groupe de pigments naturels, en raison de leur large distribution. L'augmentation de la consommation de ces composés a été liée à la diminution du risque de développement des maladies cardiovasculaires et des cancers (Plaza *et al.*, 2011).

Les teneurs en caroténoïdes des échantillons de confiture analysée ainsi que leur évolution au cours de la conservation sont représentées dans la figure 14. Les résultats obtenus sont compris entre 0,73 et 0,77 mg équivalent de bêta-carotène par 100 g de confiture.

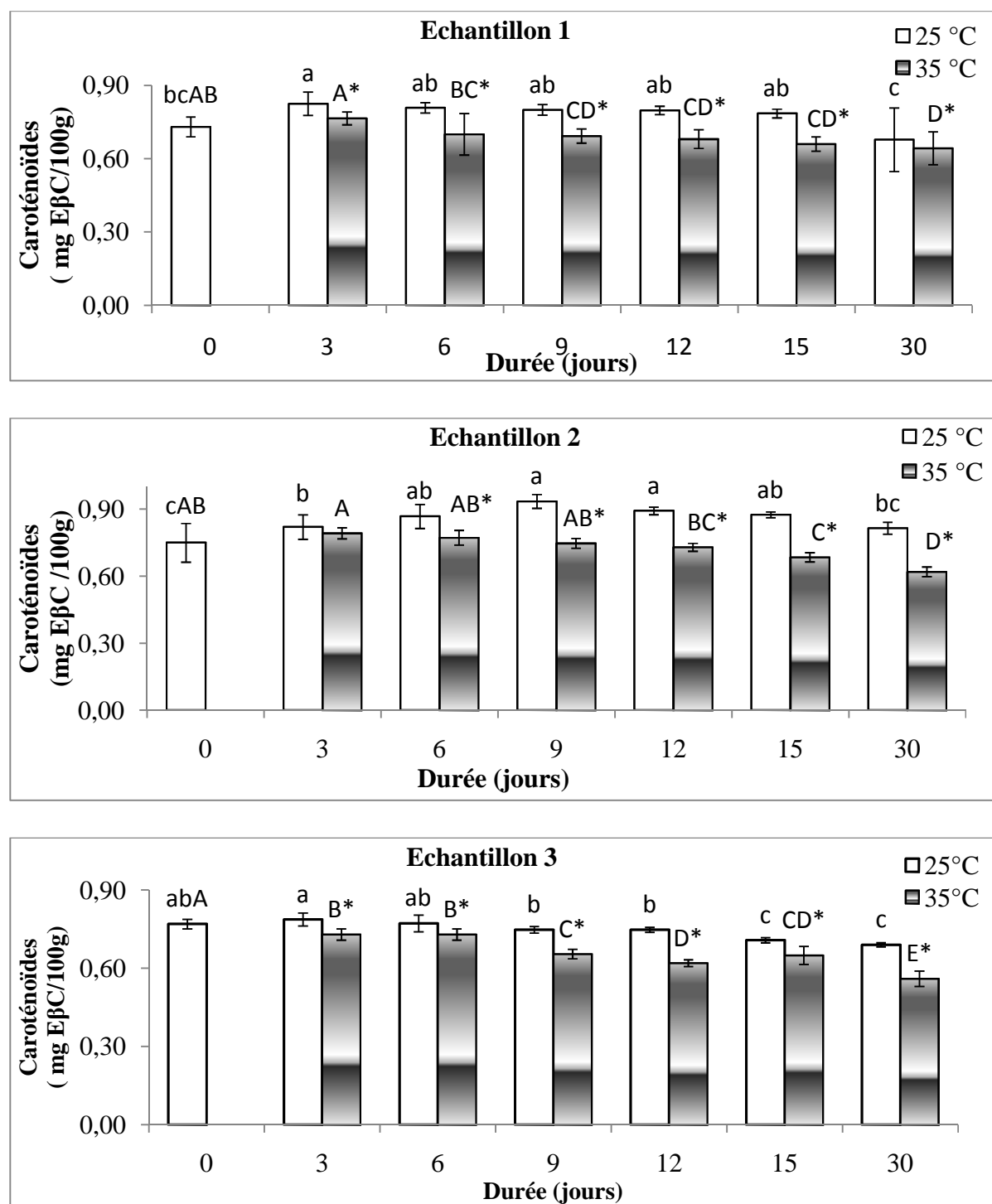


Figure 14. Evolution des teneurs en caroténoïdes de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écartypes ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,077 ; 0,062 et 0,030, respectivement.

Les résultats de la présente étude sont inférieurs de ceux obtenus par Igual *et al.* (2013) pour la confiture de pamplemousse (2,05mg/100g). Peu d'études sont réalisées sur les caroténoïdes des confitures de fruits ; en revanche, de nombreuses études sont effectuées sur les caroténoïdes des jus de fruits. Pour le jus d'orange, différentes teneurs ont été enregistrées par plusieurs auteurs : 0,3mg/100ml (Gardner *et al.*, 2000), 1,2mg/100ml (Gama et Sylos, 2005) et 1,4mg/100ml (Esteve *et al.*, 2009 ; Melandez-Martinez *et al.*, 2007).

L'étude statistique ($p < 0,05$) indique une légère augmentation de la teneur en caroténoïdes totaux des échantillons conservés à 25°C et tendent à se stabiliser durant les premiers jours de conservation, suivie d'une diminution jusqu'à la fin de stockage. À 35°C, une diminution de la teneur en caroténoïdes totaux est observée pendant toute la période de stockage. Le taux de perte moyen enregistré à la fin de stockage est de 2,7% à 25°C et 19% à 35°C. Une diminution de la teneur en caroténoïdes (33,6%) est constatée par Igual *et al.* (2013) pour la confiture de pamplemousse après 90 jours de conservation à température ambiante.

L'augmentation de la teneur en caroténoïdes dans les premiers jours de la conservation de la confiture d'orange à 25°C serait due aux réactions d'isomérisation *trans*- β -carotène en *cis*- β -carotène favorisée par la température (Schieber et Carle, 2005; Rickman *et al.*, 2007). La diminution de la teneur en caroténoïdes durant le stockage est principalement due à l'oxydation enzymatique ou non enzymatique. La dégradation des caroténoïdes dépend des conditions de préparation et d'emballage, des conditions de stockage dont la température et la durée de conservation, ainsi que la lumière, les acides et l'oxygène (Saánchez-Moreno *et al.*, 2003; Odriozola-Serrano *et al.*, 2009; Igual *et al.*, 2013).

Globalement, l'étude statistique montre que la température de conservation (25 et 35°C) a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution de la teneur en caroténoïdes totaux des confitures analysées.

L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution des teneurs en caroténoïdes totaux de la confiture d'orange, au cours de la conservation.

II.3. Les polyphénols totaux

Les composés phénoliques sont des molécules biologiquement actives ; ils sont largement répandus dans les fruits et les légumes (D'Archivio *et al.*, 2007). En effet, leur rôle d'antioxydants naturels permet à l'organisme de lutter contre le cancer, les maladies inflammatoires et cardiovasculaires (Ojeil, 2010).

Les teneurs en polyphénols totaux des échantillons de la confiture d'orange sont comprises entre 55,3 et 86,3 mg équivalent d'acide gallique par 100 g (figure 15). Rababah *et al.* (2011) ont enregistré une teneur de 44 mg EAG/100 g de confiture d'orange. Cette différence est peut être due à la variété des fruits utilisés, au degré de maturité et aux procédés d'élaboration, etc.

L'évolution des teneurs en polyphénols totaux au cours de la conservation est représentée dans la figure 15. Une stabilité est observée au début de la conservation, suivie d'une régression jusqu'à la fin de stockage, avec des taux de pertes de 17,3 et 20,4% pour les échantillons conservés à 25 et 35°C, respectivement. Patras *et al.* (2011) ont enregistré une diminution de la teneur en polyphénols d'une confiture de fraise, avec un taux de 28,6; 22,5; 34,8 et 17,6% après 7; 14; 21 et 28 jours de conservation à 15 °C, respectivement.

Poiana *et al.* (2011) ont constaté une baisse de 25,4 ; 21,9 et 18,2 % pour les confitures de (fraise, cerise douce et cerise aigre), respectivement après 3 mois de conservation à 20°C. Pour une confiture à base des fruits de mûre, De Moura *et al.* (2011) ont rapporté une régression de 17,2% à 10°C et 25,4% à 20°C après 180 jours de conservation. Rababah *et al.* (2011) ont rapporté des pertes en polyphénols totaux de 3,8; 60,9 et 27 % dans les confitures (cerise, abricot et orange), respectivement après 5 mois de conservation à 25°C. La même observation est constatée par Poiana *et al.* (2012) pour une confiture de framboise après 7mois de conservation (33 à 46 %).

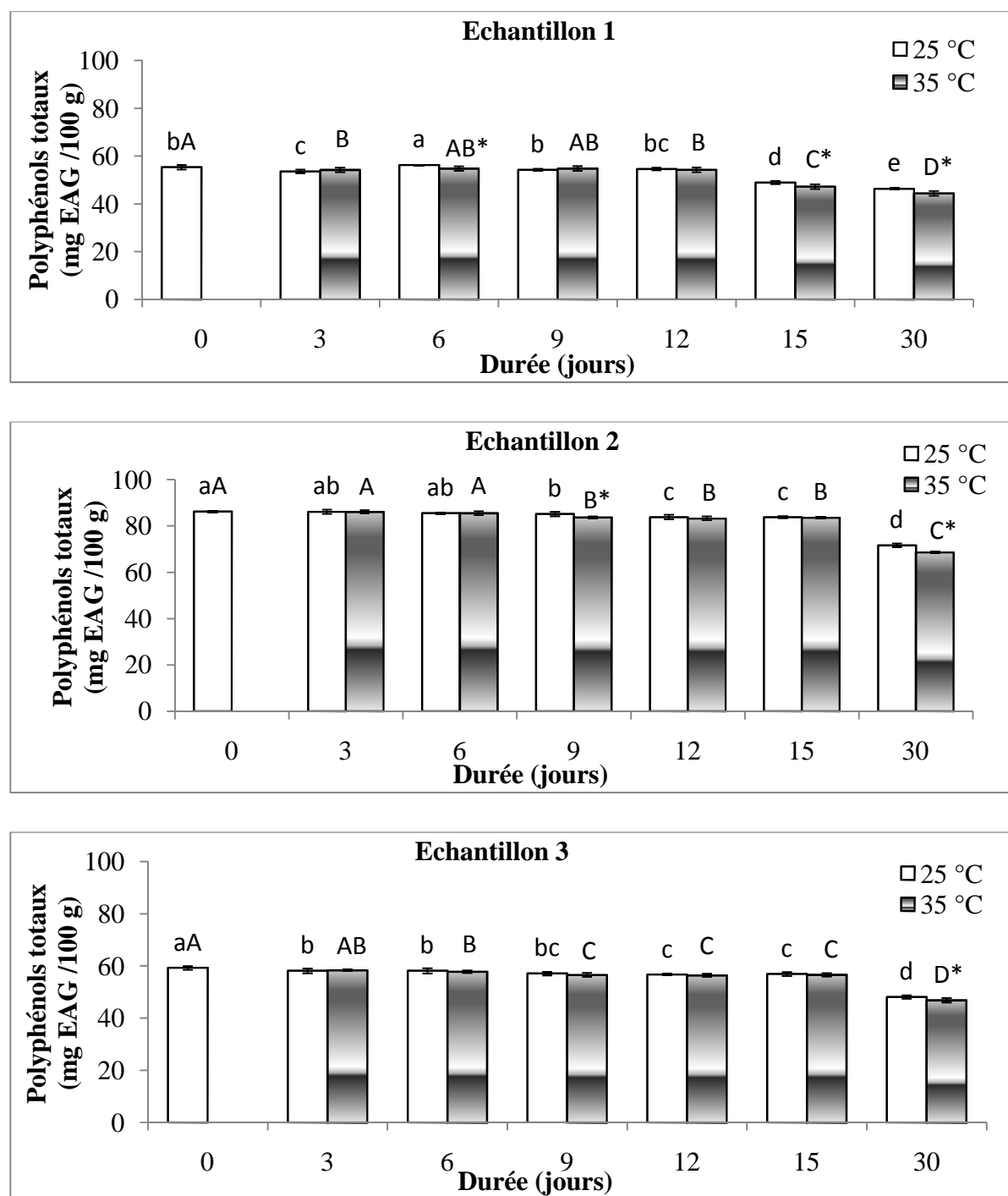


Figure 15. Evolution de la teneur en polyphénols totaux de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écartypes ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,865 ; 0,960 et 0,994, respectivement.

La diminution des teneurs en composés phénoliques observée dans la présente étude serait due à l'oxydation des polyphénols et/ou aux réactions de polymérisation, qui réduisent le nombre de groupes hydroxyles libres réagissant avec le réactif de Folin-Ciocalteu. La stabilité des polyphénols dans la confiture est influencée par plusieurs facteurs dont la durée et les conditions de stockage et le type d'emballage (Da Silva Pinto *et al.*, 2007).

Globalement, l'effet de la température sur la teneur en polyphénols totaux des échantillons analysés n'apparaît qu'après 15 jours de conservation. L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs révèle que l'interaction durée-température a un effet significatif ($p < 0,05$) sur l'évolution des teneurs en polyphénols totaux au cours de la conservation.

II.4. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont les composés les plus étudiés (Hidlago *et al.*, 2009). Ils sont capables de moduler l'activité de certaines enzymes et de modifier le comportement de plusieurs systèmes cellulaires, suggérant qu'ils pourraient exercer des activités biologiques, notamment des propriétés antioxydantes, vasculo-protectrices, anti-inflammatoires, antiulcéreuses et même anticancéreuses (Ghedira, 2005).

Les teneurs en flavonoïdes des échantillons de confiture analysée et leur évolution au cours de la conservation sont indiquées dans la figure 16. Les teneurs en flavonoïdes enregistrées varient entre 2,8 et 3,8 mg équivalent de quercétine/100g de confiture. Ces teneurs sont inférieures à celles rapportées dans la littérature. Igual *et al.* (2013) ont enregistré des teneurs comprises entre 120 et 141 mg EQ/100g de confiture de pamplemousse.

L'analyse statistique ($p < 0,05$) montre une stabilité de la teneur en flavonoïdes des échantillons de confiture étudiée, durant les premiers jours de conservation, suivie par une régression après le 15^{ème} jour de conservation. Des pertes moyennes de 19 et 30% ont été enregistrées à 25 et 35°C, respectivement. Zafrilla *et al.* (2001) ont enregistré des pertes comprises entre 40 et 50% dans une confiture de framboise après 6 mois de conservation à 20°C.

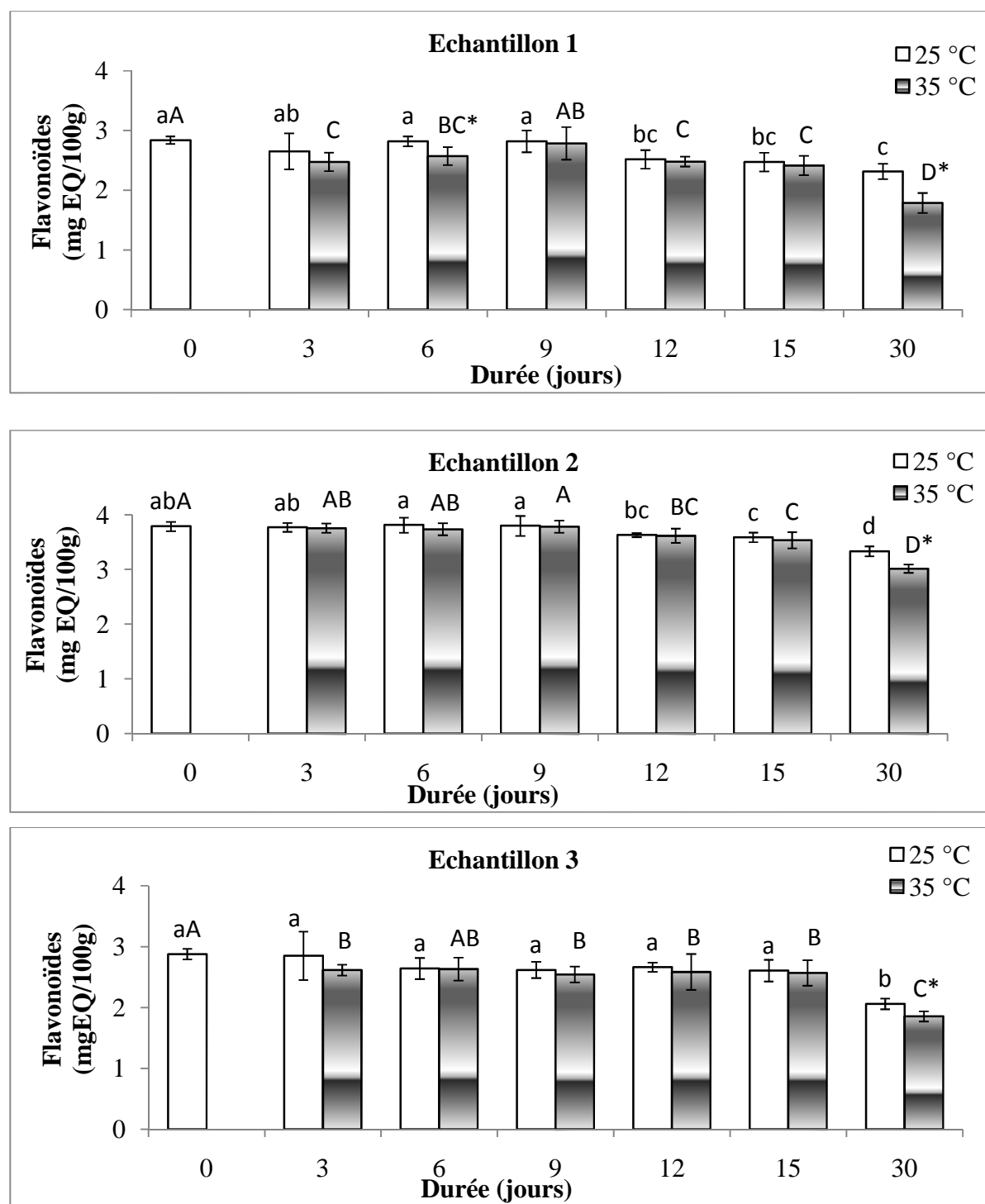


Figure 16. Evolution de la teneur en flavonoïdes de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écarts types ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,237 ; 0,156 et 0,260, respectivement.

Plusieurs facteurs tels que la lumière, le stockage, les phénomènes de brunissements enzymatique et non-enzymatique sont responsables de la dégradation des flavonoïdes (Del Caro *et al.*, 2004 ; Tsao *et al.*, 2006 ; Igual *et al.*, 2013).

L'effet de la température de conservation n'apparaît qu'après le 15^{ème} jour de conservation des échantillons analysés. L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs a révélé que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif sur l'évolution du taux des flavonoïdes du premier échantillon au cours de la conservation et sans effet significatif dans les deux autres échantillons.

III. Effet de la conservation sur l'activité antioxydante d'une confiture d'orange

L'estimation de la capacité antioxydante des extraits acétoniques de la confiture d'orange au cours de la conservation est déterminée par deux méthodes basées sur des mécanismes de réaction différents ; la première méthode est l'évaluation de l'activité anti-radicalaire basée sur la capacité des extraits de la confiture analysée à neutraliser le radical DPPH° ; la deuxième méthode est l'estimation du pouvoir réducteur en mesurant la capacité des extraits à réduire les ions métalliques (fer ferrique en fer ferreux).

III. 1. Activité antiradicalaire

La neutralisation du radical libre DPPH°, est une méthode rapide et largement utilisée pour évaluer l'activité antioxydante ; elle est basée sur la capacité des composés à agir en tant que piègeurs de radical en donnant un atome d'hydrogène aux radicaux libres (Villano *et al.*, 2007).

L'activité antiradicalaire est exprimée en mg équivalent d'acide gallique par 100 g de confiture. Les résultats de la confiture étudiée sont illustrés dans la figure 17. Les échantillons analysés présentent des activités anti-radicalaires comprises entre 2,1 et 2,8 mg EAG/100 g. Rababah *et al.* (2011) ont enregistré des différentes activités anti-radicalaires ; pour la confiture d'orange (27%), la confiture de figue (15,5%) et la confiture d'abricot (17,3%). Morelli et Prado (2012) ont rapporté une activité de 4 mg EQ/g de confiture de raisin rouge.

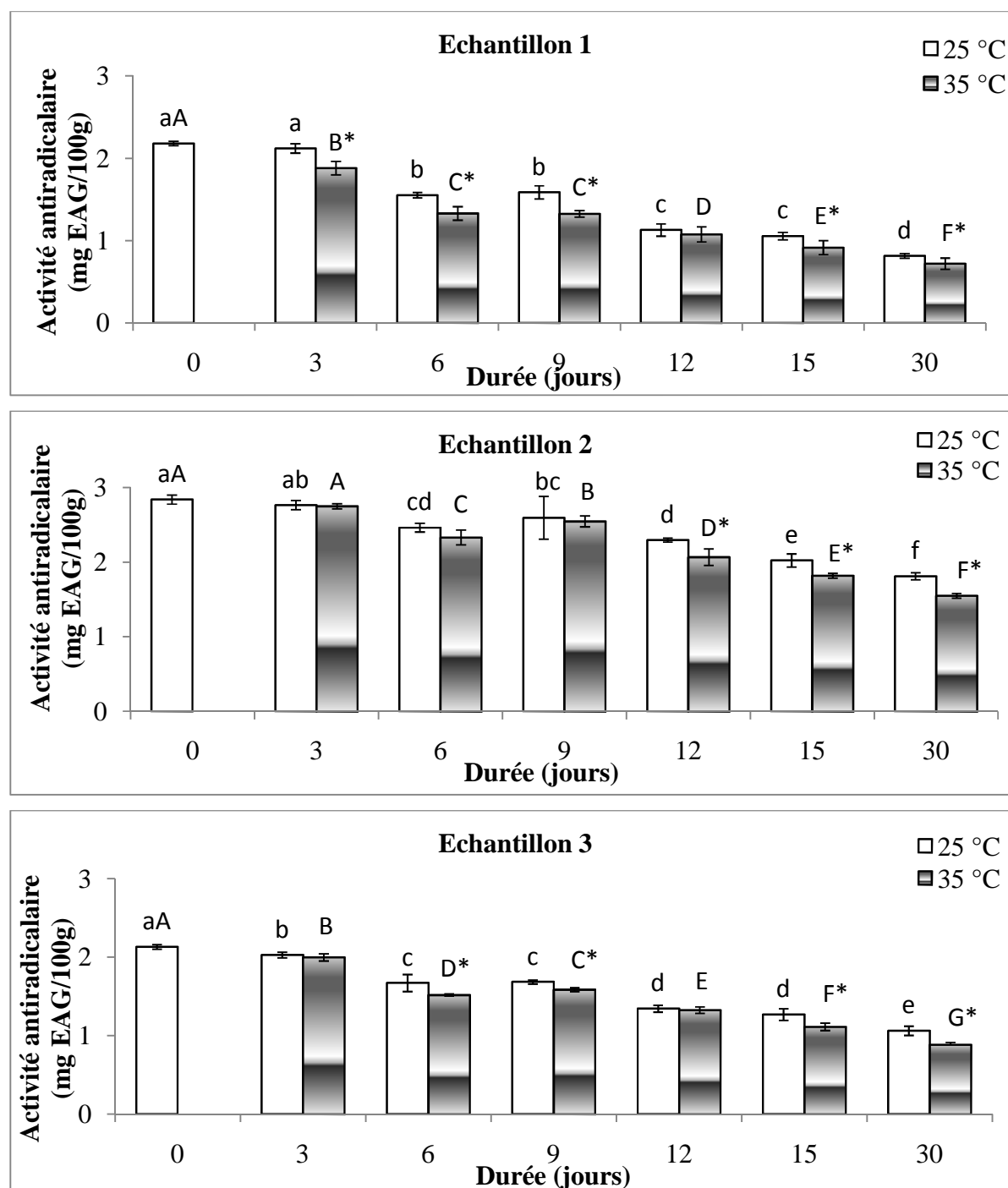


Figure 17. Evolution de l'activité antiradicalaire de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écarts types ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,091 ; 0,142 et 0,070, respectivement.

Une diminution significative ($p < 0,05$) du pouvoir anti-radicalaire des échantillons est observée après 30 jours de conservation à 25°C et 35°C. L'étude de l'évolution de la capacité antioxydante des échantillons a permis de constater que la conservation à 25 et 35 °C induit des pertes de 48,5 et 55,8%, respectivement.

Amakura *et al.* (2000) ont enregistré des diminutions de l'activité anti-DPPH comprises entre 50 et 60% pour les confitures de cassis, de mûre, de framboise et de fraise. Oszmianski *et al.* (2008) révèlent une baisse de 71,4% de l'activité anti-radicalaire d'une purée de pomme après 6 mois de stockage à 30°C. Patras *et al.* (2011) ont constaté une baisse de 20% de l'activité anti-radicalaire d'une confiture de fraise stockée pendant 28 jours à 15°C. Une perte de 50% a été enregistrée par Rababah *et al.* (2011) dans une confiture d'orange après 5 mois de conservation à 25°C.

La réduction de l'activité anti-radicalaire au cours du stockage de la confiture pourrait être due à une diminution des teneurs en composés phénoliques observée au cours de la conservation. Cette diminution est peut être liée aussi à la dégradation ou transformation des composés phénoliques suite à l'activité résiduelle de la polyphénol-oxydase et de la peroxydase (Lindley, 1998; Nicoli *et al.*, 1999 ; Kalt *et al.*, 2000).

Globalement l'étude statistique révèle que la température de conservation (25°C et 35°C) a un effet significatif sur l'activité anti-radicalaire de la confiture étudiée. Concernant le deuxième échantillon l'effet de la température de conservation n'apparaît qu'à partir du 12^{ème} jour de conservation. L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs indique que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif sur l'évolution de la capacité anti-radicalaire au cours du stockage.

III. 2. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur est la capacité d'un extrait à céder un électron et à réduire le fer. De nombreux auteurs considèrent la capacité réductrice d'un composé comme indicateur significatif de son pouvoir antioxydant.

Le pouvoir réducteur des extraits acétoniques de la confiture analysée et son évolution au cours de la conservation sont illustrés dans la figure 18. Les échantillons de la confiture analysée présentent des pouvoirs réducteurs compris entre 12,7 et 19,5 mg équivalent d'acide gallique/100g de confiture.

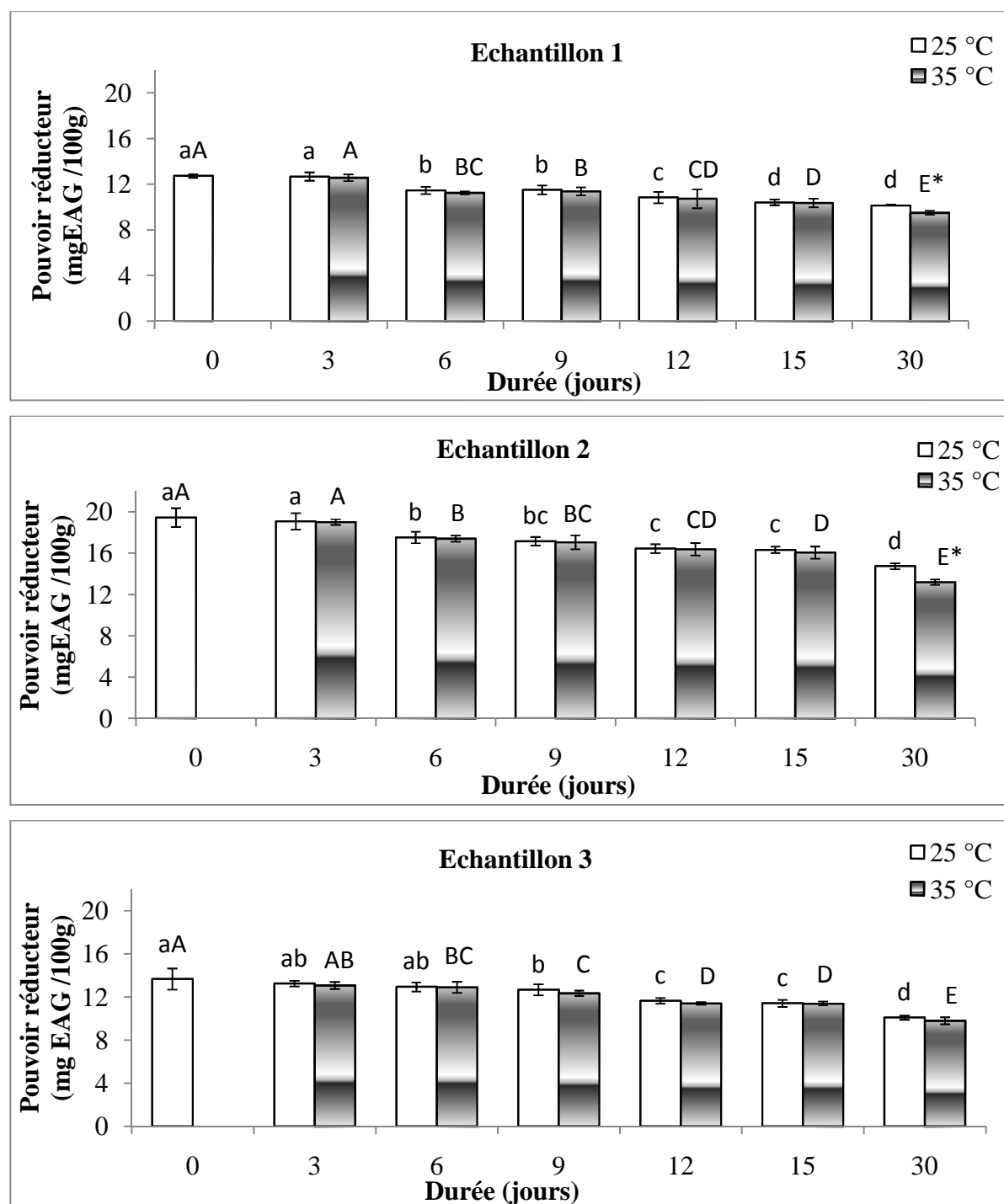


Figure 18. Evolution du pouvoir réducteur de la confiture d'orange au cours du stockage.

Les barres verticales représentent les écarts types ;

L'astérisque(*) indique des valeurs significativement différentes entre les résultats obtenus à 25° et 35°C à $p < 0,05$.

Des lettres différentes indiquent des résultats significativement différents ($P < 0,05$) :

Les lettres minuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 25°C.

Les lettres majuscules sont attribuées pour la comparaison statistique des échantillons à 35°C.

LSD facteurs d'interaction durée-température des trois échantillons sont 0,585 ; 0,816 et 0,687, respectivement.

Après 30 jours de conservation à 25°C et 35°C, une diminution significative du pouvoir réducteur de la confiture d'orange est observée avec des pertes moyennes de 22 et 29%, respectivement. Poiana *et al.* (2011) ont enregistré une diminution de 19,1; 14,8 et 10,6% pour les confitures de fraise, cerise douce et cerise aigre, respectivement après 3 mois de conservation à 20°C.

L'activité antioxydante dépend de la teneur en composés phénoliques (Al-Mamary *et al.*, 2002), du nombre de groupements hydroxyles attachés aux noyaux phénoliques et du nombre de noyaux aromatiques (Kuçük *et al.*, 2007). Par conséquent, la diminution de l'activité antioxydante observée dans la présente étude est principalement due à la diminution de la teneur en composés phénoliques au cours de la conservation.

A l'exception des deux premiers échantillons (30^{ème} jour), l'étude statistique indique que la température de conservation (25°C et 35°C) n'a pas d'effet significatif sur le pouvoir réducteur. L'analyse statistique ANOVA à deux facteurs montre que l'interaction durée-température de conservation a un effet significatif sur l'évolution du pouvoir réducteur de la confiture étudiée.

Le tableau V représente une synthèse des résultats des substances bioactives et les activités antioxydantes de la confiture d'orange obtenus après 30 jours de stockage à température 25 et 35°C. Les résultats obtenus montrent l'influence de la température et la durée de conservation sur les propriétés antioxydantes de la confiture analysée. Des pertes plus élevées ont été enregistrées pour l'activité anti-radicalaire.

IV. Etude des corrélations entre les paramètres analysés

En vue de rationaliser les propriétés antioxydantes des échantillons de la confiture d'orange conservés durant 30 jours à 25°C et 35°C en fonction de leurs constituants bioactifs, une matrice de corrélation a été réalisée. Les coefficients de corrélation obtenus sont élevés et statistiquement hautement significatifs ($p < 0,01$) ou très hautement significatifs ($p < 0,001$). Quelques paramètres présentent des interactions positives entre eux, et d'autres interagissent négativement.

La matrice de corrélation (tableau VI) montre la présence de corrélations entre divers paramètres. L'acidité titrable est en relation linéaire avec le °brix et la teneur en HMF, confirmant ainsi l'effet catalyseur des acides organiques sur l'accélération de la

formation de l'HMF. Aussi, la teneur en HMF manifeste une relation inversement proportionnelle avec les teneurs en glucides et en acides aminés libres. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Touati *et al.* (2014) pour la confiture d'abricot.

Tableau V: Evolution des substances bioactives et les activités antioxydantes de la confiture d'orange après 30 jours de conservation.

		E1	E2	E3	Moyenne	Pertes (%)	
Acide Ascorbique (mg/100g)	T0	29,34 ± 0,28	31,42 ± 0,34	29,09 ± 0,38	29,95±1,28 ^a	/	
	T30	25°C	22,56 ± 0,91	22,86 ± 0,61	23,32± 0,15	22,91± 0,38 ^b	23,49
		35°C	20,78± 0,18	21,05 ± 0,46	21,90 ± 0,40	21,24± 0,58 ^c	29,07
Caroténoïdes (mg/100g)	T0	0,73 ± 0,04	0,75± 0,09	0,77 ± 0,02	0,75± 0,02 ^a	/	
	T30	25°C	0,68 ± 0,13	0,82 ± 0,03	0,69 ± 0,08	0,73± 0,08 ^a	2,67
		35°C	0,64 ± 0,07	0,62 ± 0,02	0,56 ± 0,03	0,61± 0,04 ^b	19,11
Polyphénols totaux (mg/100g)	T0	55,34 ± 0,95	86,29 ± 0,23	59,27 ± 0,73	66,97±16,85 ^a	/	
	T30	25°C	46,33 ± 0,29	71,63 ± 0,87	48,13 ± 0,65	55,36±14,12 ^b	17,33
		35°C	44,42 ± 0,93	68,60 ± 0,27	46,91 ± 0,85	53,31±13,30 ^b	20,39
Flavonoïdes (mg/100g)	T0	2,84 ± 0,06	3,79± 0,08	2,88 ± 0,09	3,17± 0,54 ^a	/	
	T30	25°C	2,31 ± 0,13	3,33 ± 0,09	2,06 ± 0,09	2,57± 0,67 ^b	19,03
		35°C	1,79± 0,17	3,01± 0,08	1,86 ± 0,08	2,22± 0,69 ^b	29,97
Activité anti -DPPH (mg /100g)	T0	2,18 ± 0,03	2,84 ± 0,06	2,13 ± 0,03	2,38± 0,40 ^a	/	
	T30	25°C	0,81 ± 0,03	1,81 ± 0,05	1,06 ± 0,06	1,23± 0,52 ^b	48,53
		35°C	0,72 ± 0,07	1,55 ± 0,03	0,89 ± 0,03	1,05± 0,44 ^b	55,80
Pouvoir réducteur (mg/100g)	T0	12,73 ± 0,16	19,46 ± 0,91	13,67 ± 0,98	15,29± 3,64 ^a	/	
	T30	25°C	10,15 ± 0,01	14,75 ± 0,29	10,9 ± 0,19	11,93± 2,47 ^b	21,94
		35°C	9,50 ± 0,17	13,21 ± 0,26	9,80 ± 0,32	10,84± 2,06 ^b	29,11

Tableau VI: Corrélations entre les paramètres physico-chimiques de la confiture d'orange.

	AT	°brix	HMF	Glucides
°brix	0,89***	1,00		
HMF	0,96***	0,83***	1,00	
Glucides	- 0,22**	0,49***	- 0,53***	1,00
Acides aminés libres	- 0,73***	- 0,58***	- 0,83***	0,25**

(**)Corrélation hautement significative au seuil de la probabilité $p < 0,01$

(***) Corrélation très hautement significative au seuil de la probabilité $p < 0,001$

La matrice de corrélation représentée dans le tableau VII révèle l'existence des corrélations entre les antioxydants et les activités antioxydantes. Une corrélation très hautement significative est observée entre les teneurs en polyphénols totaux et les flavonoïdes ($r = 0,94$) ; Ces composés sont des antioxydants puissants avec des propriétés attribuées aux groupements hydroxyles des phénols, qui leur permettent d'agir comme agents réducteurs, donneurs d'hydrogène et piègeurs des radicaux libres. Les teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes des échantillons analysés sont modestement corrélées avec les teneurs en caroténoïdes et en acide ascorbique, les coefficients de corrélation sont respectivement $r = 0,32$; $0,38$ et $r = 0,49$; $0,57$.

Des corrélations très hautement significatives existent entre les teneurs en polyphénols totaux et l'activité antioxydante (anti-DPPH et le pouvoir réducteur) de la confiture d'orange. Les coefficients de corrélation (r) sont de $0,95$ et $0,81$ respectivement. Ceci indique la contribution des composés phénoliques à la capacité antioxydante de la confiture d'orange. Une corrélation hautement significative ($r = 0,74$) est constatée par Rababah *et al.* (2011) entre les teneurs en polyphénols et l'activité anti-radicalaire d'une confiture d'orange. Poiana *et al.* (2012) ont également enregistré une corrélation hautement significative entre les teneurs en composés phénoliques et le pouvoir réducteur d'une confiture de fraise.

Parallèlement aux composés phénoliques, les flavonoïdes semblent être impliqués dans le pouvoir réducteur et l'activité anti-radicalaire de la confiture étudiée. Les coefficients de corrélation sont respectivement $r = 0,91$ et $r = 0,84$ indiquant ainsi

la forte contribution des flavonoïdes à la capacité antioxydante de la confiture d'orange. Danijela *et al.* (2009) ont rapporté une corrélation très hautement significative ($r = 0,80$) entre les teneurs en flavonoïdes de la confiture de fraise et le pouvoir anti-radicalaire.

Des corrélations très hautement significatives sont enregistrées entre les teneurs en acide ascorbique et le pouvoir réducteur ainsi que l'activité antiradicalaire. Les coefficients de corrélation sont respectivement $r = 0,64$ et $r = 0,81$. Ceci confirme la forte contribution de l'acide ascorbique à l'activité anti-radicalaire de la confiture analysée. Poiana *et al.* (2012) ont rapporté une corrélation très hautement significative ($r = 0,99$) entre la teneur en acide ascorbique et le pouvoir réducteur de la confiture de fraise.

Dans la présente étude, la contribution des caroténoïdes à l'activité antioxydante est enregistrée; d'après les résultats, cette contribution est nettement inférieure à celle constatée avec l'acide ascorbique, les polyphénols et les flavonoïdes. Des corrélations positives très hautement significatives existent entre l'activité anti-radicalaire et le pouvoir réducteur ($r = 0,90$), indiquant ainsi la présence de molécules ayant des propriétés anti-radicalaires et réductrices.

Tableau VII : Corrélations entre les teneurs en antioxydants et l'activité antioxydante de la confiture d'orange.

	DPPH	Pouvoir réducteur	Polyphénols totaux	Flavonoïdes	Acide ascorbique
Pouvoir réducteur	0,90***	1,00			
Polyphénols totaux	0,81***	0,95***	1,00		
Flavonoïdes	0,84***	0,91***	0,94***	1,00	
Acide ascorbique	0,81***	0,64***	0,49***	0,57***	1,00
Caroténoïdes totaux	0,24**	0,28***	0,32***	0,38***	0,24**

(**)Corrélation hautement significative au seuil de la probabilité $p < 0,01$

(***) Corrélation très hautement significative au seuil de la probabilité $p < 0,001$

Conclusion

CONCLUSION

Le présent travail avait pour but la détermination de l'effet des conditions de conservation (température et durée) sur la composition et quelques propriétés antioxydantes de confitures d'oranges. L'évolution des paramètres physico-chimiques (acidité, degré brix, teneurs en glucides, HMF et en acides aminés libres), des teneurs en principaux antioxydants (acide ascorbique, caroténoïdes, polyphénols totaux et flavonoïdes) et de l'activité antioxydante (activité antiradicalaire et pouvoir réducteur) a été évaluée au cours du stockage à 25°C et 35°C pendant 30 jours.

Il ressort de l'analyse des résultats obtenus que la durée et la température de stockage affectent significativement les paramètres physico-chimiques de la confiture analysée; durant le stockage, une augmentation significative du degré brix et l'acidité titrable est enregistrée. Cependant, les teneurs en glucides et en acides aminés libres diminuent significativement tout au long de la période de conservation, notamment à 35°C.

Concernant l'évolution des teneurs en hydroxyméthyl furfural (HMF) de la confiture analysée, cette étude a révélé une augmentation considérable de l'HMF pendant la conservation, notamment à 35°C.

La présente étude montre également une influence significative des paramètres durée-température de conservation sur les teneurs en polyphénols totaux, flavonoïdes, acide ascorbique, et caroténoïdes et en conséquence, sur les activités antioxydantes de la confiture d'orange. Globalement, le comportement des différents composés bioactifs est similaire pour les deux températures. D'après l'analyse statistique des résultats, une diminution significative des teneurs en ces composés est observée tout au long de la conservation, ce qui engendre des diminutions de 59,5% de la teneur en acides aminés libres et 56% de l'activité antiradicalaire. La rétention des composés analysés est meilleure pour les échantillons conservés à 25°C.

Des corrélations très hautement significatives sont observées entre les teneurs en antioxydants (acide ascorbique, composés phénoliques et caroténoïdes) et l'activité antioxydante de la confiture d'orange.

Cette étude confirme l'intérêt de la consommation des confitures, qui représentent une source importante de glucides, d'acide ascorbique, de caroténoïdes, de polyphénols totaux, ainsi que des teneurs non négligeables en acides aminés libres.

Les résultats de la présente étude permettent de conclure que les conditions de stockages et les réactions initiées au cours de la conservation ont une influence significative sur la qualité nutritionnelle et le potentiel antioxydant de la confiture d'orange.

Dans le but de compléter cette étude, il serait intéressant :

- ❖ d'effectuer des analyses sensorielles ;
- ❖ d'évaluer la qualité microbiologique;
- ❖ d'étudier l'effet du type d'emballage sur les caractéristiques de la confiture au cours de la conservation.

Références bibliographiques

-A-

- Al-Mamry M., Al-Meerri A. & Al-Habori M. (2002). Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrition Research*. 22: 1041-1047.
- Alquezar B., Rodrigo M.J. & Zacarías L. (2008). Regulation of carotenoid biosynthesis during fruit maturation in the red-fleshed orange mutant Cara Cara. *Phytochemistry*. 69: 1997-2007.
- Amakura Y., Umino Y., Tsuji, S. & Tonogai Y. (2000). Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolic content in berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48 : 6292-6297
- Anese M. & Suman M. (2013). Mitigation strategies of furan and 5 hydroxymethylfurfural in food. *Food Research International*. 51: 257-264.
- Aslanova D., Bakkalbasi E. & Artik N. (2010). Effect of storage on 5 hydroxymethylfurfural (HMF) formation and color change in jams. *International Journal of Food Properties*.13: 904-912.
- Avasoo M. & Johansson L. (2011). Evaluation of thermal processing technologies for strawberry jam. *Thèse de Doctorat en Technologie Alimentaire, Nutrition et Ingénierie. Université du suède.*

-B-

- Belitz H.D., Grosch W. & Schieberle P. (2009). Fruits and Fruit Products. *Food Chemistry*. Edition. Springer. Pp 314-316.
- Benaiche J. (2001). Jus d'orange concentré: extraction et conservation. *Ed. Techniques Ingénieur*. Pp 1-15.
- Benavente-Garcia O. & Castillo J. (2008). Update on uses and properties of citrus flavonoids: new finding in anticancer, cardiovascular, and anti-inflammatory activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.56: 6185-6205.
- Bhat R., Kamaruddin N. S. B.C., Min-Tze L. & Karim A. A. (2011). Sonication improves kasturi lime (*Citrus microcarpa*) juice quality. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18: 1295-1300.
- Blasco R., Esteve M. J., Frígola A. & Rodrigo M. (2004). Ascorbic acid degradation kinetics in mushrooms in a high-temperature short-time process controlled by a thermoresistometer. *Food Science and Technology*. 37 : 171-175.

- Brat P. & Cuq B. (2007). Transformation et conservation des fruits. Perte de la structure initiale. *Ed. Techniques Ingénieur*. Pp 9.
- Bruce W.R., Archer M.C., Corpet D.E., Medline A., Minkin S., Stamp D., Yin Y. & Zhang X.M. (1993). Diet, aberrant crypt foci and colorectal cancer. *Mutation Research*. 290: 111-118.
- Buedo A. P., Elustondo M. P. & Urbicain M. J. (2001). Amino acid loss in peach juice concentrate during storage. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 1: 281-288.

-C-

- Chauhan O. P., Archana B. S., Singh A., Raju P. S. & Bawa A. S. (2013). Utilization of tender coconut pulp for jam making and its quality evaluation during storage. *Food Bioprocess Technology*. 6: 1444-1449.
- Cheftel, J. C., & Cheftel, H. (1977). Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. *Tec et Doc. Volume I. Lavoisier. Paris*. Pp 344–345.
- Chepda T., Perier C., Chamson A. & Frey J. (1999). Effets pro- et antioxydants de l'ascorbate. *Nutrition Clinique et Métabolisme*. 13: 115-20.
- Chira K., Such J. H., Saucier C. & Teissèdre L. (2008). Les polyphénols du raisin. *Phytothérapie*. 6: 78-82.
- Choi M. H., Kima G. H. & Lee H. S. (2002). Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage. *Food Research International*. 35: 753-759.
- CODEX STAN 296–2009 (2009). Codex standard for jam, jellies and marmalades.

-D-

- D'Archivio M., Filesi C., Benedetto R. D., Gargiulo R., Giovannini C. & Masella R. (2007). Polyphenols, dietary sources and bioavailability. *Annali Istituto Superiore di Sanita*. 43.4: 348-361.
- Da Silva Pinto M., & Lajolo F. M. & Genovese M. I. (2007). Bioactive compounds and antioxidant capacity of strawberry jams. *Plant Foods for Human Nutrition*. 62: 127-131.

- Dajanta K., Apichartsrangkoon A., Chukeatirote E. & Frazier R. A. (2011). Free-amino acid profiles of thua nao, a Thai fermented soybean. *Food Chemistry*. 125: 342-347.
- Dangles O. (2006). Propriétés chimiques des polyphénols. In: Polyphénols en agroalimentaire. Edition. *TEC& DOC. Lavoisier*. Pp 29-50.
- Daniel O., Meier M. S., Schlatter J. & Frischknecht P. (1999). Selected phenolic compounds in cultivated plants: ecologic functions, health implications, and modulation by pesticides. *Environmental Health Perspectives*.107:109-114.
- Danijela B., Branka L. & Verica D. (2009). Free Radical Scavenging Activity and Phenolic Content in Strawberry Fruit and Jam, *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 74.3: 155-159.
- De Moura S. C. S. R., Da Rocha Tavares P. E., Germer S. P. M. & Nisida A. L. A. C., Alves A. B. & Kanaan A. S. (2012). Degradation kinetics of anthocyanin of traditional and low-sugar blackberry jam. *Food Bioprocess Technology*. 5:2488-2496.
- Del Caro A., Piga A., Vacca V. & Agabbio M. (2004). Changes of flavonoids, vitamin C and antioxidant capacity in minimally processed citrus segments and juices during storage. *Food Chemistry*. 84.1: 99-105.
- Delgado-Andrade C., Rufian-Henares J.A. & Morales F.J. (2007). Lysine availability is diminished in commercial fiber-enriched breakfast cereals. *Food Chemistry*. 100: 725-731.
- Dias M. G., Camões M. F. G.F.C. & Oliveira L. (2009). Carotenoids in traditional Portuguese fruits and vegetables. *Food Chemistry*. 113: 808-815.
- Djeridane A., Yousfi M., Nadjemi B., Boutassouna D., Stocker P. & Vidal N. (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*. 97: 654-660.
- Dragovic-Uzelac V., Pospisil J., Levaj B. & Delonga K. (2005). The study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their purees by HPLC for the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Analytical, Nutritional and Clinical Methods. Food Chemistry*. 91: 373-383.

- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A. & Smith F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*. 28.3: 350-360.
- Durling L.J.K., Busk L. & Hellman B.E. (2009). Evaluation of the DNA damaging effect of the heat-induced food toxicant 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in various cell lines with different activities of sulfo-transferases. *Food and Chemical Toxicology*. 47: 880-884.
- Duru N., Karadeniz F., & Erge H. S. (2011). Changes in bioactive compounds, antioxidant activity and HMF formation in rosehip nectars during storage. *Food Bioprocess Technology*. 5: 2899–2907.
- Dutta D., Chaudhuri U. R. & Chakraborty R. (2005). Structure, health benefits, antioxidant property and processing and storage of carotenoids. *African Journal of Biotechnology*. 4. 13: 1510-1520.

E-F

- Esteve M. J., Frígola A., Rodrigo C. & Rodrigo D. (2005). Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices. *Food and Chemical Toxicology*. 43: 1413-1422.
- Ferreira I. M.P.L.V.O., Pestana N., Alves M. R., Mota F. J.M., Reu C., Cunha S. & Oliveira M. B. P.P. (2004). Quince jam quality: microbiological, physicochemical and sensory evaluation. *Food Control*. 15:291-295.
- Fugel R., Carle R. & Schieber A. (2005). Quality and authenticity control of fruit purées, fruit preparations and jams-a review. *Trends in Food Science and Technology*. 16: 433-441.

-G-

- Gama J.J.T. & Sylos C.M. (2005). Major carotenoid composition of Brazilian Valencia orange juice: Identification and quantification by HPLC. *Food Research International*. 38: 899-903.
- García-Martínez E., Ruiz-Díaz G., Martínez-Monzo J., Camacho M.M., Martínez-Navarrete N. & Chiralt A. (2002). Jam manufacture with osmodehydrated fruit. *Food Research International*. 35: 301-306.

- García-Viguera C., Zafrilla P., Romero F., Abellán P., Artés F. & Tomás-Barberán F.A. (1999). Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *Journal of Food Science*. 64: 2.243-247.
- Gardner P. T., White T. A. C., McPhail D. B. & Duthie G. G. (2000). The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. *Food Chemistry*. 68: 471-474.
- Ghedira K. (2005). Les flavonoides: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. *Phytothérapie*. 4:162-169.

-H-

- Haleng J., Pincemail J., Defraigne J. O., Charlier C. & Chapelle J. P. (2007). Le stress oxydant. *Revue Medicale de Liège*. 62: 628-638.
- Havsteen B. H. (2002). The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacology & Therapeutics*. 96: 67-202.
- Hennebelle T., Sahpaz S., & Bailleul F. (2004). Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. *Phytothérapie*. 1: 3-6.
- Hidlago M., Sanchez S.M. & Pascual T. (2009). Flavonoid- flavonoide interaction and its effect on their antioxidant activity. *Food chemistry*.121: 691-696.
- Husoy T., Haugen M., Murkovic M., Jöbstl D., Stolen L.H., Bjellaas T., Ronningborg C., Glatt H. & Alexander J. (2008). Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology*. 46: 3697-3702.
- Hussain I. & Shakir I. (2010). Chemical and organoleptic characteristics of jam prepared from indigenous varieties of apricot and apple. *World Journal of Dairy and Food Science*.5.1:73-78.

I-J

- Igual M. Garcia-Martinez E., Camacho M.M. & Martinez-Navarrete N. (2013). Jam processing and storage effect on β -carotene and flavonoids content in grapefruit. *Journal of Functional Foods*. 5: 736-744.

- Inam A.K.M.S., Hossain M.M., Siddiqui A.A. & Easdani M. (2012). Studies on the development of mixed fruit marmalade. *Journal Environment Science and Natural Ressources*. 5.2:315-322.
- Ioannou I., Hafsa I., Hamdi S., Charbonnel C. & Ghoul M. (2012). Review of the effects of food processing and formulation on flavonol and anthocyanin behavior. *Journal of Food Engineering*. 111: 208–217.
- Jacob R., Hasegawa S. & Manners G. (2000). The potential of Citrus Limonoids as Anticancer Agents. *Perishables Handling Quarterly Issue*. 102p.
- Janzowski C., Glaab V., Samimi E., Schlatter J. & Eisenbrand G. (2000). 5-Hydroxymethylfurfural: assessment of mutagenicity, DNA-damaging potential and reactivity towards cellular glutathione. *Food and Chemical Toxicology*. 38: 801-809.
- Jawaheer B., Goburdhun D. & Ruggoo A. (2003). Effect of Processing and Storage of Guava into Jam and Juice on the Ascorbic Acid Content. *Plant Foods for Human Nutrition*. 58: 1-12.

-K-

- Kalt W., McDonald J. E. & Donner H. (2000). Anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity of processed lowbush blue-berry products. *Journal of Food Science*. 65:390-393.
- Kiokias S. & Gordod H.M. (2004). Antioxidant properties of carotenoids in vitro and in vivo. *Food Reviews International*. 20. 2: 99-121.
- Koca N., Burdurlu H. S. & Karadenüz F. (2003). Kinetics of nonenzymatic browning reaction in citrus juice concentrates during storage. *Turkey Journal of Agriculture For*. 27: 353-360.
- Kùçùk M., Kolayli S., Karaoglu S., Ulusoy E., Baltaci C. & Candan F. (2007). Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry*. 100: 526-534.

-L-

- Latrasse A. (1986). Les petits fruits et leur valorisation industrielle. Pp 66-69.

- Lee J., Koo N. & Min D.B. (2004). Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Pp 21-32.
- Lee C.Y., Shallenberger R. S. & Vittum M. T. (1970). Free sugars in fruits and vegetables. *Food Science and Technology*.1: 1-12.
- Li C. C. & Lin E. S. (2010). Antiradical capacity and reducing power of different extraction method of Areca catechu seed. *African Journal of Biotechnology*. 9:46. 7831-7836.
- Lindley M.G. (1998). The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables. *Trends in Food Science and Technology*.9: 336-340.
- Liu Q., Suzuki k., Nakaji S. & Sugawara K. (2000). Antioxidant activities of natural 9- cis and synthetic all-trans β -carotene assessed by human neutrophil chemiluminescence. *Nutrition Research*. 20: 5-14.
- Liu S., Manson J. E., Lee I., Cole S. R., Hennekens C. H., Willett W. C. & Buring J. E. (2000). Fruit and vegetable intake and risk of cardiovascular disease: the Women's Health Study. *American Journal of Clinical Nutrition*.72: 922-8.

-M-

- Manthey F. A. & Xu Y. (2010). Glycobiology of Foods: Food Carbohydrates- Occurrence, Production, Food Uses, and Healthful Properties In: «Advances in food biochemistry». Edition. *Taylor & Francis Group. London*. Pp 24-45.
- Martin M.A., Siles J.A., Chica A.F. & Martín A. (2010). Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource Technology*. 101: 8993-8999.
- Martin S. & Andriantsitohaina R. (2002). Mécanismes de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium. *Annales de Cardiologie et d'Angéiologie*. 51: 304–315.
- Mau J. L., Tsai S. Y., Tseng Y. H., & Huang S. J. (2005). Antioxidant properties of methanolic extracts from *Ganoderma tsugae*. *Food Chemistry*. 93: 641-649.
- Mazur S. P., Nes A., Wold A.B., Remberg S. F., Martinsen B. K. & Aaby K. (2014). Effects of ripeness and cultivar on chemical composition of strawberry

(*Fragaria xananassa* Duch.) fruits and their suitability for jam production as a stable product at different storage temperatures. *Food Chemistry*. 146: 412-422.

- Melendez-Martinez A. J., Vicario I. M. & Heredia F. J. (2007). Review: Analysis of carotenoids in orange juice. *Journal of Food Composition and Analysis*. 20: 638–649.
- Menvielle-Bourg F. J. (2005). La superoxyde dismutase, puissant antioxydant naturel, désormais disponible par voie orale. *Phytothérapie*. Pp118-121.
- Morelli L. L. L. & Prado M. A. (2012). Extraction optimization for antioxidant phenolic compounds in red grape jam using ultrasound with a response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19: 1144-1149.
- Moure A., Cruz J. M., Franco D., Dominguez J. M., Sineiro J., Dominguez H. & Parajo J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*. 72: 2. 145-171.
- Moyles A.W., Stranchan C.C. & Atkinson F.E. (1962). Making jam commercially. Information division. *Canada Department of Agriculture. Cat. A*. Pp 73-1144.
- Muhammad A., Durrani Y., Zeb A., Ayub M. & Ullah J. (2008). Development of diet jam from apple grown in swat (NWFP). *Sarhad Journal of Agricultural*. 24. 3:461-467.
- Multon J. (1992). Les fonctions des sucres et leurs produits de substitution. In: «Le sucre, les sucres, les édulcorants et les glucides de charge dans les I.A.A.». Edition. *Lavoisier*. 7p.

N-O

- Nawaz H., Shi J., Mittal G.S. & Kakuda Y. (2006). Extraction of polyphenols from grape seeds and concentration by ultra filtration. *Separation and Purification Technology*.48: 176-181.
- Nicoli M., Anese M. & Parpinel M. (1999). Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science and Technology*. 10. 94-100.

- Odriozola-Serrano I., Garde-Cerdan T., Soliva-Fortuny R. & Martín-Belloso O. (2013). Differences in free amino acid profile of non-thermally treated tomato and strawberry juices. *Journal of Food Composition and Analysis*. 32: 51–58.
- Odriozola-Serrano I., Soliva-Fortuny R., Hernández-Jover T. & Martín-Belloso O. (2009). Carotenoid and phenolic profile of tomato juices processed by high intensity pulsed electric fields compared with conventional thermal treatments. *Food Chemistry*. 112: 258-266.
- Ojeil A., El-Darra N., El-Hajj Y., Mouncef P. B., Rizk T. J. & Maroun R. G. (2010). Identification et caractérisation des composés phénoliques extraits du raisin *chateau ksara*. *Lebanese Science Journal*. 11. 2:118-131.
- Oszmianski J., Wolniak M., Wojdylo A. & Wawer I. (2008). Influence of apple purée preparation and storage on polyphenol contents and antioxidant activity. *Food Chemistry*. 107: 1473-1484
- Ozdogan F. & Yilmaz E. (2008). Production and evaluation of tomato jam products. *Akademik Gida*. 6: 11–17.

-P-

- Patras A., Brunton N. P., Tiwari B. K. & Butler F. (2011). Stability and degradation kinetics of bioactive compounds and colour in strawberry jam during storage. *Food Bioprocess Technology*. 4: 1245-1252.
- Pavlova V., Karakashova L., Stamatovska V., Delchev N., Necinova L. *et al.* (2013). Storage impact on the quality of raspberry and peach jams. *Journal of Hygienic Engineering and Design*. 664: 25-27.
- Pereira D. V., Valentão P., Pereira J. A. & Andrade P. B. (2009). Phenolics: From Chemistry to Biology. *Molecules*. 14: 2202-2211.
- Peterson J. J., Dwyera J. T., Beecher G. R., Bhagwat S. A., Gebhardt S. E., Haytowitz D. B. & Holdenc J. M. (2006). Flavanones in oranges, tangerines (mandarins), tangors, and tangelos: a compilation and review of the data from the analytical literature. *Journal of Food Composition and Analysis*. 19: S66-S73.
- Picinelli Lobo A. P., Garcia Y. D., Sánchez J. M., Madrera R. R. & Valles B. S. (2009). Phenolic and antioxidant composition of cider. *Journal of Food Composition and Analysis*. 22: 644-648.

- Pincemail J., Defraigne J., Meurisse M. & Limet R. (1998). Anti-oxydants et prévention des maladies cardiovasculaires. 3ème partie: caroténoïdes et vitamine A. *Alimentation et Diététique*.
- Plaza L., Sánchez-Moreno C., De Ancos B., Elez-Martínez P., Martín-Belloso O. & Cano M. P. (2011). Carotenoid and flavanone content during refrigerated storage of orange juice processed by high-pressure, pulsed electric fields and low pasteurization. *Food Science and Technology*. 44: 834-839.
- Plessi M., Bertelli D. & Albasini A. (2007). Distribution of metals and phenolic compounds as a criterion to evaluate variety of berries and related jams. *Food chemistry*. 100: 419-427.
- Poiana M.A., Alexa E. & Mateescu C. (2012). Tracking antioxidant properties and color changes in low-sugar bilberry jam as effect of processing, storage and pectin concentration. *Chemistry Central Journal*. 6.4: 2-11.
- Poina M.A., Moigradeam D., Dogaru D., Mateescu C., Raba D. & Gerge I. (2011). Processing and storage impact on the antioxydant properties and color of some low sugar fruit jams. *Romanian Biotechnological Letters*. 16.5:6504-6512.

-R-

- Rababah T. M., Al-Mahasneh M. A., Kilani I., Yang W., Alhamad M. N., Ereifej K. *et al.* (2011). Effect of jam processing and storage on total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 91: 1096-1102.
- Rada-Mendoza M., Olano A. & Villamiel M. (2002). Determination of hydroxymethyl-furfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. *Food Chemistry*. 79: 513–516.
- Rada-Mendoza M., Sanz M.L., Olano A. & Villamiel M. (2004). Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. *Food Chemistry*. 85:605–609.
- Ribeiro S.M.R., Barbosa L.C.A., Queiroz J.H., Knodler M. & Schieber A. (2008). Phenolic compounds and antioxidant capacity of Brazilian mango (*Mangifera indica L.*) varieties. *Food Chemistry*. 110: 620-626.

- Ribéreau-Gayon P. (1968). Propriétés chimiques des phénols. Applications aux produits naturels. In : « Les composés phénoliques des végétaux ». Edition. *Dunod*. Pp 28-57.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Bolwell P.G., Bramley P.M. & Pridham J.B. (1995). The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Radical Research*. 22: 375-383.
- Rickman J.C., Bruhn C.M. & Barrett D.M. (2007). Review Nutritional comparison of fresh, frozen, and canned fruits and vegetables II. Vitamin A and carotenoids, vitamin E, minerals and fiber. *Journal of the Science and Food Agriculture*.
- Robards K., Prenzler P. D., Tucker G., Swatsitang P., & Glover W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*. 66: 401-436.
- Rodriguez-Amaya B. D. (2001). A guide to carotenoid analysis in foods. *International Life Sciences Institute Press*. Pp1-71.
- Roig M. G., Bello J. F., Rivera Z. S. & Kennedy J. F. (1999). Studies on the occurrence of non-enzymatic browning during storage of citrus juice. *Food Research International*. 32: 609-619.
- Rufian-Henares J. A., Andrade C. D., F-C. J. & Morales F-C. J. (2009). Non-enzymatic browning: The case of the Maillard reaction in: «Assessing the generation and bioactivity of neo formed Compounds in thermally Treated foods». Edition. *Atrio, S.L.Canada*. Pp 9-20.

-S-

- Sanchez-Moreno C., Plaza L., Ancos B. D. & Cano M. P. (2003). Vitamin C, Provitamin A Carotenoids, and Other Carotenoids in High-Pressurized Orange Juice during Refrigerated Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51: 647-653.
- Schieber A. & Carle R. (2005). Occurrence of carotenoid cis-isomers in food: Technological, analytical, and nutritional implications. *Trends in Food Science and Technology*. 16: 416-422.
- Sekli-Belaidi F. (2011). Fonctionnalisation de Surfaces d'électrodes par un Film de Poly (3,4-Ethylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de Microcapteur

Spécifique des acides Ascorbique et Urique: Application a l'étude des Propriétés Antioxydantes du Sérum Sanguin. *Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse*.

- Serra-Cayuella A., Aguilera-Curiel M.A., Riu-Aumatell M., Buxaderas S. & López-Tamames E. (2013). Browning during biological aging and commercial storage of Cava sparkling wine and the use of 5-HMF as a quality marker. *Food Research International*. 53: 226-231.
- Severin I., Dumont C., Jondeau-Cabaton A., Graillot V. & Chagnon M-C. (2010). Genotoxic activities of the food contaminant 5-hydroxymethylfurfural using different in vitro bioassays. *Toxicology Letters*. 192: 189-194.
- Shahidi F. & Naczk M. (2004). Phenolics in Food and Nutraceuticals. *CRC Press: Boca Raton FL*. 565 p.
- Shakir I., Durrani Y., Hussainm I., Qazi I. M. & Zeb A. (2007). Physicochemical Analysis of Apple and Pear Mixed Fruit Jam Prepared from Varieties Grown in Azad Jammu and Kashir. *Internet Journal of Food Safety*. 9: 22-24.
- Shinoda Y., Komura H., Homma S. & Murata M. (2005). Browning of model orange juice solution: factors affecting the formation of decomposition products. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 69.11: 2129-2137.
- Silva B. M., Andrade P. B., Martins R. C., Seabra R. M. & Ferreira M. A. (2006). Principal component analysis as tool of characterization of quince (*Cydonia oblonga Miller*) jam. *Food Chemistry*. 94: 504-512.
- Sophie A. & Sabulard. (2012). Confiture inratable : des recettes gourmandes vraiment faciles. Edition *Leduc.s*. 11p.
- Souci S. W., Fachmann W. & Kraut H. (1994). Fruits. In: « La composition des aliments ». 5ème édition. Ed. *CRC Press*. Pp 801-980.
- Suarez-Jacobo A., Saldo J., Rüfer C. E., Guamis B., Roig-Sagués A. X. & Gervilla R. (2012). Aseptically packaged UHPH-treated apple juice: Safety and quality parameters during storage. *Journal of Food Engineering*. 109: 291–300.
- Suutarinen J., Honkapää K., Heiniö R.-L., Autio A., Mustranta S., Karppinen S., *et al.* (2002). Effects of calcium chloride-based prefreezing treatments on the quality factors of strawberry jams. *Journal of Food Science*. 67.2: 884 -893.

-T-

- Tabart J., Kevers C., Pincemail J., Defraigne J.O. & Dommes J. (2010). Evaluation of spectrophotometric methods for antioxidant compound measurement in relation to total antioxidant capacity in beverages. *Food Chemistry*. 120: 607-614.
- Teuscher E., Anton R., & Lobstein A. (2005). Plantes aromatiques: épices, aromates, condiments et leurs huiles essentielles. Edition. *Tec & Doc. Lavoisier. France*. Pp79.
- Tezcan F., Gultekin-Ozguven M., Diken T., Ozcelik B. & Erim F. B. (2009). Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices. *Food Chemistry*. 115: 873–877.
- Tilly G. (2010). Pectines. *Ed. Techniques Ingénieur*. Pp 2-10.
- Touati N., Tarazona-Diaz M.F., Aguayo E. & Louaileche H. (2014). Effect of storage time and temperature on the physicochemical and sensory characteristics of commercial apricot jam. *Food Chemistry*.145:23-27.
- Tripoli E., La Gardia M., Giammanco S., Di Majo D. & Giammanco M. (2007). Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional proprieties. *Food Chemistry*.104: 466-479.
- Tsao R., Khanizadeh, S. & Dale, A. (2006). Designer fruits and vegetables with enriched phytochemicals for human health. *Canadian journal of plant science*. 86.3: 773-786.

U-V

- Ulbricht R. J., Northup S. J. & Thomas J. A. 1984. A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Fundamental and Applied Toxicology*. 4: 843-853.
- Valko M., Izakovic M., Mazur M., Rhodes J.C. & Telser J. (2004). Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. *Molecular and Cellular Biochemistry*. 266: 37-56.
- Vidhya R. & Narain A. (2010). Formulation and evaluation of preserved products utilizing under exploited fruit, wood apple (*Limonia acidissima*). *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences*. 10: 112-118.

- Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Moya M.L., Troncoso A.M. & Garcia-Parrilla M.C. (2007). Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*.71: 230-235.

-W-

- Wang H. Y., Ni Y. Y., Wang H. Y., Wu J. H., Liao X. J., Chen F. & Wang Z. F. (2007). Kinetics of amino acid loss in carrot juice concentrate during storage. *LWT*. 40: 785–792.
- Wang Y.C., Chuang Y.C. & Ku Y.H. (2006). Quantitation of bioactive compounds in Citrus fruits cultivated in Taiwan. *Food Chemistry*. 102: 1163-1171.
- White J. (1979). Spectrophotometric method for hydroxymethyl furfural in honey. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 62: 509-514.
- Willcox J. K., Catignani G. L. & Lazarus S. (2003). Tomatoes and cardiovascular health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 43:1-18.
- Wojdylo A., Oszmiański J. & Bober I. (2008). The effect of addition of chokeberry, flowering quince fruits and rhubarb juice to strawberry jams on their polyphenol content, antioxidant activity and colour. *Eurasian Food Research Technology*. 227: 1043-1051.

Y-Z

- Yanishlieva-Maslarova N. V., Pokorny J., Yanishlieva N. & Gordon M. (2001). Inhibiting oxidation. In: « Antioxidants in food: Practical applications ». Ed. *CRC Press*. Pp. 22-57.
- Yemm E.W., & Cocking E. C. (1955). The determination of amino acid with ninhydrin. *Analyst*. 80: 209-214.
- Zafrilla P., Ferreres F. & Tomas-Barberan F. A. (2001). Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (*Rubus idaeus*) Jams. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.49: 3651-3655
- Zhu D., Ji B., Eum H. L. & Zude M. (2009). Evaluation of the non-enzymatic browning in thermally processed apple juice by front-face fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*. 113: 272-279.

Annexes

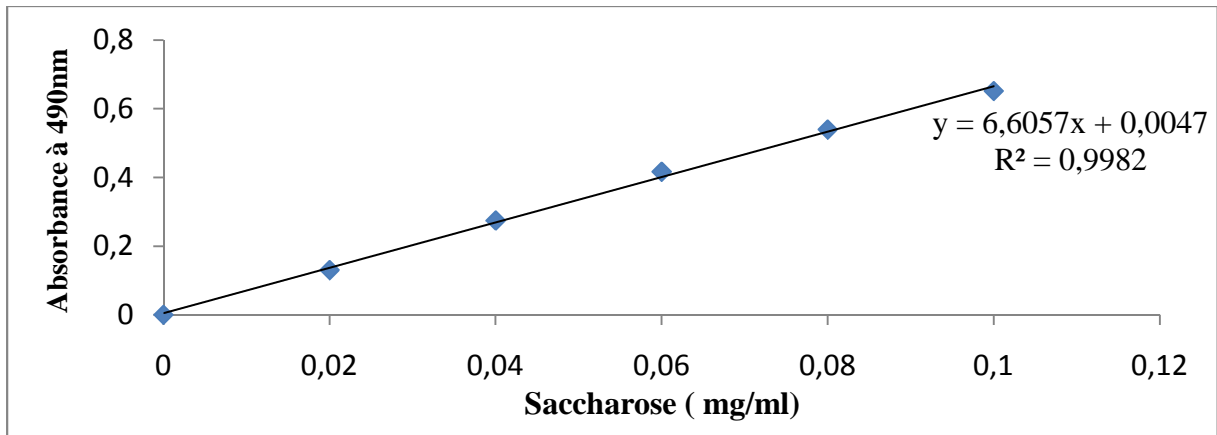


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de glucides totaux.

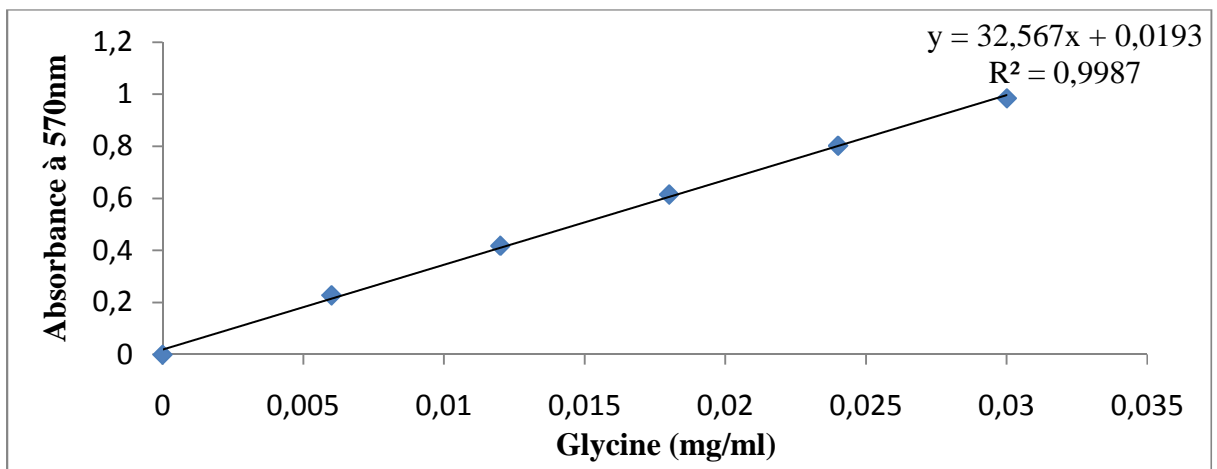


Figure 2 : Courbe d'étalonnage des acides aminés libres.

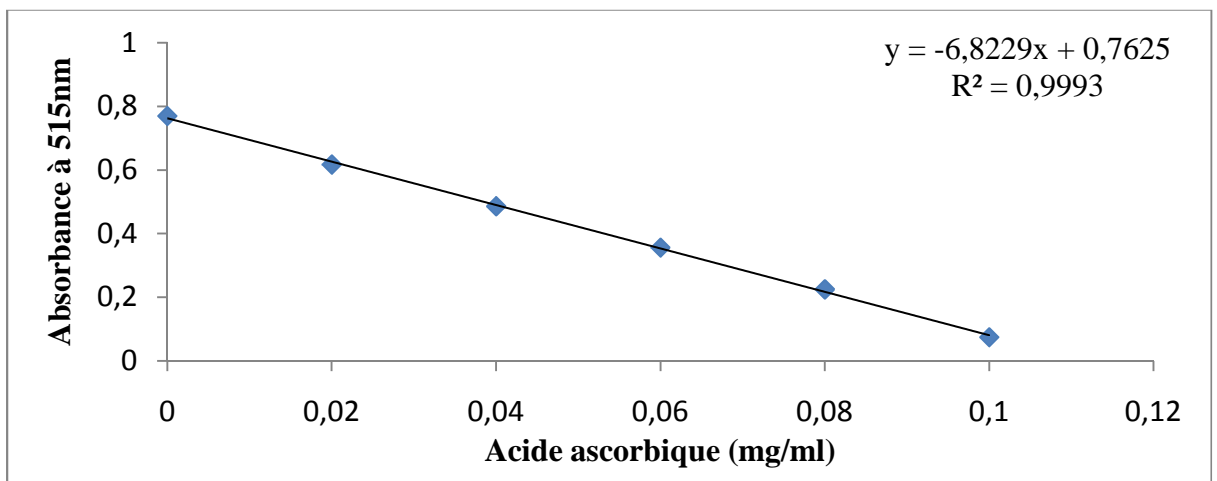


Figure 3: Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique.

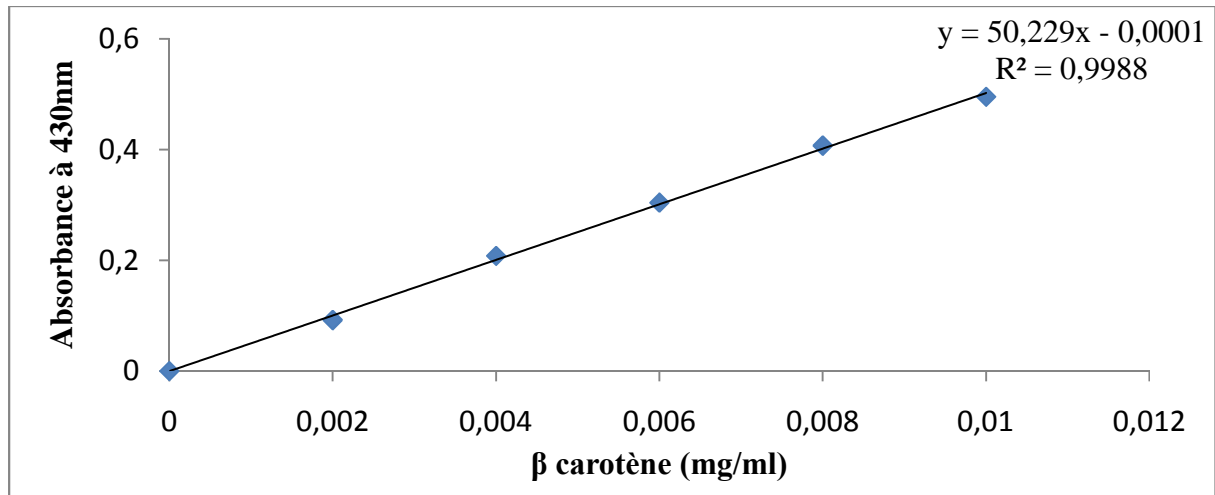


Figure 4: Courbe d'étalonnage des caroténoïdes.

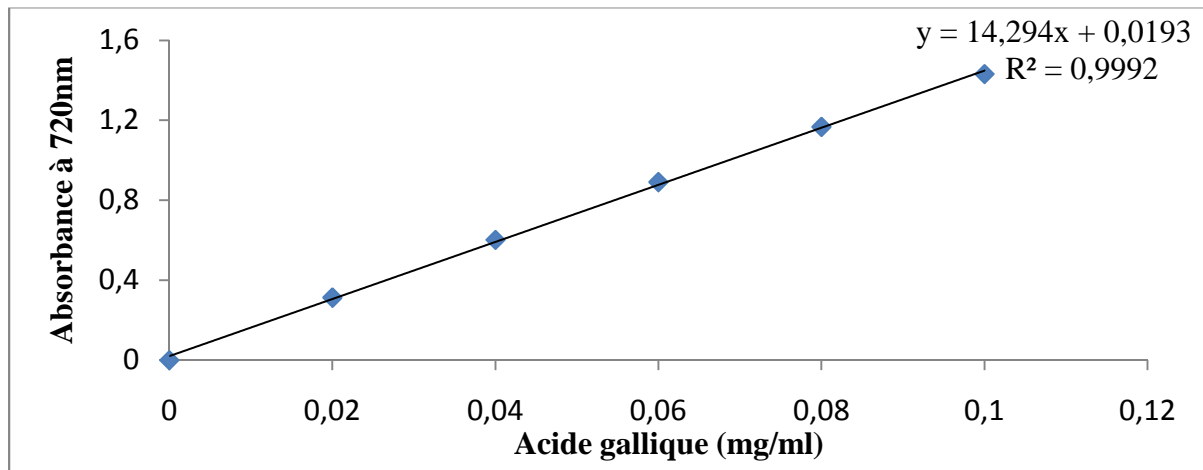


Figure 5: Courbe d'étalonnage de polyphénols totaux.

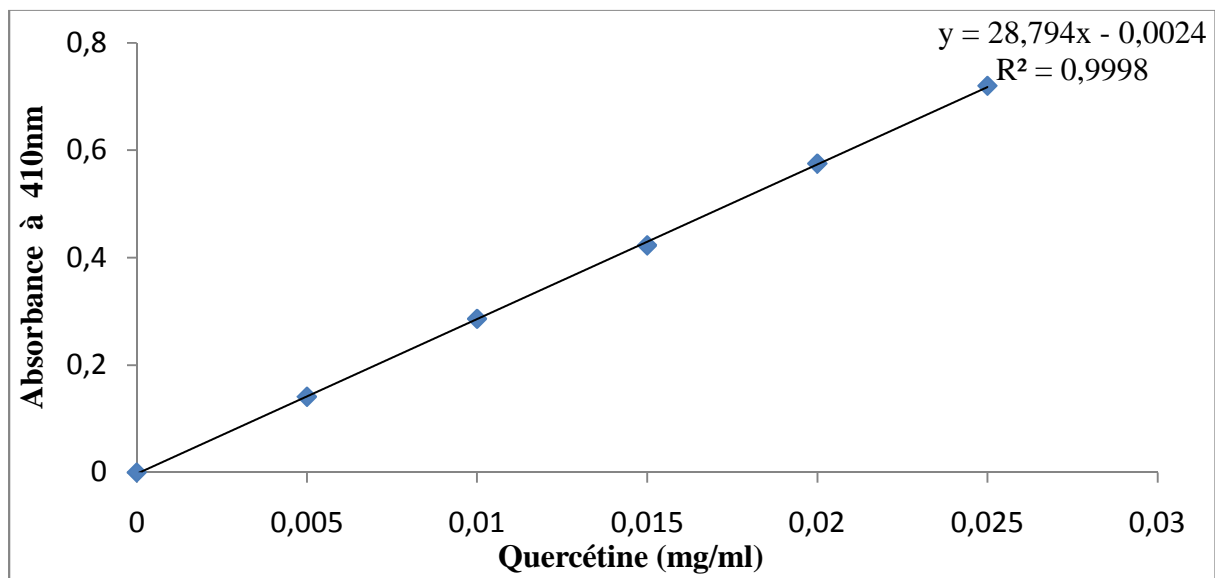


Figure 6: Courbe d'étalonnage des flavonoïdes.

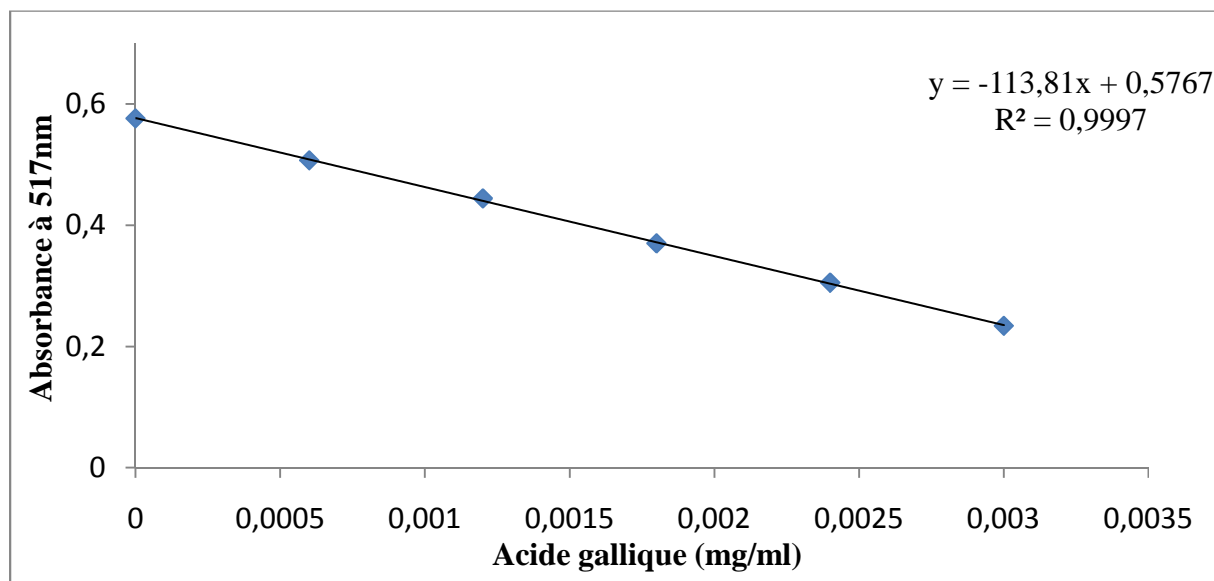


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de l'activité anti radicalaire.

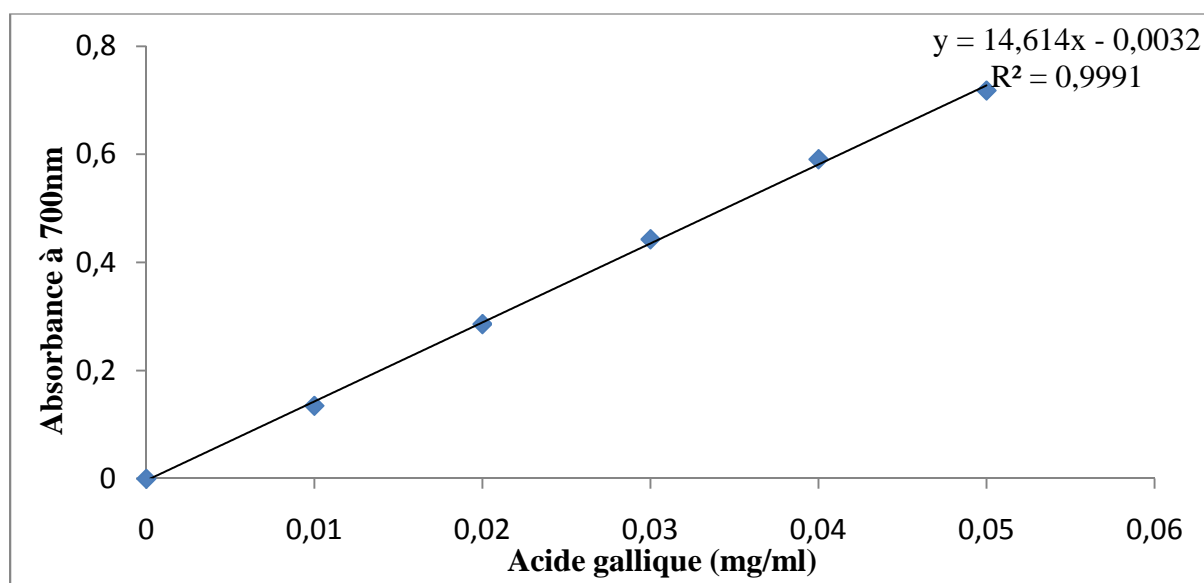


Figure 8: Courbe d'étalonnage du pouvoir réducteur.

RESUMÉ

Les fruits et leurs dérivés dont les confitures sont des produits connus pour leur excellent apport énergétique et leurs effets bénéfiques pour la santé. La présente étude a pour but d'évaluer l'effet des conditions de conservation (temps et température) sur les caractéristiques physico-chimiques, les principaux antioxydants et l'activité antioxydante des confitures d'oranges. Les analyses ont été effectuées après stockage pendant 3, 6, 9, 12, 15 et 30 jours à 25°C et 35°C. Les diminutions des paramètres analysés pour les échantillons conservés à 25 et 35 °C étaient respectivement: 17,3 et 20,4% pour les teneurs en polyphénols totaux; 19 et 30% pour les teneurs en flavonoïdes; 23,5 et 29% pour les teneurs en acide ascorbique; 48,5 et 55,8% pour l'activité anti-radical DPPH; 22 et 29% pour le pouvoir réducteur; 50 et 59,5% pour les teneurs en acide aminée libres; 12,5 et 15% pour les teneurs en glucides. Une augmentation progressive et significative ($p < 0,05$) de la teneur en hydroxyméthyl furfural est observée pour les échantillons conservés à 25°C ainsi qu'à 35°C. Les résultats de la présente étude confirment que la température et la durée de stockage affectent significativement les teneurs en substances bioactives et l'activité antioxydante des confitures d'oranges.

Mots-clés: confiture d'orange, caractéristiques physico-chimiques, substances bioactives, activité antioxydante, conservation.

ABSTRACT

The fruits and derivatives whose jams are products known for their excellent energy intake and their beneficial health effects. This study aims to evaluate the effect of storage conditions (time and temperature) on the physico-chemical characteristics, major antioxidants, and antioxidant activity of oranges jams. The analyzes were carried out after storage for 3, 6, 9, 12, 15 and 30 days at 25°C and 35°C. The decreases in parameters analyzed for samples stored at 25 and 35 °C were respectively: 17,3 and 20,4% for total polyphenols content; 19 and 30% for flavonoids content; 23,5 and 29% for ascorbic acid content; 48,5 and 55,8% for DPPH antiradical activity; 22 and 29% for the reducing power; 50 and 59,5% for the free amino acids content; 12,5 and 15% for the carbohydrates content. A gradual and significant increase ($p < 0.05$) in the content of hydroxymethyl furfural is observed for samples stored at 25 °C and a 35 °C. The results of this study confirm that the temperature and storage time significantly affect the levels of bioactive compounds and antioxidant activity of oranges jams.

Keywords: orange jam, physico-chemical characteristics, bioactive substances, antioxidant activity, storage.

المخلص

الفواكه ومشتقاتها منها المربيات هي منتجات معروفة بإمداداتها الطاقوية الممتازة وأثارها المفيدة لصحة. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم تأثير ظروف التخزين (الوقت ودرجة الحرارة) على الخصائص الفيزيائية والكيميائية، مضادات الأكسدة الرئيسية و نشاط مضادات الأكسدة لمربي البرتقال. أجريت التحاليل بعد التخزين لمدة 3، 6، 9، 12، 15 و 30 يوماً عند 25 و 35 درجة مئوية. انخفاض قيم المعلمات في العينات المخزنة في 25 و 35 درجة مئوية كانت على التوالي 17.3 و 20.4% بالنسبة لإجمالي محتوى البوليفينول؛ 19 و 30% بالنسبة لمحتوى الفلافونويد؛ 23.5 و 29% لمحتوى حمض الاسكوربيك؛ 48.5 و 55.8% للنشاط الكسح جذري ل DPPH؛ 22 و 29% بالنسبة لقوة الإرجاع؛ 50 و 59% لمحتوى الأحماض الأمينية الحرة؛ 12.5 و 15% لمحتوى الكربوهيدرات. يلاحظ وجود زيادة تدريجية ومعنوية ($P < 0.05$) في محتوى الهيدروكسي مثيلفورفورال للعينات المخزنة في 25 و 35 درجة مئوية. نتائج هذه الدراسة تؤكد أن درجة الحرارة ووقت التخزين تؤثران تأثيراً كبيراً على المواد النشطة بيولوجياً، والنشاط المضادة للأكسدة لمربي البرتقال.

الكلمات المفتاحية: مربى البرتقال، الخصائص الفيزيائية والكيميائية، مواد النشطة بيولوجياً، النشاط المضاد للأكسدة، التخزين.

